

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

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

JAHRGANG 1852.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1852.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

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

SIEBEN UND FUNFZIGSTER BAND.

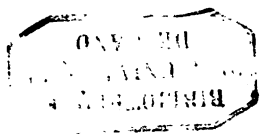
UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BRÜCKNER, EINBRODT, FRESENIUS, HERMANN, KAEPPPEL,
LANDOLT, LÖWIG, MICHAELIS, MÜLLER, OSANN, REMY,
RÜCKER, v. SECKENDORFF, SPIRGATIS, ULEX,
VENTZKE, WAGNER.

LEIPZIG 1852.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.



I n h a l t

des sieben und funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

	Seite
I. Ueber einige eigenthümliche, wachshaltige Braunkohlen. Von Ludwig Brückner	1
II. Ueber einige Bestandtheile des <i>Protococcus vulgaris</i> . Von A. Lamy	21
III. Ueber die Umwandlung der Salicylsäure in einfach gechlorte Benzoessäure. Von L. Chiozza	28
IV. Ueber die Zusammensetzung des Walthraths	30
V. Ueber die flüssige socotrinische Aloe. Von Jonathan Pereira	36
VI. Ueber die antimonsauren Salze	39
VII. Ueber die chemische Zusammensetzung des Chondrodits, Humits und Olivins und die Isomorphie der beiden letzteren. Von Rammelsberg	40
VIII. Ueber neue arsenigsaure Salze. Von Girard	46
IX. Ueber den Schwefel, seine scheinbare Auflösung und über den zähen Schwefel	49
X. Notizen.	
1. Berichtigung einiger Fehler in den von Berzelius berechneten Atomgewichtszahlen	58
2. Ueber eine besondere Art von Pseudomorphosen (Paramorphosen)	60

	Seite
3. Ueber die qualitative Bestimmung des Zinns, Antimons und Arseniks	63
4. Hüttenerzeugnisse als Stützpunkte geologischer Hypothesen	64
Literatur	—

Zweites Heft.

XI. Chemische Untersuchung einiger der wichtigsten Nassauischen Thone. Von Prof. Dr. R. Fresenius	65
XII. Untersuchungen über das Kobalt. Von E. Fremy	81
XIII. Ueber die durch Wasser zersetzbaren Sulfüre. Von E. Fremy	106
XIV. Ueber mehrere neue schwefligsaure Salze des Quecksilberoxyds und Kupferoxyduls. Von Péan de Saint-Gilles	109
XV. Untersuchungen über die Zusammensetzung der im Wasser löslichen Stoffe fruchtbarer Bodenarten. Von F. Verdeil und E. Risler	112
XVI. Ueber die Zusammensetzung und die Krystallform der Carbonate des Ammoniak. Von Sainte-Claire Deville	117
XVII. Ueber die Bereitung von reinem Kalihydrat und kohlen-saurem Kali so wie von Natronhydrat und kohlen-saurem Natron. Von H. Wurtz	119
XVIII. Notizen.	
1. Ausziehung des Kupfers mittelst Ammoniak. Von Germain Barruel	122
2. Ueber ein Hydrosilicat des Natrons, als Bindemittel einer Breccie, im Sande von Sablonville aufgefunden. Von L. Krafft und B. Delahaye	123
3. Ueber den Vanadgehalt verschiedener württembergischer Bohnerze. Von Dr. A. Müller in Chemnitz	124
4. Ueber das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsäuren Salzen	126
5. Untersuchungen über die Gallussäuregährung. Von Robiquet	127
6. Gefärbte Seiden-Cocons	128
Literatur	—

Drittes Heft.

Seite

XIX.	Untersuchungen über das Stibmethylum und seine Verbindungen. Von Hs. Landolt	129
XX.	Ueber das Stannäthyl. Von A. Cahours und A. Riche	149
XXI.	Ueber die Gutta-Percha. Von Payen	152
XXII.	Beiträge zur Kenntniss der Hefe. Von Dr. Alexander Müller in Chemnitz	162
XXIII.	Ueber die Gerbsäuren und Glucosamide. Von Aug. Laurent	169
XXIV.	Ueber die Einwirkung des ätherischen Senföls auf die organischen Basen. Von N. Zinin	173
XXV.	Ueber die sauerstoffhaltigen Radicale. Von L. Chiozza	178
XXVI.	Zur qualitativen Bestimmung von Ammoniak. Von P. Einbrodt	180
XXVII.	Dass Ammoniak kein Bestandtheil des Runkelrübensaftes sei, bestätigt von Michaëlis	182
XXVIII.	Beitrag zur Analyse der Legirungen von Kupfer und Zink. Von H. Spirgatis	184
XXIX.	Notizen.	
	1. Künstliche Fruchtesenzen	188
	2. Mittel zur Erkennung der Reinheit des Bittermandelöls. Von Redwood	190
	3. Trimethylamin in der Heringslake	191
	4. Ueber ein Mittel, den von geschmolzenem Silber aus der Luft absorbirten Sauerstoff rein zu erhalten	192
	Literatur	—

Viertes Heft.

XXX.	Untersuchungen über die Zusammensetzung der Pyroxene. Von R. Hermann	193
XXXI.	Ueber die Zusammensetzung der bei der Porzellanfabrikation in China angewendeten Substanzen. Von Ebelmen und Salvétat	212

	Seite
XXXII. Ueber die Zusammensetzung des Wootz oder indischen Stahls. Von T. H. Henry	236
XXXIII. Einige Versuche über die chemische Wirkung des Lichts. Von J. W. Slater	239
XXXIV. Ueber die Incrustationen von Dampfkesseln, welche durch Meerwasser gespeist werden. Von Cousté	242
XXXV. Ueber die incrustirenden Wässer von Selles-la-Source. Von Ch. Blondeau	244
XXXVI. Ueber die Gegenwart von Fluor in den Stengeln der Gramineen, -Equisetaceen und anderer Pflanzen, und einige Bemerkungen über die Quellen dieses Stoffs in den Vegetabilien. Von H. Wilson	246
XXXVII. Notizen.	
1. Ueber das Phosphoroxyd	248
2. Ueber das Vorkommen von Berberin in dem Columboholz Ceylon's (<i>Menispermum fenestratum</i>)	—
3. Methode, direct positive photographische Bilder zu erhalten. Von Adolphe Martin	249
4. Ueber eine neue Methode zur Verzinnung des Eisens.	250
5. Darstellung des kohlen-sauren Amyloxyds	251
6. Ueberführung der Anthranilsäure in Salicylsäure	252
7. Krystallisation des Jodkalium	—
8. Reaction auf Kupfer	253
9. Färbung des grünen Thees	—
10. Einwirkung des Ammoniak auf Amylbioxydsulfocarbonat	—
11. Auffindung von Fluor	254
12. Anwendung des Wasserdampfes bei gewissen metallurgischen Operationen. Von Cumenge	—
13. Strontian im Brunnenwasser zu Bristol	255
14. Die Aufschliessung der Chromerze	256
Literatur	—

Fünftes Heft.

	Seite
XXXVIII. Ueber den Ozon-Sauerstoff. Von G. Osann	265
XXXIX. Ueber das Vorkommen von Jod in verschiedenen Pflanzen, mit einigen Bemerkungen über dessen allgemeine Ver- breitung. Von Stevenson Macadam	264
XL. Ueber die Einwirkung von Baryt und Strontian auf Ti- tanverbindungen vor dem Löthrohr. Von E. J. Chapman	269
XLI. Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit den alkalischen Erden und der Magnesia. Von H. Rose	271
XVII. Untersuchungen über die Spodumene und Petalite. Von R. Hermann	276
XLIII. Ueber die fetten Säuren von <i>Cocculus indicus</i> . Von W. Crowder	292
XLIV. Ueber das Hammelfett. Von Heintz	300
XLV. Ueber den Butylalkohol. Von Ad. Wurtz	305
XLVI. Notizen.	
1. Verbesserung in der Guttapercha- und Caoutchouc- Verarbeitung	307
2. Die Chemie der alten Aegypter	308
3. Qualitative Trennung von Zinn, Antimon und Arsenik. Von George F. Ansell	310
4. Ueber das Nitroprussidnatrium	—
5. Ueber die Mitwirkung der Pflanzen bei der Ablage- rung des kohlen sauren Kalkes. Von R. Ludwig und G. Theobald	311
6. Ueber einige Verbindungen der Antimonsäure mit Basen. Von L. Heffter	312
7. Bemerkungen zu Jacquelin's Aequivalentbestim- mung des Phosphors. Von Prof. A. Schrötter	315
Literatur	316

Sechstes Heft.

	Seite
XLVII. Analyse einer natürlichen ägyptischen Soda. Von Theodor Remy aus Wesel	321
XLVIII. Analyse von carrarischem Marmor, bester Qualität. Von Ph. M. Kaepfel aus Schweinfurt	324
XLIX. Chemische Untersuchung des Thongemenges, welches im Elsass zur Darstellung der bei der Salzsäure-Fabrikation erforderlichen Vorlagen dient. Von H. v. Seckendorff aus Gera	327
L. Natürlicher Schwefel in Hamburg. Von H. Ulex	330
LI. Versuche über die Absorptionsfähigkeit der Knochenkohle für Zucker und Wasser. Von Ventzke	332
LII. Ueber gewisse isomere Umwandlungen der Fette. Von Patrik Duffy	335
LIII. Ueber neue Verbindungen des Telluräthyls	347
LIV. Ueber Albumin und Caséin. Von N. Lieberkühn	352
LV. Untersuchungen über das Blut. Von Leccanu	355
LVI. Ueber einige der krystallinischen Verbindungen des Opiums. Von Thom. Anderson	358
LVII. Ueber das Cocinon. Von W. Defffs	365
LVIII. Ueber das Myriston und Laurostearon. Von Dr. Albr. Overbeck	366
LVIX. Ueber eine neue Reihe Doppelchloride, welche Diplat ammonium ehalten. Von G. B. Buckton	367
LX. Ueber die sauren oxalsäuren Salze der Erden. Von Eduard Clapton	369
LXI. Beiträge zur Kenntniss des Processes der Gasbereitung. Von E. Frankland	371
LXII. Notizen.	
1. Ueber Auffindung des Fluors bei Gegenwart von Kieselsäure	375
2. Entdeckung einer geringen Menge Natrons durch polarisirtes Licht	376
3. Eine neue Varietät von Magneteisenstein	—
4. Ueber die Atomgewichte des Platins und Baryums	377
5. Analyse des Orangits	378

	Seite
6. Neue Schwefelminen	378
7 Neue Goldminen	379
8. Analyse roher Soda	—
9. Analyse der Asche von gesalzenem Ochsenfleisch und Schinken so wie von Schweinefleisch	380
10. Gewinnung reiner Essigsäure aus Holzessig	381
11. Darstellung reiner Essigsäure aus Branntweinessig	382
12. Gewinnung von Blei aus schwefels. Bleioxyd	—
13. Ueber Löslichkeit und Hydratzustand der Kieselsäure	—
14. Analyse bittererdehaltiger Mineralwässer	383
15. Zinnerne Kühlröhren in kupfernen Tonnen	—
Literatur	384

Siebentes und achtes Heft.

LXIII. Ueber Zinnäthyle, neue aus Zinn und Aethyl bestehende organische Radicale. Von Carl Löwig	385
LXIV. Ueber eine wahrscheinliche neue Bildungsweise der Fettsäure (<i>Acidum sebacicum</i>), und über die Constitution der Säuren der Gruppe: $(C_nH_n-2) + 80$. Von Prof. Dr. Rud. Wagner in Nürnberg	435
LXV. Ueber die Darstellung von rohem pelargonsauren Aethyloxyd. Von Prof. Dr. Rud. Wagner	440
LXVI. Ueber die Formel der Moringersäure. Von Prof. Dr. Rud. Wagner in Nürnberg	441
LXVII. Bemerkungen über das Verhalten des Harnstoffs im galvanischen Strom. Von Dr. Alex. Müller in Chemnitz	443
LXVIII. Beiträge zur Kenntniss der Hefe. Von Dr. Alexander Müller in Chemnitz	447
LXIX. Kurze und sichere Methode, den Handelswerth der Seifen zu bestimmen. Von Dr. Alexander Müller, Lehrer an der Gewerbschule zu Chemnitz	451
LXX. Ueber das Jalappaharz. Von W. Mayer	454
LXXI. Beitrag zur Kenntniss der Cetylreihe. Von F. Fridau	457
LXXII. Bericht über die Arbeiten von Chatin, E. Marchand, Niepce, Meyrac über das Vorkommen des Jods. Von Bussy	460

	Seite
LXXIII. Ueber ein neues Vorkommen von Selenquecksilber auf dem Harze. Von Bruno Kerl, Hüttenmeister und Lehrer an der Bergschule in Clausthal	470
LXXIV. Notizen.	
1. Berichtigung eines sinnentstellenden Druckfehlers in Knapp's Lehrb. der chem. Technologie	476
2. Alte Cemente	477
3. Ueber die Essigmutter	—
4. Ueber das Oel des Squalus maximus	478
5. Ueber Stickstoffeisen	—
6. Strontianocalcit	479
7. Oxaläther	—
8. Zur Darstellung der Molybdänsäure aus dem Gelbbleierz —	
9. Molybdänsäure aus Gelbbleierz	480

I.

Ueber einige eigenthümliche, wachshaltige Braunkohlen.

Von

Ludwig Brückner,

Assistenten am 1. Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Vor mehreren Jahren kamen in einem Braunkohlenlager zu Gerstewitz, einem Dorfe bei Weissenfels in der Provinz Sachsen, über dessen Verhältnisse am Schlusse dieser Abhandlung nähere Angaben folgen, einige besondere Arten erdiger Braunkohle vor, welche bei der trockenen Destillation eine so ausserordentlich reichliche Menge fettartiger Producte und gasförmiger Kohlenwasserstoffe lieferten, dass sie zur Darstellung des Leuchtgases und zur Benutzung des fettartigen Productes zu Lichtkerzen geeignet schienen. Leider zeigte sich später, dass diese Braunkohlen, die anfangs reichlich verbreitet schienen, in nicht so bedeutender Menge vorkamen, um sie zu genannten technischen Zwecken zu verwenden.

Ueber das damalige Vorkommen jener Braunkohlen führt H. Wackenroder, dem diese Kohle zur Untersuchung gegeben worden war, im Archiv der Pharmacie CX, Heft 1. S. 15. folgendes an: „Das Lager der Kohle findet sich in einer Tiefe von 40'. Die Mächtigkeit schwankt zwischen 4 und 12'. Die oberste Schicht des Lagers wird von der in Rede stehenden gelben Braunkohle gebildet, die aber nicht höher steht als $\frac{1}{2}$ bis 2'. Darunter liegt die braune Kohle, worin sich ebenfalls viel Bergtalg befindet; der Grund des Lagers besteht in einer schwarzen Kohle.“

Herr Prof. Erdmann wurde vom Besitzer der Gruben, Hrn. Mahler in Weissenfels, ebenfalls um eine chemische Untersuchung jener Braunkohlen ersucht und er erhielt zu diesem Behufe eine gelbe und eine braune Sorte. Hr. Prof. Erdmann vertraute mir die Untersuchung an, deren Resultate ich im Folgenden mittheile.

Meine Untersuchung bezieht sich nur auf die in Alkohol und Aether löslichen Theile der Braunkohle, also auf die in ihnen in reichlicher Menge vorhandenen harz- und wachsartigen Stoffe, ferner auf das Destillationsproduct. Den Gehalt der Braunkohle an Huminsäure und an mineralischen Theilen habe ich nicht untersucht, da Wackenroder in obenerwähnter Abhandlung die nöthigen Angaben darüber gemacht hat. Derselbe hat auch den in Aether löslichen Theil untersucht, und des Product des Auszuges der Elementar-Analyse unterworfen. Er nannte dieses wegen seines wachsartigen Ansehens, Cerinin und gab ihm die Formel $C_{20}H_{19}O_2$. Allein dieses Cerinin ist, wie Wackenroder selbst vermuthet, ein sehr complicirter, dem Bienenwachs oder Pflanzenwachs ähnlicher Körper, dessen Bestandtheile bei aufmerksamer Behandlung sich trennen und zum Theil in Verbindungen, z. B. mit PbO , überführen lassen.

Die zur Untersuchung genommenen Braunkohlen waren eine gelblichbraune und eine dunkelbraune Varietät. Sie sind beide erdig, locker und leicht zu zerbröckeln; die Zersetzung der Braunkohle ist so weit fortgeschritten, dass mir Hr. Dr. G. Reichenbach, den ich um die mikroskopische Untersuchung gebeten hatte, mittheilte, es sei unmöglich eine Spur irgend eines Gewebes darin aufzufinden. Nur völlig unregelmässige Körnchen finden sich nach seinen Beobachtungen in Menge, zwischen ihnen aber einige zickzackrandige streifige Platten, welche vollkommen durchscheinend sind und welche derselbe für Reste des Epidermoidalgewebes monocotyler Pflanzen hält, höchst wahrscheinlich Gräsern einst angehörig.

Beim Reiben der gelblichen Braunkohle wird sie wachsglänzend. Beim Erhitzen der beiden Braunkohlen in Glasröhren entwickeln sich reichliche, weisse, übelriechende Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen der Röhre in Oeltropfen ansetzen, und später erstarren. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennen sie mit hellleuchtender, russender Flamme. Kochender Alkohol

von 80° zieht wachsartige und harzige Körper aus, die beim Erkalten gallertartig erstarren. Diese Körper lösen sich leichter in absolutem Alkohol oder Aether. Der Auszug zur Trockne verdampft hinterlässt ein ganz wachsähnliches Product.

I. Untersuchung der gelblichbraunen Braunkohle.

A. *Extractionproducts.*

Wird der ätherische Auszug dieser Braunkohle zur Wiedergewinnung des Aethers der Destillation unterworfen, so scheiden sich beim allmählichen Verdunsten desselben weissgelbe Krusten an den Wänden des Gefässes ab. Nach vollständigem Entfernen des Aethers bleibt eine gelblichbraune Masse zurück, welche wiederholt mit 80 p. C. Alkohol behandelt, und kochend heiss filtrirt, nur zum Theil löslich ist, indem jene Krusten ungelöst zurückbleiben. Der durch den Alkohol gelöste Theil erstarrt beim Erkalten gallertartig und nur wenig der löslichen Substanz reicht hin, um mit Alkohol eine opodeldokartige, durchscheinende Masse zu liefern,

1. *Der in Alkohol von 80 p. C. unlösliche Theil.*

Dieser Theil löst sich in Aether und auch, wiewohl in geringer Menge, in kochendem absoluten Alkohol.

Aus letzterem krystallisirt er beim Erkalten in büschelförmig gruppirten Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol blendend weiss erhalten wurden. Diesen Stoff, der seinen Eigenschaften nach den *Unterharzen* oder *Halbharzen* zugezählt werden muss, bezeichne ich, mit Beziehung auf seinen Fundort Weissenfels, mit dem Namen *Leukopetrin*.

Das *Leukopetrin* löst sich leichter in Aether als in absolutem Alkohol; 268 Theile kalter absoluter Alkohol lösen 1 Theil der Substanz. Steinöl und Terpenthinöl lösen es ebenfalls. Völlig unlöslich ist es aber in Alkohol von 80 p. C. Der Schmelzpunkt liegt über 100°; da es beim Schmelzen sogleich eine braune Farbe annimmt und sich zersetzt, war eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes nicht möglich.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es unter Entwicklung eines starken weissen Rauches und Hinterlassung von Kohle, welche bei weiterem Erhitzen vollständig verbrennt.

Es ist indifferent. Concentrirte Kalilauge löst nichts auf, Salpetersäure wirkt in der Kälte scheinbar nicht, beim Kochen entwickeln sich aber reichliche Dämpfe von salpetriger Säure.

Rauchende Salpetersäure entwickelt beim Erwärmen stürmisch rothe Dämpfe, ohne die Substanz zu lösen. Concentrirte Schwefelsäure bräunt es beim beginnenden Erwärmen unter Entwicklung eines schwach moschusartig riechenden, zum Husten reizenden Dampfes. Beim Kochen schwärzt sich die Masse; es entwickelt sich SO_2 ; beim Zusatz von Wasser scheidet sich eine kohlige Substanz aus.

Analyse des Leukopetrins.

Die Substanz wurde bei 100°C . getrocknet und im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd verbrannt*).

I. 0,2245 Grm. Substanz gaben = 0,675 Grm. Kohlensäure und 0,232 Grm. Wasser.

II. 0,110 Grm. Substanz lieferten 0,3295 Grm. Kohlensäure und 0,1130 HO.

Aus diesen Resultaten lässt sich für das Leukopetrin die Formel berechnen:

	$\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{O}_3$.			
	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.		
Kohlenstoff	82,00	81,69	C_{50}	81,97
Wasserstoff	11,48	11,41	H_{42}	11,47
Sauerstoff	—	—	O_3	6,56
				100,00

2. In Alkohol von 80 p. C . löslicher Theil.

Ich erwähnte oben, dass die mit diesem Alkohol heiss bereitete Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte gerinne. Diese Gerinnung wird durch verschiedene wachsartige Körper bedingt, die wohl in kochendem Alkohol, nicht aber in kaltem löslich sind.

Zur Reinigung der letzteren wurde die Gallerte auf einem Filter von einer braunen Flüssigkeit, welche mechanisch einge-

*) Es wurden überhaupt alle in dieser Abhandlung erwähnten Stoffe im Sauerstoffstrome mit Anwendung des Erdmann-Marchand'schen Apparates verbrannt.

geschlossen war, abfiltrirt, dann zu wiederholten Malen in kochendem Alkohol von 80 p. C. gelöst, und nach dem Erkalten vom Löslichen getrennt.

Der lösliche Theil enthielt verschiedene harzartige Stoffe, der ungelöste gallertartige Theil bestand aus verschiedenen wachsartigen Körpern.

a. Untersuchung der harzartigen Stoffe.

Da zur vollkommenen Reinigung obiger Gallerte eine sehr grosse Menge Alkohol nöthig war, so konnte in der entstandenen braunen Lösung etwas von jenen Wachsen gelöst worden sein. Zur Ausscheidung dieser wurde die Flüssigkeit bis zur Hälfte in einer Retorte eingeengt; nach dem Erkalten schied sich eine kleine Menge der gallertartigen Masse aus, Bei noch etwas weiterem Verdampfen des Alkohols und nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde nichts Gallertartiges ausgeschieden; die Lösung konnte demnach als frei von Wachs angesehen werden.

Die braune Flüssigkeit enthielt mehrere Harze gelöst, unter denen auch ein saures Harz befindlich war, das durch Fällung mit einer weingeistigen essigsäuren Bleioxydlösung getrennt werden konnte.

α. Der durch essigsäure Bleioxydlösung fällbare Theil.

Der Bleiniederschlag war braun gefärbt. Er wurde von der Flüssigkeit abgeschieden mit Alkohol ausgewaschen, dann mit einem Ueberschusse von concentrirter Essigsäure behandelt, welche nach längerer Digestion eine harzartige Säure ungelöst zurückliess, die sorgfältig von der anhängenden Bleioxydlösung mit Wasser ausgewaschen wurde. Diese Säure, welche ich mit dem Namen „Georetinsäure“ belege, wurde mehrmals in Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in vollkommen weissen kleinen nadel förmigen Krystallen erhalten wird. Sie löst sich leicht in kochendem Alkohol und scheidet sich, wenn die Auflösung concentrirt war, beim Erkalten nach und nach krystallinisch aus.

Die Säure wird auch durch eine kalt bereitete weingeistige Auflösung von essigsäurem Kupferoxyde, und zwar mit schmutzig grüner Farbe, gefällt. Wenn die Säure in weingeistiger Ammoniakflüssigkeit gelöst, und die Flüssigkeit wiederum zur Trockne

verdampft wird, so bleibt die Säure rein zurück, ohne Ammoniak gebunden zu enthalten. Sie gehört demnach nach der Eintheilung Unverdorben's zu den *mittelmässig elektronegativen Säuren*.

Analyse des Bleisalzes.

0,3065 Grm. Bleisalz bei 100° getrocknet, gaben 0,4885 Grm. Kohlensäure = 48,46 p. C. Kohlenstoff; 0,182 Grm. Wasser = 6,59 p. C. Wasserstoff; 0,106 Grm. Bleioxyd = 34,58 p. C.

Da diese Zahlen keine genügende Uebereinstimmung mit einer einfachen Formel zeigen, unternahm ich wegen Mangel an Substanz nur noch eine Atomgewichtsbestimmung mittelst des Kupfersalzes.

0,479 Grm. Kupfersalz wurde nach dem Trocknen bei 100° C. vorsichtig geglüht. Beim Erhitzen schmolz es zu einer braunen Masse. Der geglühte Rückstand wurde nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet und wiederum geglüht. Ich erhielt nach dem Glühen 0,0605 Grm. Kupferoxyd. Das Atomgewicht der Georetinsäure wäre demnach 220,2 (Cu = 31,7).

Diese Resultate führen zu der Formel $C_{24}H_{21}O_7$:

	Berechnet.		Gefunden.
C ₂₄	144	43,28	43,36
H ₂₁	21	6,31	6,59
O ₇	56	16,84	—
PbO	111,7	33,57	34,58
		100,00	

Atomgewicht berechnet = 221. Gefunden mittelst d. Kupfersalzes = 220,2.

Obige Formel würde die der wasserfreien Georetinsäure sein, die der freien Säure muss $C_{24}H_{21}O_7 + HO$ sein.

β. Der durch essigsäure Bleioxydlösung nicht fällbare Theil.

Das in der Lösung befindliche überschüssig zugesetzte Bleioxyd wurde mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die Flüssigkeit enthielt wenigstens noch zwei indifferente Harze gelöst, von denen das eine sich beim allmählichen Verdunsten des Alkohols pulverförmig ausschied, während erst nach weitem Eindampfen das andere als eine weiche, zähe, braune und durchsichtige Masse abgeschieden wurde.

Das *pulverförmige Harz* wurde nach mehrmaligem Auflösen

in Alkohol als weisse, leichte, körnige Masse erhalten, die unter Mikroskope keine deutliche krystallinische Textur zeigte. Da dieses Harz vielleicht einen innern Zusammenhang mit den vorher gefundenen Stoffen haben konnte, analysirte ich, allerdings wegen Mangel an vollkommen reinem Material, nur eine kleine Menge der Substanz.

0,0915 Grm. Substanz lieferte 0,2595 Grm. Kohlensäure = 77,35 p. C. C; und 0,094 Grm. Wasser = 10,20 p. C. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{25}H_{20}O_3$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{25}	77,32	77,35
H_{20}	10,30	10,20
O_3	12,38	—

Da es möglich ist, dass dieses Harz aus dem Leukopetrin, $C_{50}H_{42}O_3$, durch Elimination der Elemente des Wassers und durch Aufnahme von Sauerstoff gebildet worden ist, so verdoppele ich die Formel des amorphen indifferenten Harzes, und nehme sie zu $C_{50}H_{40}O_6$ an.

Das als *weiche, zähe Masse zurückbleibende Harz* wurde, da keine Garantien der Reinheit da waren, nicht weiter untersucht.

b. Untersuchung der wachsartigen Stoffe.

Wie ich bereits oben erwähnt habe, scheiden sich dieselben beim Erkalten der heissen Alkohollösung gallertartig aus. Durch Eintrocknen an der Luft schrumpfte die aufgequollene Substanz auf ein Minimum zusammen und lieferte, geschmolzen, eine hellbraune Masse von vollkommen wachsartigem Ansehen, von wachsartigem Bruch und Glanz. Dieses Wachs ist aber keine reine Substanz, sondern besteht aus verschiedenen Stoffen, deren Trennung ich, da die Menge der mir zur Untersuchung gebliebenen Producte der lichtbraunen Braunkohle zu gering war, bei der dunkelbraunen Braunkohle, welche eben dieselben zu enthalten scheint, anführen werde.

B. Destillationsproducte.

Wenn die Braunkohle der trockenen Destillation unterworfen wird, so entwickeln sich, unter Verbreitung eines sehr widrigen Geruches dicke weisse Dämpfe, die sich zu einer ölartigen

Flüssigkeit, und später zu einer butterartigen Masse verdichten. Ausserdem bildet sich eine grosse Menge Leuchtgas, und bei vorsichtig geleiteter Destillation ist nach Beendigung derselben die Braunkohle vollkommen zu einer glänzenden, schön dunkel-schwarzen, pechartigen Masse geschmolzen, die einen muschli-gen Bruch zeigt. 16 Loth Braunkohle lieferten $4\frac{1}{2}$ Loth der butterartigen Masse.

Zur Reinigung des Destillationsproductes wurde dasselbe mit Alkohol von 80 p. C. kochend behandelt. Die siedend heiss filtrirte Lösung schied beim Erkalten einen krystallinischen Körper aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt ein Oel gelöst, welches ihr im durchfallenden Lichte eine braune, im reflectirten eine ins Grüne schimmernde Farbe ertheilte.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde der krystallini-sche Körper vom anhängenden Oele befreit, das nach der Ent-fernung des Alkohols als dickes, dunkelbraunschwarzes, nach Bernsteinöl riechendes Oel zurückblieb; dieses Oel wurde keiner weiteren Untersuchung unterworfen.

Die erhaltenen blendend weissen Krystalle schimmerten in der Flüssigkeit suspendirt mit Perlmutterglanz und zeigten sich unterm Mikroskop als sechsseitige Tafeln. Sie lösen sich in geringer Menge beim Kochen mit Alkohol von 80 p. C., der grösste Theil bleibt geschmolzen zurück. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sie sich fast vollständig wieder aus. In absolutem Alkohol und vorzüglich in Aether lösen sie sich in reichlicher Menge. Sie schmelzen bei 50° C.; angezündet ver-brennen sie mit helleuchtender Flamme.

Wässerige Kalilösung zeigt keine Einwirkung; trockenes Kali scheint aber eine Zersetzung in der Wärme herbeizuführen. Gewöhnliche Salpetersäure und selbst rauchende Salpetersäure zeigen keine starke Einwirkung. Concentrirte Schwefelsäure scheint sich in sehr gelinder Wärme damit zu verbinden, ich beobachtete einmal die Erstarrung des Gemisches zu einer Gal-erte; beim Erhitzen geht aber eine Zersetzung vor sich, die Masse bräunt sich, es entwickelt sich ein Geruch ähnlich dem des mittelst Eisen dargestellten unreinen Wasserstoffes, und zu-letzt tritt schweflige Säure auf. Eine kohlige Masse scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus. Die Chromsäure wirkt, vor-züglich im *statu nascenti*, sehr energisch auf den krystallinischen

Körper ein. Erwärmt man eine heiss gesättigte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali mit der Substanz, und fügt dem Gemisch tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzu, so beginnt nach Kurzem, unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure und Verbreitung eines starken Geruchs nach Buttersäure, die Zersetzung der Substanz und die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd. Nach beendigter Reaction bleibt ein gelblich-weißes Wachs zurück, welches, nach hinlänglichem Auskochen mit Wasser, in Alkohol gelöst und mit einer kochenden weingeistigen Lösung von essigsauerm Bleioxyd versetzt, die Fällung eines flockigen weissen Niederschlags bewirkt. Jedenfalls hatte sich eine Wachssäure gebildet. Das reine Destillationsproduct auf dieselbe Weise mit essigsauerm Bleioxyd behandelt gab nicht die Anwesenheit einer freien Wachssäure zu erkennen.

Die Analyse unternahm ich sowohl mit dem aus alkoholischer Lösung krystallinisch abgeschiedenem Theile als auch mit dem Theile, welcher im Ueberschuss vorhanden bei der Behandlung mit kochendem Alkohol ungelöst und zu einer talgartigen Masse geschmolzen zurückgeblieben war.

I. Krystallisirter Theil.

0,182 Grm. gab 0,560 Grm. Kohlensäure = 84,06 p. C. C. und 0,231 Grm. Wasser = 14,28 p. C. H.

II. Geschmolzener Theil.

0,221 Grm. gab 0,681 Grm. Kohlensäure = 84,03 p. C. C. und 0,277 Wasser = 13,92 p. C. H.

Die Formel $C_{55}H_{55}O_1$, die ich aus später zu erwähnenden Gründen verdoppele, also $C_{110}H_{110}O_2$, stimmt mit den gefundenen Resultaten nahe überein, denn

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_{110}	83,97	84,06	84,03
H_{110}	14,00	14,28	13,92
O_2	2,03	—	—
	<hr/> 100,00		

Aus dem Verhalten des Destillationsproductes gegen Schwefelsäure und Chromsäure und aus der procentischen Zusammensetzung desselben schliesse ich, dass es das Keton der in der Braunkohle frei vorhandenen Wachssäure ist, deren Beschreibung weiter unten folgen wird.

II. Untersuchung der dunkelbraunen Braunkohle.

Der durch heissen Alkohol bewirkte Auszug dieser Braunkohle erstarrte zu einer Gallerte. Zur Trennung ihrer Bestandtheile, von denen sich erwarten liess, dass sie, wenigstens zum Theil, mit denen der weissen übereinstimmen würden, schlug ich folgendes Verfahren ein.

Die gepulverte Kohle wurde zuerst zur Entfernung der Georetinsäure und der indifferenten Harze mit kaltem Alkohol von 80 p. C. in einem Cylinder durch Deplacirung so lange ausgezogen, bis der Alkohol farblos ablief. In der Lösung wurde die Georetinsäure und die übrigen Harze ganz auf die nämliche Weise getrennt, wie bei der vorigen Braunkohle. Ich übergebe demnach die Einzelheiten und wende mich zu den in kaltem Alkohol von 80 p. C. unlöslichen Substanzen, welche sämmtlich wachsartiger Natur waren.

Darstellung der wachsartigen Körper.

Die mit kaltem Alkohol erschöpfte Braunkohle wurde öfters mit Alkohol von 80 p. C. in einer kleinen Destillirblase ausgekocht, und die siedend heisse Flüssigkeit durch einen heissen Wasserbadtrichter filtrirt. Das noch ziemlich heisse Filtrat schied zuerst einen pulverförmigen Körper aus, der so schnell als möglich, ehe die Flüssigkeit gallertartig erstarren konnte, durch Filtriren getrennt wurde. Diesen Körper bezeichne ich aus später zu erwähnenden Gründen mit dem Namen *Geomyricin*. Die heisse Lösung wurde, nachdem das *Geomyricin* abfiltrirt war, nochmals zum Sieden erhitzt und dann mit einer heissen alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es entsteht ein Niederschlag einer Verbindung einer Wachssäure, die ich *Geocerinsäure* nenne, mit Bleioxyd. Letztere wurde durch heisses Filtriren von einem indifferenten Wachse getrennt, welches beim Erkalten des Filtrates sich gallertartig ausschied, und das ich *Geocerain* nennen werde.

Geomyricin. Wie ich oben erwähnte, schied sich dasselbe zuerst aus der heissen weingeistigen Lösung der Braunkohle ab; es war demnach in Alkohol von 80 p. C. schwer löslich. Ich erhielt es in reichlicher Menge, als ich die mit Alkohol von 80 p. C. erschöpfte Kohle mit absolutem Alkohol auskochte. In dieser Abkochung mit absolutem Alkohol konnte ich aber

kein Leukopetrin erkennen, was sich leicht durch seine deutlichen Krystalle dargethan hätte.

Das noch unreine Geomyricin, welches in dieser Braunkohle in ziemlicher Menge vorhanden zu sein schien, suchte ich durch öfteres Umkrystallisiren in absolutem Alkohol zu reinigen. Ich trennte die Substanzen, die zu verschiedenen Zeiten aus der allmählich erkaltenden Alkohollösung sich ausschieden. Die hierbei gesammelten Producte schienen dem Ansehen nach identisch zu sein. Es waren äusserst leichte, weisse, pulverförmige Massen, die unter dem Mikroskope aus haarförmigen Krystallen gebildet erschienen. Der Schmelzpunkt differirte von 80–83°, die zuerst aus der Lösung ausgeschiedenen Krystalle besaßen den höchsten Schmelzpunkt. Geschmolzen erscheint das Geomyricin als ein gelbliches, sehr sprödes Wachs. Es brennt mit schön leuchtender Flamme. Wässriges Kali wirkt nicht darauf ein, wohl aber scheint es, mit trockenem Kali erhitzt, zum Theil in eine Säure verwandelt zu werden, denn die mit Kali geschmolzene Masse mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure zersetzt und das ausgeschiedene Wachs mit Wasser gut ausgewaschen, gab nach dem Auflösen in kochendem Alkohol mit essigsauerm Bleioxyd versetzt einen geringen flockigen Niederschlag. Salpetersäure wirkt anscheinend nicht stark ein.

Die Analyse des Geomyricins stellte ich mit bei 83° und bei 80° schmelzenden Substanzen an; beide stimmen in ihrer Zusammensetzung nahe überein.

I. Bei 83° schmelzendes Wachs.

1. 1,2655 Grm. der Substanz lieferten 0,781 Kohlensäure = 80,33 p. C. C. und 0,3225 Grm. Wasser = 13,50 p. C. H.

2. 0,2205 Grm. lieferte 0,6465 Grm. Kohlensäure = 79,97 p. C. C. und 0,255 Wasser = 12,85 p. C. H.

II. Bei 80° schmelzendes Wachs.

3. 0,2115 Grm. Substanz lieferte 0,622 Kohlensäure = 80,21 C. und 0,252 Grm. Wasser = 13,24 H.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{68}H_{68}O_4$.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C ₆₈	80,31	80,33	79,97	80,21
H ₆₈	13,38	13,50	12,85	13,24
O ₄	6,31	—	—	—
	<u>100,00</u>			

Das Geomyricin steht hinsichtlich seiner procentischen Zusammensetzung mehreren von Lewy untersuchten Wachsarten sehr nahe. So haben ein chinesisches Wachs, Palmenwachs, Carnaubawachs die Formel

$$C_{36} = 80,59,$$

$$H_{36} = 13,42,$$

$$O_2 = 5,99.$$

Das Carnaubawachs scheint auch hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften mit dem Geomyricin sehr nahe zu stehen, und ist vielleicht mit demselben identisch.

Geocerinsäure.

Die oben erwähnte Bleiverbindung dieser Säure musste zur vollständigen Trennung des ihr anhängenden Geomyricins und Geocerains sehr oft mit Alkohol von 80 p. C., absolutem Alkohol und endlich mit Aether ausgekocht werden. Das gereinigte Bleisalz wurde durch überschüssige Essigsäure zerlegt, die Wachssäure ausgewaschen und durch öfteres Auflösen in Alkohol gereinigt. Ich bereitete auch die Säure, ehe ich die essigsaure Bleioxydlösung versucht hatte, durch Verseifen der gemengt erhaltenen Wachsarten mittelst wässriger Kalilauge, Zersetzen der Verbindung mit einer äquivalenten Menge von Chlorbarium, Auskochen des unlöslichen Barytsalzes mit Alkohol und Zerlegen der Barytverbindung mit überschüssiger Essigsäure. Die nach beiden Verfahren dargestellten Säuren sind identisch.

In heissem Alkohol löst sich die Geocerinsäure in grosser Menge, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig und gallertartig wieder aus. Die Gallerte lässt unterm Mikroskop nichts Krystallinisches erkennen.*) Nach dem Eintrocknen erhält man eine weisse blättrige Masse, die in dicken Lagen geschmolzen etwas gelb gefärbt, glänzend, sehr spröde und leicht pulverisierbar ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 82° C.

*) Die aus einer Auflösung in Steinöl abgeschiedene Säure liess ebensowenig etwas Krystallinisches erkennen.

Analyse der Geocerinsäure.

Säure durch Verseifen erhalten.

1. 0,1375 Grm. lieferten 0,396 Grm. Kohlensäure = 78,54 p. C. und 0,157 Grm. Wasser = 12,68 p. C. H.

Säuren durch Fällung mit essigsauerm Bleioxyd erhalten.

2. 0,2885 Grm. Substanz lieferten = 0,815 Grm. Kohlensäure = 78,60 p. C. C. und 0,3315 Grm. Wasser = 12,77 p. C. H.

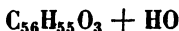
3. 0,271 Grm. lieferten 0,782 Grm. Kohlensäure = 78,70 p. C. C. und 0,3085 Grm. Wasser = 12,65 p. C. H.

Analyse des Bleisalzes.

4. 0,2235 Grm. lieferten = 0,523 Kohlensäure = 63,82 C. und 0,2095 Grm. Wasser = 10,41 p. C. H.

Die Atomgewichtsbestimmung der Säure wurde mittelst des Bleisalzes ausgeführt; 0,7235 Grm. Bleisalz lieferten 0,1525 Grm. Bleioxyd = 21,08 p. C. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure war hiernach 418.

Die erhaltenen Resultate veranlassen mich, die Formel



als die wahrscheinlichste anzunehmen.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
56 Kohlenstoff	= 79,24	78,54	78,60	78,70
56 Wasserstoff	= 13,21	12,68	12,77	12,65
4 Sauerstoff	= 7,55	—	—	—
	<u>100,00</u>			

Bleisalz.	Berechnet.	Gefunden.
C ₅₆	63,79	63,82
H ₅₅	10,63	10,41
O ₃	4,38	—
PbO	21,20	21,08

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure berechnet sich zu 415, das gefundene war 418.

Zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen der wasserhaltigen Säure findet allerdings beim Kohlenstoff und Wasserstoff eine Differenz von ohngefähr $\frac{1}{2}$ p. C. statt. Diese Differenz erkläre ich mir nur dadurch, dass, da ich das Bleisalz

wegen seiner leichten Reinigung für die reinste Verbindung halte, diese Differenz nur durch den Gehalt der anorganischen Beimengungen verursacht wird, welche ich, wegen der gallertartigen Ausscheidung der Säure aus der Lösung, nicht vollkommen entfernen und nicht hinreichend genau bestimmen konnte.

Geocerain.

Bei der Darstellung der Geocerinsäure mittelst essigsauren Bleioxydes führte ich an, dass, während das Bleisalz als unlöslicher Niederschlag gefällt werde, in der heissen alkoholischen Flüssigkeit ein indifferentes Wachs, das Geocerain, gelöst bleibe. Vom Bleiniederschlage getrennt scheidet es sich beim Erkalten der Flüssigkeit eben so wie die Geocerainsäure als Gallerte aus. Zur Reinigung des Geocerains von der überschüssig zugesetzten Bleilösung und von allen Spuren des Geomyricins, wurde die gallertartige Masse in Alkohol von 60 p. C. gelöst, wodurch sich beim Kochen das Geocerain leicht löst, während das Geomyricin vollständig niedergeschlagen wird. Durch Schwefelwasserstoffgas wurde das Blei entfernt, und nach dem Abfiltriren desselben schied sich das Geocerain als farblose gallertartige Masse aus, die indessen nicht so viel Consistenz zeigte, als die Geocerinsäure. Beim Eintrocknen bildete sich eine weisse, blättrige Masse, die beim Erwärmen zu einem gelblichen Wachs schmolz. Der Schmelzpunkt des Geocerains liegt bei 80° C. Es ist hart, aber nicht sehr spröde, so dass es beim Reiben im Mörser zusammenbackt.

Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

1. 0,2287 Grm. Substanz lieferte 0,663 Grm. Kohlensäure = 79,06 p. C. C. und 0,270 Grm. Wasser = 13,12 p. C. H.
2. 0,257 Grm. gab 0,746 Grm. Kohlensäure = 79,16 p. C. C. und 0,301 Grm. Wasser = 13,01 p. C. H.

Zufolge der erhaltenen Resultate glaube ich, dass das Geocerain mit der Geocerinsäure isomer ist und demnach die Formel $C_{56}H_{56}O_4$ hat.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
$C_{56} = 79,24$	79,06	79,16
$H_{56} = 12,21$	13,13	13,01
$O_4 = 7,55$	—	—
100,00		

Destillationsproduct der dunkelbraunen Braunkohle.

Diese Braunkohle eben so wie die vorhergehende der trocknen Destillation unterworfen, zeigte vollkommen dasselbe Verhalten. Das erhaltene talgartige Product schied im reinen Zustande aus der alkoholischen Lösung ebenfalls perlmutterglänzende Krystalle aus.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,224 Grm. lieferten 0,6885 Grm. Kohlensäure und 0,2825 Grm. Wasser.

Diese Zahlen stimmen mit den aus der Formel $C_{110}H_{110}O_2$ berechneten Zahlen überein, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{110}	= 83,97	83,82
H_{110}	= 14,00	14,01
O_2	= 2,03	—
	<hr/> 100,00	

Zur weiteren Ermittlung der Identität beider Destillationsproducte untersuchte ich noch das Verhalten gegen Chromsäure und Schwefelsäure. Es traten bei diesem Product ganz die nämlichen Erscheinungen ein, als bei den früheren; ich nenne es *Geocerinon* und halte es für das Keton der Geocerinsäure, aus dem es sich gebildet haben könnte durch Elimination von $2CO_2$ und $2HO$.

*Betrachtungen über die Constitution dieser Wachsarten.*

Das Vorkommen einer freien Wachssäure in einem Wachs ist bereits von Brodie im Binnenwachs beobachtet worden. Die Cerotinsäure findet sich in letzterem ganz unter den nämlichen Verhältnissen wie die Geocerinsäure im Gesamtwachs der Braunkohle. Man kann das Gesamtwachs der Braunkohle, wie es durch Eindampfen des ätherischen Auszugs erhalten wird, in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften kaum von unserem Bienenwachs unterscheiden: Glanz, Bruch und Farbe sind dieselben; nur der Schmelzpunkt wird bei dem Gesamtwachs der Braunkohlen um einige Grade höher liegen, da das Geomyricin, welches wegen seiner schweren Löslichkeit in Alkohol von 80 p. C. dem Myricin entspricht, einen höheren Schmelzpunkt, nämlich 83° C. hat, während der des Myricins nach Brodie bei 64° C. liegt. Der dem Cerin des Bienenwachses

entsprechende Theil des Wachses der Braunkohle besteht eben so wie jenes aus einer freien Säure und einem indifferenten Wachse, aus der Geocerinsäure und dem Geocerain. *) Ich war daher sehr geneigt, die freie Säure wegen der ähnlichen Verhältnisse, unter denen sie sich findet und wegen ihrer nahe mit der Cerotinsäure Brodie's übereinstimmenden procentischen Zusammensetzung, sie für diese zu halten. Eine weitere Bestätigung meiner Ansicht glaubte ich auch in der procentischen Zusammensetzung des Geocerinons zu finden, welches ich für das noch nicht dargestellte Keton der Cerotinsäure hielt. Ferner wurde ich noch in meiner Ansicht bestärkt, dass die Geocerinsäure wirklich die Cerotinsäure sei, durch das Verhalten des geocerinsauren Bleioxyds in der Hitze. Erhitzt man nämlich letzteres Behufs der Atomgewichtsbestimmung bei Zutritt von Luft, so schmilzt es zu einer allmählich dunkler werdenden Flüssigkeit und stösst, wenn die Zersetzung weiter geht, weisse Dämpfe aus, unter Verbreitung jenes eigenthümlichen, moschusartigen Geruches, welcher sich beim Kochen von Bienenwachs mit Bleioxyd entwickelt.

Allein trotz dieser auffallenden Aehnlichkeit beider Säuren, finden sich doch einige Unterschiede, welche die Geocerinsäure wesentlich von der Cerotinsäure unterscheiden. Brodie giebt an, dass die Cerotinsäure krystallisire, ich überzeugte mich von der Richtigkeit dieser Angabe, indem ich aus Bienenwachs, genau Brodie's Verfahren befolgend, diese Säure sehr schön krystallisirt erhielt. Die Geocerinsäure krystallisirt aber nicht, sondern zeigt jene Eigenschaft, in kleinster Menge dem kochenden Alkohol zugesetzt, mit demselben eine steife Gallerte zu bilden. Das nämliche Verhalten zeigt das von Dumas und Lewy untersuchte Cerosin, mit dem die Geocerinsäure auch den gleichen Schmelzpunkt, 82° C., theilt. Ein weiterer Unterschied liegt in dem Schmelzpunkt beider Säuren; Brodie's Cerotinsäure schmilzt bei 79° C.; allerdings kann man keinen grossen Werth auf den äusserst geringen Unterschied beider Schmelzpunkte legen. Die Atomgewichtsbestimmung des Bleisalzes der Geocerinsäure und die Elementaranalyse desselben, veranlassen mich

*) Das diesem im Bienenwachs entsprechende Cerain ist noch nicht untersucht worden.

aber, auch eine andere procentische Zusammensetzung, eine andere Formel, als die der Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$, anzunehmen.

Da ich das Geocerinon für das noch nicht dargestellte Cerotinin hielt, suchte ich, um mich von der Identität beider zu überzeugen, das Cerotinin darzustellen. Zu diesem Zweck unterwarf ich ganz reines cerotinsäures Bleioxyd vorsichtig der trockenen Destillation. Nachdem das Salz geschmolzen war färbte es sich dunkler und gab Wasser ab. Beim weiteren Erhitzen bildeten sich dicke weisse Dämpfe (wahrscheinlich neben Kohlensäureentwicklung), welche sich in der Vorlage zu einer anfangs ölartigen, später talgartigen Masse verdichteten. Die vollständige Zersetzung des Bleisalzes erforderte eine bedeutende Hitze. Die letzteren Producte waren aber weiter zersetzt; sie waren nicht so fest als die ersteren und etwas gelblich gefärbt. Das zuerst erhaltene Destillationsproduct wurde so vielfach als möglich gesondert, und in kochendem absoluten Alkohol mehrmals umkrystallisirt, aus dem es beim Erkalten fast vollständig in blendend weissen perlmutterartigen Blättchen krystallisirte. Diese Krystalle wurden nochmals in Aether umkrystallisirt, der es selbst in der Kälte in reichlicher Menge löst; der zuerst aus diesem herauskrystallisirende Theil wurde von dem später durch Verdunsten des Aethers erhaltenen geschieden. Beide Theile zeigten einen verschiedenen Schmelzpunkt. Der zuerst herauskrystallisirte Theil schmolz bei 62° C. Der später herauskrystallisirte bei 50° C.

Ich unterwarf beide Theile der Analyse und erhielt folgende Resultate:

I. Bei 62° C. schmelzend.

0,1625 Grm. Substanz lieferte 0,4985 Grm. Kohlensäure und 0,207 Grm. Wasser.

II. Bei 50° schmelzend.

0,3075 Grm. lieferte 0,9395 Grm. Kohlensäure und 0,3925 Grm. Wasser.

Nehmen wir an, dass das gebildete Destillationsproduct das Cerotinin sei, so folgt aus der folgenden Vergleichung der berechneten und gefundenen Procente, dass das bei 62° C. schmelzende Product wohl als reines Cerotinin zu betrachten sei.

Cerotonin:	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₁₀₆	83,90	83,67	83,32
H ₁₀₆	13,99	14,15	14,18
O ₂	2,11	—	—
	<u>100,00</u>		

Das bei 50° schmelzende Product scheint ein mit einer sauerstoffreicheren Substanz verunreinigtes Cerotonin zu sein. Die Bildung des Cerotins aus der Cerotinsäure fand wohl nach folgender Gleichung statt:



Gegen Chromsäure und Schwefelsäure schien sich das Cerotonin ganz so wie das Geocerinon zu verhalten, und besonders zeigte sich beim Erhitzen mit chromsauren Kali und Schwefelsäure ein deutlicher Buttersäuregeruch.

Diesem ähnlichen Verhalten zufolge könnte man auf die Identität des Cerotins und des Geocerinons schliessen, und auch die procentische Zusammensetzung der Formel:

$$\begin{array}{ll} C_{106} = 83,90 & \text{liegt der der Formel } C_{110} = 83,97 \text{ so nahe,} \\ H_{106} = 13,99 & H_{110} = 14,00 \\ O_2 = 2,41 & O_2 = 2,04 \end{array}$$

dass aus der blossen Elementaranalyse die wahre Constitution nicht erkannt werden kann. Indessen behalte ich für das Geocerinon die letztere Formel bei, denn ein ähnliches Verhalten gegen Chromsäure, Entwicklung von Buttersäuregeruch, können ja wohl auch zwei einander nahe liegende Ketone gemeinschaftlich haben.

Auffallend ist es, dass sich in dem festen Destillationsproducte der Braunkohlen keine freie Säure findet, wie sie z. B. in den Destillationsproducten des Bienenwaxes und des chinesischen Waxes angetroffen wird. Es zeigte sich in den mit Alkohol gelösten Destillaten keine Fällung durch essigsaures Bleioxyd und keine Verseifung mit Kalilauge.

Das angeblich bei der Destillation der Braunkohlen auftretende Paraffin könnte dem Nachstehenden zufolge wohl auch zuweilen ein Keton enthalten. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich Ketone bei der Destillation der Wachsarten bilden, und Brodie's treffliche Arbeiten über diesen Gegenstand zeigen, dass es schwierig ist einen ganz reinen Kohlenwasserstoff

zu erhalten; er musste sogar zur Darstellung des Melens $C_{60}H_{60}$ *), Kalium zu Hülfe nehmen, um die beigemengte sauerstoffhaltige Verbindung zu zerstören. In diesem Falle erhielt er aber kein reines Destillationsproduct, sondern wegen der desoxydirenden Wirkung des Kalium nur ein Zersetzungsproduct.

Unentschieden muss ich lassen, welcher wachstartige Stoff zur Bildung des Geocerinons beiträgt; ich habe von allen Stoffen bis jetzt nur so geringe Mengen im ganz reinen Zustande erhalten, dass es mir nicht möglich war, sie für sich der Destillation zu unterwerfen.

Ueber die Lagerungsverhältnisse des Gerstewitzer Kohlenlagers.

(Mittheilung des Grubenbesitzers Hrn. Mahler.)

Unter 5 bis 7 Lachter Deckgebirge liegt das Gerstewitzer Kohlenlager in einer von Südosten nach Süden und Nordwesten streichende Mulde; die Form ist eine sehr eckige und zackige, indem die Grenzen des Kohlenflötzes nicht geradlaufend sind sondern in Spitzen auslaufen. Im Ganzen verändert sich das Kohlenlager in seiner Qualität und Mächtigkeit sehr oft und variiert von 1 Fuss bis 5 Lachter (à 6' 8'') Mächtigkeit; auch die Qualität ist eben so verschieden, indem sie von der schönsten gelbweissen Fettkohle bis zur kaum brauchbaren schwarzen schwer brennenden Kohle herabfällt; rein taube Kohle findet sich sehr selten. Die Beschaffenheit der Kohle ist eben so verschieden, die oben liegenden Schichten sind klarkörnig und sehr fettig in den tieferen Theilen des Kohlenlagers, in den unteren Schichten dahingegen finden sich nesterweise Knorpelkohle, in Stücken wie eine starke Faust gross, rothbraun aussehend und sehr fest, in dem höher liegenden Theile des Kohlenlagers ist das Verhältniss gerade umgekehrt, indem dort die Knorpelkohle den oberen Theil des Kohlenflötzes bildet.

Es finden sich in dem Flötze selbst sehr oft Verdrückungen vor, auch ist das Liegende und Hangende sehr wellenförmig. Das ganze Lager steht unter Wasser, welches bis auf 3 Lachter unter die Erdoberfläche aufgeht.

*) S. dies. Journ. XLVIII, 397.

Auf meinem Grubenfelde sind die Lagerungsverhältnisse folgende:

Das Kohlenfeld liegt von Osten nach Westen, fasst daher die Mulde des Lagers von Süden nach Norden auf und wurde im Jahre 1848 auf dem östlichen Theile angebaut; vorher wurden 4 Bohrlöcher gestossen, welche schon eine grosse Mächtigkeitsverschiedenheit nachwiesen, indem man im Bohrloche Nr. 1. $1\frac{1}{2}$ in 2. $4\frac{1}{4}$ in 3. $1\frac{1}{4}$ Lachter Mächtigkeit vorfand. Bei dem wirklichen Anbaue fand sich aber die Lagerungsverschiedenheit noch grösser, indem das Liegende und Hangende gegen einander liefen, so dass am östlichen Ende meines Kohlenfeldes sich das Ausgehende bildete. Hier kam die Fettkohle in grossen Massen vor, indem sie manchmal das ganze Kohlenlager einnahm; in grösster Mächtigkeit kam sie vor zu $\frac{1}{2}$ Lachter; jederzeit bildete sie die obere Schicht des Kohlenflötzes und war so fettig, dass sie sich arbeitete wie ein Stück Rindstalg, indem grosse Fertigkeit dazu gehörte, die Kohle zur Förderung zu hauen, da manchmal die Keilhau fast darin stecken blieb. Wo die Mächtigkeit des Lagers anfang $\frac{1}{2}$ Lachter zu übersteigen, theilte sich das Lager in 3 Unterabtheilungen: auf dem Liegenden fand sich eine schwarz aussehende, magere, bröcklige, erdig sandige Bestandtheile enthaltende und sehr schwere Kohle; bei 1 Lachter war diese Kohle 1— $1\frac{1}{2}$ Fuss mächtig, dann folgte eine braun aussehende, vom dunkelsten Braun bis zum lichtesten Rothbraun übergehende Kohle, von einer bedeutenden Fettigkeit; auch in dieser Kohle hatte der Hauer der Fettigkeit wegen ein schweres Hauen; dann folgte die eigentliche Fettkohle zwischen der braunen und dem Hangenden, in der Mächtigkeit von 1—2 Fuss bei 1 Lachter Kohlenstand. In der Grube, wo sie, wie das ganze Kohlenlager, sehr von den Grubenwässern durchdrungen war, war ihre Farbe wie leberbraun und sie hielt so fest wie ein Talgklumpen zusammen; an der Luft trocknete sie langsam, wurde sehr porös, sehr leicht und verbrannte am Lichte mit einer hellen Flamme, einen Geruch wie Schellack verbreitend, und zeigte sich ziemlich rein, indem der Aschenrückstand sehr leicht war und sich wie die Asche von Papierschnitzeln bei dem geringsten Zuge zerstreute. Je grösser die Mächtigkeit des Kohlenlagers wurde, desto mehr verschwand diese Fettkohle so wie die schwarze Kohle und hat das Kohlenlager bei einer Mächtigkeit

von 2—2 $\frac{1}{2}$ Lachter nur noch Resten von beiden. Die Nester der gelben Fettkohle sind sehr klein und die Fettkohle nicht mehr so reichhaltig an Bitumen als am Anfange des Lagers; die Nester der schwarzen Kohle sind zwar bedeutend grösser, doch besteht das Kohlenlager hauptsächlich nur aus brauner Kohle.

Am westlichen Ende, wo früher am Grubenbau angefangen worden, der aber wegen des sehr gewaltigen Grubenwassers wieder liegen blieb, wo die Mächtigkeit des Kohlenlagers bis auf 1 $\frac{1}{4}$ Lachter zurückgeht, soll sich wieder viel von der Fettkohle vorfinden.

II.

Ueber einige Bestandtheile des *Protococcus vulgaris*.

Von

A. Lamy.

(Im Auszuge aus *Ann. de chim. et de phys.* t. XXXIV. Juin 1852, 129.)

Bisher sind nur die in Wasser lebenden Algen einer chemischen Untersuchung unterworfen worden. Payen fand in den Fucusarten folgende organische Substanzen:

1. Cellulose, 2. Inulin, 3. mehrere fette stickstoffhaltige Substanzen, 4. einen zuckerähnlichen Stoff, Mannit oder Glycose, 5. zwei Fette, 6. ein ätherisches Oel, 7. ein oder zwei Farbstoffe. Die holzartigen Substanzen fehlen in dem Fucus gänzlich.

Kützing unterscheidet in den Algen viele Stoffe, welche er mit besonderen Namen belegt. Zu den von Payen angeführten Stoffen fügt er noch die gummiartigen Stoffe hinzu, welche in den Zellen enthalten sind.

Meine Untersuchungen erstrecken sich auf eine auf dem Lande, auf Baumstämmen lebende Alge, *Protococcus vulgaris*. Ich fand in dieser ausser mehreren von den angeführten Körpern noch zwei, die ich in ziemlich reichlicher Menge darstellen konnte, um ihre Eigenschaften und Zusammensetzung untersuchen zu können.

Behandlung mit Alkohol. Wird die Pflanze mit heissem absoluten Alkohol behandelt und unterm Mikroskope betrachtet, so färben sich die kleinen Zellchen grüner und geben an das Lösungsmittel eine Substanz ab, welche nach dem Verdampfen desselben in feinen Nadeln krystallisirt. Werden diese Nadeln mit einigen Tropfen Aether gewaschen, so werden sie vollkommen farblos.

Durch vollständiges Ausziehen mehrerer 100 Grammen der Pflanze mit rektificirtem Alkohol, erhielt ich eine sehr dunkelgrüne Flüssigkeit, welche sich an der Luft oxydirte und dunkler wurde. Die im Wasserbade hinreichend concentrirte Flüssigkeit schied körnige Krystalle aus, die von einer gefärbten gallertartigen Masse eingeschlossen waren. Die Masse wurde mit kaltem Aether vollständig ausgewaschen und der Rückstand nochmals in Alkohol umkrystallisirt. So erhielt ich eine ganz weisse, sehr leichte Substanz, die sich ähnlich wie die fetten Säuren mit Basen verbindet; ich nenne sie *Phycinsäure*; ihre Haupteigenschaften und Zusammensetzung sind folgende:

Physikalische Eigenschaften. Die Phycinsäure ist blendend weiss, etwas fettig anzufühlen, vollkommen unlöslich in Wasser, ohne Geruch, ohne Geschmack, im reinen Zustande an der Luft unveränderlich. Ihr spec. Gewicht ist im geschmolzenen Zustande 0,896. Sie schmilzt bei ohngefähr 136° und färbt sich dabei etwas braun. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer krystallisirten seidenartigen, weissen Masse, wenn sie nicht zu weit erhitzt wurde. Bei 250° beginnt sie zu kochen und zersetzt sich allmählich unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches. Der Siedepunkt steigt beständig. Sie ist löslich, vorzüglich in der Wärme, in Alkohol, Aether, Aceton, ätherischen und fetten Oelen. 15 Theile kochender absoluter Alkohol lösen 1 Theil. Beim Erkalten gerinnt die Auflösung zu einer undeutlich krystallisirten Masse. Wendet man eine vierfache Menge Alkohol an, so erhält man durch langsames Verdampfen nadel förmige Krystalle, welche sternförmig gruppirt, weiss, undurchsichtig und 2—3 Millimeter lang sind; deren Form aber nicht hinreichend deutlich ist, um ihr Krystallsystem bestimmen zu können. Das Haufwerk der Krystalle ist sehr locker, einige Grammen genügen, um ein Krystallisirgefäss von 15—20 Centi-

meter Durchmesser zu füllen. Die Substanz brennt mit rauhender, wenig russender Flamme, wie die Fettsäuren.

Chemische Eigenschaften. Die in Alkohol von 85° gelöste Phycinsäure verändert selbst in der Wärme die Pflanzenfarben nicht. Nur wegen der Bildung salzartiger Verbindungen mit Basen habe ich sie in die Klasse der Säuren eingereiht.

Bei der gewöhnlichen Temperatur sind die meisten Metalle und nicht metallischen Körper ohne Einwirkung auf sie.

Trockenes Chlor und Sonnenlicht scheinen sie nicht anzugreifen. Jod und Phosphor wirken nur bei ihrem Schmelzpunkt auf sie ein.

Kalium zersetzt beim Erhitzen die trockne Phycinsäure und giebt unter andern Producten Cyanwasserstoffsäure; sie ist daher stickstoffhaltig, wovon ich mich auch durch ihr Verhalten gegen Natronkalk überzeuge.

Einwirkung der Basen. Kali und Natron verbinden sich in wässriger und weingeistiger Lösung vorzüglich in der Wärme direct mit der Phycinsäure zu salzartigen Verbindungen. Diese sind besonders in warmem Wasser löslich, und reagiren neutral; sie krystallisiren im Wasser in sehr feinen Nadeln, die beim Trocknen undeutlich sind, die sich aber in der Mutterlauge gut erkennen lassen, wo sie eine gallertartige Masse bilden. Sie lösen sich und krystallisiren leichter in Alkohol von 90°. Ihre Lösungen schäumen und sind schlüpfrig wie Seifenlösung. Selbst die schwächsten Säuren zersetzen sie und scheiden Phycinsäure ab. Indessen werden sie durch die Kohlensäure der Luft nicht verändert, so dass sie nicht unter der Luftpumpe dargestellt zu werden brauchen.

Ammoniakgas oder seine Lösung vereinigen sich direct mit der Phycinsäure.

Durch doppelte Zersetzung kann man die meisten andern Salze, die unlöslich sind, erhalten.

Das Silbersalz ist beim Fälln weiss, verändert sich aber am Licht und wird bald schwarz.

Einwirkung der Säuren. Concentrirte Schwefelsäure löst die Phycinsäure unter geringer Färbung auf. Wasser fällt daraus die schwache Säure. Absoluter Alkohol bringt die noch ganz heisse Flüssigkeit zum Gerinnen. Gewöhnliche Salpetersäure greift die Phycinsäure unter 100° sehr langsam an; nach mehr-

stündiger Einwirkung im Wasserbade bildet sich über der Flüssigkeit ein leichtes Oel, das wenig flüchtig, an der Luft veränderlich, von sehr scharfem und sehr angenehmem Geruch ist; in der Flüssigkeit findet sich ein krystallinischer, saurer Körper.

Die übrigen Säuren schienen mir keine besonderen Veränderungen hervorzubringen.

Destillation. Wird die Phycinsäure in einem verschlossenen Gefäße destillirt, so zersetzt sie sich und giebt anfangs ein farbloses Oel, später andere ebenfalls ölartige und flüssige Producte von eigenthümlichem Geruch, die nach dem Erkalten nicht fest werden. Diese Flüssigkeiten sind unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol.

Zusammensetzung; qualitative Analyse. Wird die Phycinsäure in reinen Probiröhrchen erhitzt und geschmolzen, so giebt sie kein Wasser ab und verliert nichts am Gewicht. Sie krystallisirt demnach wasserfrei, und enthält ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff.

Quantitative Analyse.

I. 0,400 Grm. Subst. lieferte	0,420 Wasser	= 11,72 p. C. H.
	1,038 Kohlens.	= 70,77 p. C. C.
II. 0,350 Grm. Subst. gab	0,373 HO	= 11,82 p. C. H.
	0,896 CO ₂	= 69,86 p. C. C.
III. 0,4985 Grm. Subst. gab	0,540 HO	= 12,03 p. C. H.
	1,275 CO ₂	= 69,79 p. C. C.
IV. 0,400 Grm. Subst. gab	0,420 HO	= 11,66 p. C. H.
	1,040 CO ₂	= 70,90 p. C. C.
V. 0,299 Grm. Subst. gab	0,320 HO	= 11,90 p. C. H.
	0,765 CO ₂	= 69,76 p. C. C.
VI. 0,500 Grm. Subst. gab	0,516 HO	= 11,46 p. C. H.

Das Mittel dieser Analysen führt zu folgenden Procenten:

Kohlenstoff 70,22 p. C.

Wasserstoff 11,76 p. C.

Bestimmung des Stickstoffs.

I. 0,5 Grm. Substanz lieferte:

15 C. C. trockenes Stickstoffgas bei 0° und 760 Millimeter Druck; diese entsprechen 0,0189 Grm. = 3,78 p. C. N.

II. 0,6 Grm. Substanz lieferten:

17,5 C. C. trockenen Stickstoff von 0° und 760 Millimeter Druck, deren Gewicht 3,67 p. C. N. entspricht.

Das Mittel der beiden Resultate ist = 3,72 p. C. N.

Das Mittel der Versuche giebt:

Kohlenstoff	70,22
Wasserstoff	11,76
Stickstoff	3,72
Sauerstoff	14,30
	<hr/>
	100,00

Ehe ich eine Formel aus diesen Zahlen ableite, werde ich erst neue Analysen besonders mit dem Silber- und Bleisalz anstellen.

Bereitung. Das schnellste Mittel die Phycinsäure aus der Pflanze darzustellen, scheint mir folgendes zu sein: 1 Kilogramm *Protococcus* wird 3 oder 4 Stunden hindurch im Wasserbade bei 50 — 100° mit ohngefähr 4 Liter Alkohol von 85° in einem Destillirapparat digerirt. Die Masse wird dann ausgepresst und die filtrirte grüne Flüssigkeit zur Hälfte verdampft. Beim Erkalten scheidet sich die Phycinsäure körnig oder krystallinisch aus. Durch Filtriren wird sie von der grünen Flüssigkeit getrennt. Sie wird mit Alkohol oder besser mit kaltem Aether mehrmals gewaschen und endlich in Alkohol so lange umkrystallisirt, bis die noch heißen Flüssigkeiten vollkommen farblos sind. Aus 1 Kilo *Protococcus* erhielt ich ohngefähr 10 Grm. reine Phycinsäure.

Zuckerartige Substanz des Protococcus.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Phycinsäure abgeschieden ist, trennt sich in der Wärme nach der Verflüchtigung des Alkohols in zwei Theile: der oben aufschwimmende enthält den unreinen Farbstoff, der andere wenig gefärbte Theil besitzt einen sehr süßen Geschmack.

Bei gelindem Verdampfen bilden sich in letzterem prismatische Krystalle, welche von einer Art schwärzlichgrüner Melasse eingehüllt sind. Durch Pressen zwischen Leinwand werden diese Krystalle zum Theil von Syrup befreit. Durch Waschen mit etwas kaltem Wasser und zwei oder dreimaliges Umkrystallisiren in Wasser erhält man vollkommen farblose, durchsichtige Krystalle des eigenthümlichen zuckerartigen Stoffes, welcher hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften sich sehr dem Mannit nähert und den ich *Phycit* nenne.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Der *Phycit*

ist fest, krystallisirt sehr leicht in Prismen mit rechtwinkliger Basis, die an den Endkanten abgestumpft sind, so dass oft durch die Ausdehnung der modificirten Facetten wirkliche Oktaëder entstehen. Diese Krystalle sind leicht isolirt zu erhalten; sie sind vollkommen farblos, durchsichtig, mit sehr deutlichen Facetten versehen. Sie können sehr gross sein. Aus concentrirten Lösungen, die kaum ein Volumen von 20 C. C. einnehmen, bilden sich beim freiwilligen Verdunsten bei 20—30° Krystalle, die bis zu 1 Centimeter Länge oder Breite haben. Diese Art von Krystallisation zeigt keine mir bekannte Zuckerart. Indessen besitzt sie Dumas's Orcin, das sich durch seine schöne Krystallform und durch seinen zuckerartigen Geschmack auszeichnet.

Der Phycit hat ein spec. Gew. von 1,59. In Wasser, selbst in kaltem ist er leicht löslich, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus etwas verdünntem Alkohol krystallisirt er in kleinen rhombischen Oktaëdern. Sein Geschmack ist rein zuckerartig und sehr frisch. Das Erfrischende auf der Zunge erklärt sich leicht durch die Wärmeabsorption, welche sein schnelles Schmelzen bewirkt. Indessen macht er weniger süß als der Rohrzucker.

Er schmilzt ohngefähr bei 112° zu einer farblosen Flüssigkeit ohne Wasser abzugeben.

Im Momente des Festwerdens steigt das Thermometer stets einige Grade. Das Aufwallen beginnt gegen 160°, ohne dass eine sichtbare Veränderung eintritt.

Es zeigt sich alsdann ein eigenthümlicher Geruch, welchen weder der Mannit noch eine andere zuckerähnliche Substanz zeigt und den ich nur mit dem des etwas angebrannten Mehles vergleichen kann. Die Temperatur steigt allmählich und die Substanz zersetzt sich endlich vollständig, aber ohne Aufblähen. Auf glühende Kohlen geworfen verbreitet er den Geruch des gebrannten Zuckers.

Der Phycit ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht, und ist nicht gährungsfähig. Er verändert die Pflanzenfarben nicht, und wird nicht gefällt durch das basisch essigsäure Bleioxyd, wohl aber durch das ammoniakalisch gemachte.

Die Basen, Kali, Natron, Baryt, Kalk, Ammoniak verändern

ihn selbst in der Siedehitze nur sehr schwierig, und geben keine den Saccharaten ähnliche Verbindungen.

Die meisten Säuren scheinen ihn ebenfalls nicht zu verändern. Schwefelsäure löst ihn ohne Mitwirkung von Wärme. Wenn man die Flüssigkeit mit Baryt sättigt, filtrirt und verdampft, so erhält man eine nicht alkalische Flüssigkeit welche krystallisirt und ein bitteres Barytsalz giebt.

Salpetersäure löst ihn schnell, zersetzt ihn beim Kochen unter Entwicklung reichlicher rother Dämpfe. Das Hauptproduct ist Oxalsäure.

Zusammensetzung. Der Phycit enthält keinen Stickstoff.

I. 0,359 Grm. Subst. lieferte 0,275 Grm. HO = H = 8,51
 0,515 Grm. CO₂ = C = 39,14
 O = 52,35
 100,00

II. 0,5 Grm. Substanz lieferte 0,358 HO = H = 7,96
 0,721 CO₂ = C = 39,32
 O = 52,72
 100,00

III. 0,340 Grm. Substanz lieferte 0,2518 HO = H = 8,23
 0,484 CO₂ = C = 38,85
 O = 52,92
 100,00

Diesen Resultaten zufolge würde die Zusammensetzung des Phycits sein:

Kohlenstoff	39,10
Wasserstoff	8,23
Sauerstoff	52,67
	<hr/> 100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel C₁₂H₁₅O₁₂ welche verlangt:

C	39,33
H	8,25
O	52,46
	<hr/> 100,00

Hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften bildet der Phycit mit dem Mannit und der Dulcose einen Anhang zu den eigentlichen Zuckerarten.

Bereitung. Der Phycit wird erhalten, wenn man *Protococcus* mehrere Stunden mit reinem Wasser sieden lässt. Die

filtrirte und entfärbte Flüssigkeit wird bis zur Syrupconsistenz verdampft; man versetzt sie mit Alkohol von 95° oder mit basisch essigsäurem Bleioxyd, um die gummiartigen Stoffe zu fällen; die Flüssigkeit scheidet beim langsamen Verdampfen Krystalle von Phycit ab. Dieses Verfahren ist einfacher als das früher angegebene, und giebt sofort farblose Krystalle.

Löslicher Farbstoff. Der lösliche Farbstoff, welcher die Phycitkrystalle einschliesst, scheint eine eigenthümliche, grüne Substanz zu sein; sie ist leicht löslich in Wasser, besitzt einen bitteren Geschmack und einen Geruch wie Süssholz.

Grüner in Wasser unlöslicher Farbstoff. Dieser in Alkohol und Aether lösliche Farbstoff ist nicht das Chlorophyll Pelletier's und Caventou's, dieses scheint ein heterogenes, festes, unerschmelzbares, in heissem Wasser etwas lösliches, in Essigsäure leicht lösliches Harz zu sein. Er gehört auch nicht zu einer der von Berzelius angeführten Modificationen.

Die Schwierigkeit diesen nicht krystallisirbaren Stoff rein darzustellen, erlaubt mir nicht seine Eigenschaften zu bestimmen. Ich werde später auf diesen Stoff zurückkommen, und zugleich die Lücken ausfüllen, welche sich in der gegenwärtigen Arbeit noch finden.

III.

Ueber die Umwandlung der Salicylsäure in einfach gechlorte Benzoessäure.

Von

L. Chiozza.

(Compt. rend. XXXIV. No. 22, 850.)

Aus den Arbeiten Cahours ist es bekannt, dass, wenn das Phosphorsuperchlorid mit gewissen flüchtigen organischen Säuren, mit 2 oder 3 Aequivalenten Sauerstoff in Berührung gebracht wird, Phosphoroxychlorür, Chlorwasserstoffsäure und die Chlorüre der Radikale dieser Säuren gebildet werden.

Diese Reaction wird bei der Benzoesäure durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Einige im Laboratorium Gerhardt's unternommene Versuche, zur Darstellung des Salicylchlorürs, zeigten mir, dass die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Salicylsäure nicht so rein ist, wie bei den von Cahours untersuchten Säuren.

Sieht man von den secundären Producten der Reaction ab, so kann man sie durch dieselbe Gleichung ausdrücken, wie bei der Benzoesäure, jedoch mit dem Unterschiede, dass das Product sich nicht unmittelbar in Chlorwasserstoffsäure und in Chlorsalicyl spaltet, und dass diese Spaltung indem sie weiter fortschreitet, nicht Chlorsalicyl, sondern die damit isomere einfach gechlorte Benzoesäure liefert.

Wenn man die Flüssigkeit, welche durch die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Salicylsäure erhalten wird, der Destillation unterwirft, so bemerkt man ein rasches Steigen der Temperatur; gegen Ende der Destillation bläht sich die Flüssigkeit auf, und hinterlässt als Rückstand eine sehr leichte Koble.

Rektificirt man dieses Destillationsproduct, und sammelt nur das bei 200—250° übergehende, so erhält man eine öartige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche einen erstickenden Geruch besitzt. Diese Flüssigkeit wird nur langsam durch kaltes Wasser zersetzt; kochendes Wasser verwandelt sie aber sofort in Chlorwasserstoffsäure und in einfach gechlorte Benzoesäure.

Die Schwierigkeit den öartigen Körper rein zu erhalten, verhinderte mich ihn zu analysiren; indessen kann man ihn, in Folge der Art und Weise seiner Zersetzung, betrachten, als ein Chlorhydrat der einfach gechlorten-Benzoesäure, von der Formel:

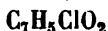


Ich erinnere hier, dass Stenhouse schon die einfach gechlorte Benzoesäure erhalten hat, die aber mit mehrfach gechlorten Producten der Benzoesäure gemengt war.

Die reine einfach gechlorte Benzoesäure stellt schöne glänzende Nadeln dar, welche denen der Salicylsäure ähnlich sind, von welcher sie sich leicht unterscheidet, da sie nicht durch Eisenoxydsalze violett gefärbt wird. Sie unterscheidet sich auch in allen ihren Eigenschaften von dem ihr isomeren Chlorsalicyl Piria's.

Sie löst sich ziemlich reichlich in kochendem Wasser, aus dem sie beim Erkalten fast vollständig wieder abgeschieden wird. Ihr Schmelzpunkt liegt einige Grade höher als der der Benzoesäure. Sie sublimirt ohne Zersetzung.

Die Analyse ergab Resultate, welche mit der Formel



übereinstimmen.

Das Aequivalent der einfach gechlorten Benzoesäure wurde durch die Analyse des Silberosalzes festgestellt, welches enthält:



Dieses Salz bildet einen krystallinischen Niederschlag.

Das Barytsalz gab mir Verhältnisse, welche mit der Formel



übereinstimmen.

IV.

Ueber die Zusammensetzung des Walraths.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Hr. Heintz hat der Berliner Akademie eine Arbeit über diesen Gegenstand vorgelegt. Ein Auszug der Abhandlung, welche ausführlich in Poggendorff's Annalen erscheint, ist folgender:

Der Walrath ist von Chevreul für eine Verbindung von Aethyl ($\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O} + \text{HO}$) mit Margarinsäure und Oleinsäure gehalten worden. Später wiesen Dumas und Stass nach, dass bei Einwirkung von Kalihydrat auf Aethyl bei einer Temperatur von $210 - 220^\circ \text{C}$. unter Wasserstoffgasentwicklung das Kalisalz einer Säure gebildet wird, welche sie Aethylsäure nannten, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_3 + \text{HO}$ ausgedrückt werden und deren Schmelzpunkt bei 55°C . liegen sollte. Kurze Zeit darauf untersuchte Smith den Walrath, und glaubte dargethan zu haben, dass er nichts anderes sei als eine Verbindung dieser Aethylsäure mit Aethyl. Die Arbeit des Hrn. Heintz weist nach, dass die Zusammensetzung des Walraths eine viel complicirtere ist, dass bei seiner Verseifung allerdings

Aethyl, aber keine Aethylsäure, sondern ein Gemisch einer ganzen Reihe von Säuren entsteht, ja endlich, dass die Aethylsäure, d. h. eine chemisch reine Substanz von der Formel $C_{22}H_{31}O_3 + HO$ und dem Schmelzpunkt $55^{\circ} C.$ gar nicht existirt.

Die Methode, welcher sich Hr. Heintz bei der Untersuchung des Walraths bediente, war in Kürze folgende. Ein Gewichtstheil festes trockenes kaustisches Kali, das rein von kohlensaurem Kali und andern Verunreinigungen war, wurde in vielem Alkohol gelöst und diese Lösung mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht käuflichen gereinigten Walraths gekocht, bis dieser aufgelöst war. Auf diese Weise geschah die Verseifung in kurzer Zeit. Die Lösung wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Chlorbaryum gefällt, und die Flüssigkeit noch warm filtrirt. Der Barytniederschlag wurde mit heissem Alkohol vollständig vom Aethyl befreit. So wurde eine erste Portion von Barytsalzen erhalten. Die alkoholische Lösung lieferte noch eine zweite Portion, als der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt wurde. Dieses Barytsalz war im Aether nicht löslich. Eine dritte geringe Menge endlich wurde erhalten, als die ätherische Lösung verdunstet, das rückständige Aethyl längere Zeit mit Salzsäure gekocht, die vom Baryt befreite fette Masse in Alkohol gelöst, das beim Erkalten sich abscheidende Aethyl ausgepresst, die abgepresste Flüssigkeit weiter verdunstet, das weiter abgeschiedene Aethyl ausgepresst und die zuletzt übrig bleibende alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurer Baryterde gefällt wurde. Das hier gewonnene Barytsalz konnte mit kaltem Alkohol gewaschen werden.

Es waren nun das abgepresste Aethyl, die alkoholische Lösung, welche von dem letztgenannten Barytsalzn abgepresst war, endlich die drei Barytsalze zu untersuchen.

Das Aethyl fand Herr Heintz, nachdem er es von einer geringen Menge nicht verseiften Cetins getrennt hatte, genau so zusammengesetzt, wie Dumas, nämlich gemäss der Formel $C_{32}H_{33}O + HO$.

In der alkoholischen Flüssigkeit aber, welche von dem letzt-erwähnten Barytniederschlage getrennt worden war, fand sich neben einer gewissen Menge Aethyl ein eigener, sehr leicht schmelzbarer, sehr leicht in jedem Verhältniss in Alkohol löslicher, in Wasser nicht löslicher Stoff, der schwerlich rein von

Aethyl war. Schon bei 10—12° C. ist dieser Körper flüssig. Er kann nur dadurch vom Aethyl getrennt werden, dass man die alkoholische Lösung in die Kälte stellt und das sich in fester Gestalt Abscheidende abpresst. In der Lösung bleibt endlich dieser Körper, der durch Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung, der man während des Kochens allmählich Wasser zusetzt, von noch etwa vorhandenen geringen Mengen fetter Säuren befreit werden kann. Die Analysen dieser Substanz führten zu der Formel $C_{18}H_{18}O_2$.

Die fetten Säuren, welche aus den drei verschiedenen Barytsalzen dadurch erhalten wurden, dass jedes für sich mit verdünnter Salzsäure gekocht wurde, hat Hr. Heintz nach der Methode untersucht, durch welche es ihm gelungen ist, die wahre Natur des Menschenfettes zu ermitteln, wie diess schon in einer früheren Sitzung mitgetheilt worden ist*). Er wendete zu den partiellen Fällungen aber nicht essigsaures Bleioxyd, sondern essigsaure Baryterde an. Da es jedoch möglich war, dass eine oder die andere dieser Säureportionen schon von gewissen Bestandtheilen der fetten Säuren frei sein möchten, wodurch ihre Reinigung erleichtert werden dürfte, so hat Hr. Heintz jede dieser Portionen besonders untersucht.

Die geringe Menge der fetten Säuren, welche zuletzt an Baryt gebunden abgeschieden worden waren, konnte nur benutzt werden, um nachzuweisen, dass darin eine geringe Menge Oelsäure, oder einer anderen in ihrem Hydrate weniger Wasserstoff- als Kohlenstoff-Atome enthaltenden Säure, enthalten ist. Diese Säureportion war ein Gemisch geringer Mengen verschiedener Säuren.

Die zuerst von Aethyl abgeschiedene Säureportion, welche die Hauptmasse der aus dem Walrath durch Verseifung gebildeten Säuren enthielt, wurde in wenig Alkohol kochend gelöst. Die sich beim Erkalten ausscheidenden Säuren wurden durch eine kräftige Presse abgepresst und diess mehrmals wiederholt, um die etwa vorhandene Oelsäure ganz zu entfernen. Die so erhaltene feste Säure wurde durch partielle Fällung mit essigsaurer Baryterde aus der alkoholischen Lösung in verschiedene Portionen gesondert. Die zuerst an Baryterde gebunden nieder-

*) Diese Berichte, Jahrgang 1851. S. 484.

fallende Säureportion enthielt eine Säure, die durch Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 64° C. erhielt. Wahrscheinlich enthielt diese Portion Stearophansäure, die jedoch nicht im reinen Zustande erhalten werden konnte, weil sie in zu geringer Menge vorhanden war.

Die folgende Portion gab durch Umkrystallisiren eine bedeutende Menge reiner *Margarinsäure*, die an allen Eigenschaften und an der Zusammensetzung als solche erkannt wurde.

Die dritte Portion lieferte, gleichfalls nach anhaltendem Umkrystallisiren, vollkommen reine *Palmitinsäure*.

Aus der vierten Portion konnte durch blosses Umkrystallisiren keine reine Säure mehr gewonnen werden. Herr Heintz vereinigte sie daher mit der durch das Auspressen der erkalteten alkoholischen Lösung der fetten Säure abgeschiedenen Säureportion, nachdem diese in Bleisalz verwandelt und dieses durch Extraction mit Aether vom ölsauren Bleioxyd getrennt worden war. Es zeigte sich, dass der Aether zwar nicht reines ölsaures Bleioxyd auszog, aber jedenfalls die Verbindung einer Säure, deren Hydrat weniger Wasserstoff- als Kohlenstoff-Atome enthält, die freilich noch mit den Bleisalzen anderer fetter Säuren gemischt war. Ausserdem löste der Aether eine indifferente, in Alkohol, selbst kochendem, nur schwer lösliche, butterartige Substanz, deren Analyse zu der Formel $C_8H_{26}O_4$ führte. Sie war ohne Zweifel nicht ganz rein.

Aus dem im Alkohol leichter löslichen Theile der fetten Säuren des Walraths gelang es Herrn Heintz zwei Säuren abzuscheiden:

Myristinsäure, die bei $44,5^{\circ}$ C. schmilzt und aus $C_{28}H_{27}O_3 + HO$ besteht, und

Cocinsäure, die bei $34,5^{\circ}$ C. schmilzt und aus $C_{26}H_{25}O_3 + HO$ besteht. Letztere erhält man am besten rein, wenn man die am schwersten mit Baryt verbunden niederfallenden, um 33° C. schmelzenden Säureportionen in das Magnesiasalz umwandelt, indem man sie in wenig Alkohol unter Zusatz von Ammoniak löst und mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia fällt. Die cocinsäure Magnesia bleibt im Alkohol gelöst. Die daraus dargestellte fette Säure kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Endlich der Theil der Barytsalze, welcher durch Aether vom

Aethyl getrennt war, lieferte eine bei $33,5^{\circ}$ C. schmelzende Säure. Durch Umkrystallisiren stieg aber der Schmelzpunkt bis 59° C. Die so gewonnene Säure erstarrte ganz ähnlich, wie die Margarinsäure. Ohne Zweifel enthielt sie diese Säure neben geringen Mengen anderer Säuren. Die alkoholischen Lösungen, von welchen diese Säure getrennt war, wurden mit Ammoniak gesättigt und mit essigsaurem Bleioxyd, das in Alkohol gelöst war, gefällt. Der Bleiniederschlag wurde gewaschen und mit Aether erschöpft, um die Oelsäure zu entfernen. In der That fand sich, dass die in dem gelösten Bleisalz enthaltene Säure weniger Wasserstoff- als Kohlenstoff-Atome enthielt. Sie war als ein Gemenge von Oelsäure oder einer ihr analog zusammengesetzten fetten Säure mit andern fetten Säuren zu betrachten. Die aus dem in Aether unlöslichen Bleisalz wieder abgeschiedene Säure enthielt neben geringen Mengen Margarinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure eine fünfte Säure, die Herr Heintz *Cetinsäure* nennt. Sie wurde dadurch erhalten, dass durch partielle Fällung mit einer nur geringen Menge essigsaurer Baryterde die Margarinsäure und Palmitinsäure abgeschieden wurden. Die in der Alkohollösung gebliebene Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit essigsaurer Talkerde versetzt. Die Flüssigkeit wurde vom Niederschlage getrennt, aus letzterem die Säure wieder abgeschieden und diese noch einmal auf dieselbe Weise behandelt. Die nun von der Magnesia wieder abgeschiedene Säure wurde endlich umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant blieb.

Diese Säure, die Cetinsäure, schmilzt bei $53,5^{\circ}$ C.; erstarrt in concentrisch gruppirten, perlmutterartig glänzenden Blättchen und besteht aus $C_{36}H_{29}O_3 + H_2O$.

Nach dieser Untersuchung besteht der Walrath aus den Verbindungen des Aethyls oder Cetyloxyds mit Margarinsäure, Palmitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure, Cocinsäure. Herr Heintz nennt diese Verbindungen:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1) Margäthyl = margarinsaures Cetyloxyd | $C_{34}H_{33}O_3 + C_{32}H_{33}O$ |
| 2) Palmäthyl = palmitins. Cetyloxyd | $C_{32}H_{31}O_3 + C_{32}H_{33}O$ |
| 3) Cetäthyl = cetins. Cetyloxyd | $C_{30}H_{29}O_3 + C_{32}H_{33}O$ |
| 4) Myristäthyl = myristins. Cetyloxyd | $C_{28}H_{27}O_3 + C_{32}H_{33}O$ |
| 5) Cocäthyl = cocins. Cetyloxyd | $C_{26}H_{25}O_3 + C_{32}H_{33}O$ |

Ausserdem scheint eine geringe Menge Oelsäure unter den Verseifungsproducten des Walraths zu sein. Gleichzeitig ist aber auch etwas Glycerin darin, ohne Zweifel von dem Oele herrührend, aus dem der Walrath herauskrystallisirt war. Die wahrscheinlich vorhandene Oelsäure ist daher wohl als Olein dem Walrath beigemengt. Die beiden indifferenten Stoffe, welche Herr Heintz in den Verseifungsproducten des Walraths neben dem Aethyl fand, sind vielleicht auch mit den gefundenen Säuren verbunden darin enthalten. Von dem in Alkohol so sehr leicht löslichen, der deshalb durch kalten Alkohol aus dem Walrath müsste ausgezogen werden können, ist diess gewiss, da derselbe sich eben dadurch nicht ausziehen lässt. Von dem andern ist es zweifelhaft. Beide Körper bilden sich aber nur in so geringer Menge aus dem Walrath, dass sie als unwesentliche Bestandtheile desselben zu betrachten sind. Sie sind vielleicht Producte der durch die Respiration eingeleiteten Oxydation des Aethyls.

Merkwürdig ist, dass durch Verseifung des Walraths eine ganze Reihe der fetten Säuren ohne Auslassung eines Gliedes gebildet wird. Es ist wahrscheinlich, dass diese Reihe sechs Glieder, von der Stearophansäure bis zur Cocinsäure, umfasst. Wahrscheinlich bildet sich zunächst stets die an Kohlenstoff reichste Verbindung, welche durch den allmählichen Einfluss des durch die Respiration in den Organismus der Cetaceen eingeführten Sauerstoffs unter Kohlensäure- und Wasserbildung in die anderen Glieder dieser Reihe übergeführt wird, ähnlich wie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure und auf Proteinsubstanzen eine grosse Zahl der Säuren derselben Reihe entsteht, welche jedoch freilich bei dem energischeren Oxydationsprocess schon mehr Kohlenstoff und Wasserstoff verloren haben.

Endlich ist es Herrn Heintz gelungen, nachzuweisen, dass die durch Einwirkung von Kalikalk auf Aethyl bei 210—220° C. entstehende Säure eine Mischung mehrerer Säuren ist, in der die Palmitinsäure ohne Zweifel den Hauptbestandtheil ausmacht. Denn durch zweimalige partielle Fällung der sogenannten Aethylsäure mit essigsauerm Baryt erhielt Hr. Heintz eine bei 61,3° C. schmelzende, sich der Palmitinsäure ganz ähnlich verhaltende Säure. Herr Heintz behält sich vor, die Producte der Einwirkung des Kalikalks auf das Aethyl noch genauer zu studiren.

IV.

Ueber die flüssige socotrinische Aloe.

Von

Jonathan Pereira.

(Journ. de pharm. et de chim. Juin 1852. 448.)

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass die in England eingeführte Aloe hinsichtlich der Consistenz beträchtlich variirt, und dass sie bisweilen in sehr weichem Zustande vorkommt. Häufig findet man das Innere einer Masse dieser Aloesorte ganz weich, während das Aeussere hart und fest ist.

In der dritten Auflage meiner *Eléments de matière médicale* habe ich kurz eine halbflüssige Socotrinaleoe beschrieben, die die Farbe des Palmöls und einen sehr starken Geruch besitzt. Damals konnte ich sie nicht genauer untersuchen; in der neuern Zeit ist aber viel davon eingeführt worden, dass ich sie von Neuem untersuchen konnte; da sie der rohe oder nicht gekochte Saft der Pflanze zu sein scheint, so schlage ich vor, sie, zur Unterscheidung von der gewöhnlichen socotrinischen Aloe, mit dem Namen des *Saftes der socotrinischen Aloe* zu bezeichnen.

Die Herren Horner, Besitzer der ganzen, gegenwärtig eingeführten Masse, theilten mir mit, dass dieser Saft von den am rothen Meere wohnenden Arabern gekauft worden sei, nach deren Aussage er der reine, nicht gekochte, noch unveränderte Saft der Aloe ist. Er ist auf dem Wege über Madras, in sechs Centimeter enthaltenden Tonnen gekommen. Der Inhalt einiger Tonnen hatte während der Reise eine Zersetzung erlitten.

Diese Aloe hat die Consistenz eines flüssigen Honigs; sie ist dunkelorange gelb und besitzt einen ähnlichen, aber viel stärkeren Geruch, als die socotrinische Aloe. In der Ruhe trennt sie sich in zwei Theile; der untere Theil ist blässer, undurchsichtig, fein körnig; der obere Theil ist dunkler, flüssig und undurchsichtig und bildet nur den kleinsten Theil der Gesamtmasse.

Der körnige Theil besteht unterm Mikroskop betrachtet aus unzähligen prismatischen Krystallen. Bei 55° C. schmelzen diese Krystalle oder lösen sich und der Saft wird dunkelroth und

durchsichtig. Die wiedererkaltete Flüssigkeit behält ihre Durchsichtigkeit und scheidet keine Krystalle aus. Die verdampfte halbflüssige Aloe liefert ein festes und durchsichtiges Extract, welches alle Eigenschaften der besten socotrinischen Aloe besitzt und keine Spur krystallinischer Structur zeigt. Jacob Bell fand, dass 14 Pfd. dieser Aloe 8 Pfd. 12 Unzen festes Extract oder 62,5 p. C. lieferten.

Wird die halbflüssige Aloe mit kaltem Wasser vermischt, so löst sie sich nicht und wird undurchsichtiger; in der Wärme löst sich aber das Ganze und bildet eine durchsichtige, schön rothe Flüssigkeit. Die Auflösung trübt sich beim Erkalten und bildet einen gelben undurchsichtigen Niederschlag, welcher die amorphe Form des krystallinischen Stoffes ist. Dieser Niederschlag scheidet sich allmählich aus der Flüssigkeit ab und vereinigt sich zu einer harzartigen Masse, zu dem sogenannten *Aloeharz*.

Wenn die halbflüssige Aloe mit rectificirtem Alkohol geschüttelt wird, so schlagen sich aus der Mischung schnell zahlreiche gelbe Krystalle nieder. Dasselbe geschieht, wenn der Saft mit einer Mischung aus gleichen Theilen rectificirtem Weingeist und Wasser verdünnt wird.

Der krystallinische Körper der socotrinischen Aloe scheint das von F. und H. Smith in Edinburg und von Stenhouse beschriebene Aloin zu sein. Stenhouse, dem ich eine Probe gesandt hatte, zweifelt in Folge einiger vorläufigen Versuche nicht, dass dieser Körper mit dem aus der Barbados-Aloe erhaltenen identisch ist. Bei der Vergleichung des Aloins der socotrinischen Aloe mit einer schönen Probe Aloin, welche ich dem Herrn Smith verdanke, fand ich, dass es nur in kleinern und mehr zugespitzten Krystallen vorkommt.

Durch das Austrocknen werden die Krystalle der Socotrin-Aloe sehr zerbrechlich, sie werden dann sehr klein und fast pulverförmig. Eben so wie das Aloin Smith's besitzen diese Krystalle eine sehr deutliche doppelte Strahlenbrechung, depolarisiren das Licht und haben unterm polarisirenden Mikroskope ein schönes Ansehen.

Die Tinctur, welche die halbflüssige Aloe mit rectificirtem oder verdünntem Weingeist bildet, und von der der krystallini-

sche Absatz getrennt worden ist, liefert bei der Destillation eine geistige Flüssigkeit, die den charakteristischen Geruch des Saftes besitzt. Die verdampfte Flüssigkeit liefert ein harzförmiges Extract (roth durchsichtig.)

In der ersten Ausgabe meiner *Éléments de matière médicale* zeigte ich, dass man bei der Digestion der Leberaloe mit rectificirtem Weingeist einen gelblichen, körnigen Absatz erhält, welcher in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Schwefelsäure unlöslich, leicht löslich aber in Aetzkali ist. Dieser körnige Absatz ist identisch mit dem der Socotrialoe.

Unterm Mikroskope zeigt er gleichfalls sehr kleine prismatische Krystalle, welche das Licht depolarisiren. Ich glaube, dass man hieraus schliessen kann, dass die Leberaloe ohne künstliche Wärme dargestellt worden ist, und dass ihre Undurchsichtigkeit von der Gegenwart kleiner Aloinkrystalle herrührt. Wenn die Socotrialoe mit rectificirtem Weingeist digerirt wird, bildet sich ebenfalls ein unlöslicher Theil, dessen Farbe aber, anstatt gelb, dunkelbraun ist. Dieser unlösliche Theil enthält unterm Mikroskope betrachtet ebenfalls depolarisirende Krystalle. Die künstliche Socotrialoe, durch Verdampfen des halbflüssigen Saftes bereitet, liefert bei der Digestion mit Weingeist auch einen unlöslichen, dunkelbraunen Absatz. Ich glaube daher, dass die Socotrialoe sich dadurch von der Leberaloe unterscheidet, dass sie mit Hülfe künstlicher Wärme concentrirt worden ist. Diese Folgerung wird dadurch bestärkt, dass die Leberaloe nach dem Schmelzen die Durchsichtigkeit der Socotrialoe erlangt. Der oben aufschwimmende, helle Theil der halbflüssigen Aloe, von welchem alle Krystalle getrennt worden sind, kann ebenfalls durch Verdampfen ein der Socotrialoe ähnliches Extract erzeugen.

Ich habe seit langer Zeit vermuthet, dass die Leberaloe und die Socotrialoe aus denselben Pflanzen dargestellt würden und in der ersten Ausgabe meiner *Matière médicale* bemerkte ich, dass die Aehnlichkeit des Geruches beider Säuren zu dem Gedanken führe, dass sie von der nämlichen Pflanze erhalten würden. Uebrigens finden sich beide Sorten bisweilen vermischt, die Socotrialoe bildet alsdann Adern in der Leberaloe. Diese Mischung der beiden Sorten lässt sich so erklären, dass das

Festwerden des hellen Theils des Saftes die Socotrinaloe erzeugt hat, während der undurchsichtige Theil die Leberaloe lieferte.

VI.

Ueber die antimonsauren Salze.

Herr H. Rose berichtet in der Berliner Akademie über eine Arbeit des Hrn. L. Heffter, diesen Gegenstand betreffend:

Die Resultate dieser mühsamen und mit Genauigkeit in meinem Laboratorium ausgeführten Arbeit sind zum Theil sehr auffallend und unerwartet. Der Verfasser hat gefunden, dass in den antimonsauren Alkalien der Sauerstoff der Base zu der der Säure sich nur dann wie 1 : 5 verhält, wenn man dieselben in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas oder von kohlensaurem Ammoniak geblüht und darauf mit Wasser behandelt hat, welches etwas kohlensaures Alkali auszieht. Sonst enthält selbst das krystallinische antimonsaure Natron, welches durch Fällung einer Auflösung von antimonsaurem Kali mittelst eines Natronsalzes erhalten worden ist, Natron im Ueberschuss, an Wasser gebunden, so dass in diesem Salze der Sauerstoff des Natrons zu dem der Antimonsäure sich wie 1 : 4,6 verhält. Beim Glühen verliert es seinen Wassergehalt nicht vollständig, indem dieser Ueberschuss des Natrons das Wasser behält, und es gegen Kohlensäure austauscht, wenn diese ihm beim Glühen dargeboten wird. Etwas Aehnliches findet beim antimonsauren Kali statt, und bei allen andern untersuchten antimonsauren Salzen, von denen mehrere in einem deutlich krystallisirten Zustande darzustellen Herrn Heffter gelungen ist. Namentlich sind die Krystalle der Salze der Antimonsäure mit der Magnesia, mit dem Kobaltoxyd und mit dem Nickeloxyd, welche unter einander isomorph sind, deutlich krystallisirt erhalten worden. Sie bestehen aus regulären sechsseitigen Prismen mit gradangesetzter Endfläche. In allen untersuchten antimonsauren Salzen ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem der Antimonsäure wie 1 : 4,6; sie enthalten daher alle etwas überschüssige Base, welche an Wasser gebunden ist, so dass diese Verbindungen als Salze zu

betrachten sind, welche zwei Säuren, Antimonsäure und Wasser, enthalten. Ausserdem enthält das antimonsaure Salz noch Krystallwasser; in den krystallisirten Salzen beträgt dasselbe gewöhnlich 12 Atome; werden dieselben Salze im amorphen Zustande dargestellt, so haben sie gewöhnlich nur 6 Atome Wasser. Die Zusammensetzung für erstere kann man am besten durch folgende Formel: $\dot{R}\dot{H} + 12(\dot{R}\ddot{S}\ddot{b} + 12\dot{H})$ ausgedrückt werden. Erhitzt man sie bis zu 100° C., so verlieren sie 8 Atome Wasser, bei 200° C. 10 Atome und bei 300° C. 11 Atome. In den bis zu 300° C. erhitzten antimonsauren Salzen kann man daher gegen ein Atom Antimonsäure 2 Atome Base annehmen, von denen das eine Wasser ist, und in den bis 200° C. erhitzten 3 Atome Base, wovon 2 aus Wasser bestehen.

VII.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Chondrodits, Humits und Olivins und die Isomorphie der beiden letzteren.

Von

Rammelsberg.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Der Humit, welcher in den Höhlungen der Kalksteinblöcke in dem Tuff der Somma vorkommt, und zuerst im J. 1812 von Bournon unterschieden wurde, ist krystallographisch von Phillips, G. Rose, Marignac und vorzüglich von Scacchi untersucht worden.

Ganz besonders hat Scacchi's Arbeit die merkwürdigen Verhältnisse dargethan, welche das Krystallsystem dieses Minerals auszeichnen. Zugleich weist ihr Verfasser durch neue Messungen an Olivinkrystallen mit Bestimmtheit nach, *dass Olivin und Humit isomorph sind.*

Die chemische Natur des Humits ist aber bis jetzt noch nicht mit voller Sicherheit bekannt gewesen, denn obwohl

Marignac aus seinen Versuchen den Schluss gezogen hat, dass der Humit identisch sei mit dem *Chondrodit*, so waren diese Versuche doch nicht vollständig beweisend, da eine genaue Bestimmung der Kieselsäure fehlte, und die Quantität des Fluors gar nicht ermittelt worden war.

Der nähere Anlass zu der nachfolgenden Untersuchung wurde dem Verfasser gegeben, als Prof. Scacchi in Neapel ihm durch Vermittlung des Herrn G. Rose das Material zu einer vollständigen chemischen Analyse mittheilte. Es sind die Resultate derselben, mit Hinzufügung neuer Analysen vom Chondrodit, nebst einigen Bemerkungen über das Verhältniss der Krystallform zur Mischung von Olivin, Humit und Chondrodit, und die wahrscheinliche Ursache ihrer Isomorphie, welche der Verfasser nun der Akademie vorlegt.

Krystallform des Humits, Chondrodits und Olivins.

Die Krystalle des *Olivins* sind bereits vor längerer Zeit von Herrn G. Rose sehr genau untersucht worden.*) Es möchte zweckmässig sein, die von Scacchi angenommene Bezeichnung der Achsen und Flächen in die von dem Ersteren gebrauchte zu verwandeln, d. h. hier wie bei dem Humit Scacchi's Achsen A und C mit c und a zu vertauschen, und den Werth von a halb so gross zu nehmen, als jener gethan hat.

Das Achsenverhältniss a : b : c ist alsdann:

$$\text{nach G. Rose} = 0,46454 : 1 : 0,5868$$

$$\text{,, Scacchi} = 0,4613 : 1 : 0,57855$$

$$\text{und } 0,46755 : 1 : 0,5866$$

Eine den drei Humittypen gemeinsame Grundform würde
0,46287 : 1 : 0,58223

haben, so dass die Isomorphie beider Substanzen unzweifelhaft ist, wenn auch die Entwicklung ihrer Formen bemerkenswerthe Verschiedenheiten darbietet.

Scacchi hat bekanntlich zu zeigen gesucht, dass gewisse Flächen des Humits sich nur an gewissen Krystallen finden, an andern nicht, und seine zahlreichen Beobachtungen haben ihn veranlasst, drei Gruppen oder Typen zu unterscheiden. In jedem Typus hat er ein Rhombenoktaeder zur Grundform ge-

*) Pogg. Ann. Bd. IV. S. 173.

wählt, welches zu den übrigen Formen der Gruppe in einer ganz einfachen Beziehung steht, und dabei hat sich der merkwürdige Umstand ergeben, dass diese drei Grundformen in dem Verhältniss der Achsen a und b übereinstimmen, c hingegen bei ihnen die Progression $5 : 7 : 9$ bildet. Eine allen gemeinsame Grundform von dem oben angeführten Achsenverhältniss nöthigt zur Annahme minder einfacher Werthe für viele Flächen, welche der Verf. in seiner Arbeit zufolge der oben angedeuteten veränderten Stellung der Krystalle berechnet hat. Er glaubt, dass es für jetzt noch besser sei, bei der Annahme *etner* Grundform zu bleiben, und wagt es nicht, manche Coëfficienten in nahe liegende einfachere zu ändern, weil Scacchi's vieljährige Beobachtungen, und die gute Uebereinstimmung derselben mit der Rechnung'dem entgegenstehen, und überhaupt, wie er demnächst zeigen wird, jene drei krystallographischen Typen auch zugleich einen dreifachen chemischen Unterschied der Krystalle im Gefolge haben.

Nachdem es dem Verf. gelungen war, zu beweisen, dass der *Chondroit* in chemischer Beziehung gleichsam ein vierter Humittypus sei, musste es wichtig sein, seine Krystallform zu kennen, die ohne Zweifel dasselbe Resultat gegeben hätte. Die einzige Beschreibung eines Chondroitkrystalls von Orange-County, New York, welche Dana gegeben hat*), verbreitet jedoch hierüber kein Licht. Der Krystall soll zwei- und eingliedrig sein, die mitgetheilten approximativen Messungen lassen, auch wenn man den zwei- und eingliedrigen Habitus auf Rechnung von Partialformen von Rhombenoktaedern setzt, wie sie beim Humit vorkommen, keine sichere Zurückführung der Flächen auf die des Humits zu.

Zusammensetzung des Chondroits.

Der Verf. hat sich schon früher mit der Analyse dieses Minerals beschäftigt, und diese Versuche jetzt wiederholt, theils weil das Atomgewicht der Talkerde ($= 250$) inzwischen verändert wurde, theils die Methode der Fluorbestimmung durch H. Rose eine grössere Schärfe erhalten hat. Indessen waren

*) *System of Mineralogy, III. Edition, p. 280.*

die Resultate wenig abweichend, und er setzt daher als Mittel von fünf Analysen des nordamerikanischen Chondrodits:

Kieselsäure	33,52
Talkerde	56,30
Eisenoxyd	2,96
Fluor	7,46
	<hr/>
	100,24

So lange man in einer derartigen Verbindung ein Silikat und ein Fluorür annimmt, sind zwei Ausdrücke für den Chondroit möglich. Er ist nämlich entweder eine Verbindung von 1 At. neutralem Fluormagnesium mit 2 At. drittel kieselsaurer Talkerde, $\text{MgFl} + 2\text{Mg}_3\text{Si}$, oder er enthält 1 At. Talkerde mehr, und das Fluorür ist ein basisches, $\text{MgFl} + \text{Mg}$.

Beide Formeln entsprechen aber den Zahlen der Analyse nicht in dem Grade, als man verlangen darf. Bei Annahme der ersten bleibt, wenn man die Menge des Fluormagnesiums berechnet hat, für das Silikat der Sauerstoff in Säure und Basis = 17,42 : 19,98, statt dass er gleich sein sollte. Nimmt man die zweite Formel an, und legt dem Fluormagnesium noch 1 At. Talkerde hinzu, so wird zwar im Silikat jenes Sauerstoffverhältniss = 17,42 : 16,79, d. h. nahe = 1 : 1, allein dann verhalten sich die Magnesiumäquivalente im Fluor und Silikat nicht = 1 : 3, sondern = 1 : 2,63.

Der Verf. verwirft in Folge dessen beide Formeln, und schlägt für den Chondroit dieselbe Constitution vor, die er schon früher für fluorhaltige Silikate, wie Topas, Glimmer, Apophyllit als annehmbar bezeichnet hat, wonach das Fluor mit allen elektropositiven Elementen verbunden und das Fluorür als Vertreter einer analog zusammengesetzten Sauerstoffverbindung gedacht wird.

Alsdann ist der Chondroit ein basisches Silikat mit 4 At. Basis, Mg_4Si , mit dem die analoge Fluorverbindung $4\text{MgFl} + \text{SiFl}_3$ als isomorpher Mischungstheil verbunden ist. Die Analysen ergeben, dass die Aeq. von Fluor und Sauerstoff sich = 1 : 12 verhalten, so dass die Formel des Chondrodits



sein würde.

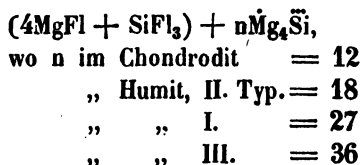
Zusammensetzung des Humits.

Die Analyse der drei Typen war der des Chondrodits gleich, da beide Substanzen dieselben Reactionen, z. B. gleiches Verhalten gegen Säuren zeigen. Das Folgende sind die Mittel der erhaltenen Werthe.

	III. Typ.	I. Typ.	II. Typ.
Kieselsäure	36,67	34,80	33,26
Thonerde	—	—	1,06
Talkerde	56,83	60,08	57,92
Kalkerde	—	—	0,74
Eisenoxydul	1,67	2,40	2,30
Fluor	2,61	3,47	5,04
	<hr/> 97,78	<hr/> 100,75	<hr/> 100,32

Die drei Typen unterscheiden sich mithin durch den Gehalt an Fluor, dessen steigende Menge mit einer Abnahme der Kieselsäure verbunden, worin der Verf. eine Stütze für seine Ansicht von der Constitution dieser Mineralien erblickt.

Auch bei den Humittypen herrscht, gleichwie beim Chondroit, das Sauerstoffverhältniss von Säure und Basis = 3 : 4, der Humit enthält mithin hauptsächlich dasselbe Silikat $Mg_4\bar{Si}$, wie der Chondroit, und die drei Typen unterscheiden sich untereinander und von jenem nur durch die Menge des isomorphen Fluorürs. Mit Hülfe einer geringen Correction des gefundenen Fluorgehalts gelangt der Verfasser zu der allen gemeinsamen Formel



ist. Der Fluorgehalt dieser Reihe bildet daher die Progression 9 : 6 : 4 : 3.

Es sind daher die drei Humittypen krystallographisch und chemisch begründet, d. h. die Menge des Fluorürs hat auf die Krystallform der isomorphen Mischung einen erkennbaren Einfluss; mit ihrer Menge vergrößert sich die Achse a, während c kleiner wird.

	Fluor.	Achse a.	Achse c.
III. Typ.	2,61	0,46260	0,58256
I. „	3,47	0,46287	0,58234
II. „	5,04	0,46315	0,58178

Isomorphie des Humits und Olivins.

Die Isomorphie von zwei verschiedenen Sättigungsstufen derselben Basis und Säure, d. h. hier von Mg_3Si und Mg_4Si , wie sie mehrfach, z. B. bei den Turmalinen, bei Augit und Hornblende vorkommt, reiht sich den zahlreichen Fällen an, wo gleiche Form mit nicht analoger Zusammensetzung vereinigt ist.

Der Verf. ist der Ansicht, dass eine solche Isomorphie von einer bestimmten Beziehung der Atomvolumen begleitet ist, die in dem vorliegenden Falle zur Gleichheit wird. Das Atg. von Mg_4Si ist = 1577,3, das spec. Gew. des Humits im Mittel = 3,2, das Atomvolumen mithin (da das Fluorür keinen bemerkenswerthen Einfluss hat) = 493.

Das Atg. des krystallisirten Olivins, welcher 1 At. Eisenoxydul gegen 5 At. Talkerde enthält, ist 1427,6, sein sp. Gew. = 3,44, sein Atomvol. = 415.

Durch Division dieser Atomvolumen durch die Atomenanzahl der Elemente ergeben sich als reducirte Atomvolumen

für Humit 41,08,
 „ Olivin 41,50,

welche als gleich betrachtet werden dürfen.

Die Isomorphie von Humit und Olivin gewinnt noch dadurch an Interesse, dass es auch fluorhaltige Olivine giebt, wie A. Erdmann zuerst an dem Olivin von Elfdalen und Tunaberg gefunden hat. Der Verf. bemühte sich vergeblich, in einem basaltischen Olivin Fluor nachzuweisen.

VIII.**Ueber neue arsenigsaure Salze.**

Von

Girard.

(Compt. rend. XXXIV, 918.)

Wenn man gewöhnliches arsenigsaures Kali ($2\text{KO}, \text{AsO}_3$) in ein Kobalt-, Nickel- oder Silbersalz giesst, so ist der Nieder-

schlag zweibasisch, wie das zur Fällung angewendete Salz und hat zur Formel ($2MO, AsO_3$).

Anders verhält es sich bei Gegenwart ammoniakalischer Salze. Die arsenigsauren Verbindungen, welche in diesem Falle entstehen, unterscheiden sich wesentlich von den gewöhnlichen arsenigsauren, sie sind anderthalbbasisch ($3MO, 2AsO_3$) und bei der Fällung findet reichliche Ammoniakentwicklung statt.

Giesst man zu Nickelchlorür, in einem grossen Ueberschusse von Chlorwasserstoff-Ammoniak gelöst, rasch arsenigsaures Kali, so färbt sich anfangs die Lösung blau, ohne einen Niederschlag zu geben; es entwickelt sich Ammoniak, bald darauf trübt sich die Flüssigkeit und es bildet sich ein weisser, etwas grünlicher Niederschlag, welcher Wasser, arsenige Säure und Nickeloxyd enthält.

Zur Analyse dieses Salzes wurden mehrere Methoden angewendet. Das Salz wurde zu Anfang mit Zink und Salpetersäure, um auf diese Weise das Arsenik vollständig zu trennen, bis zum Kochen erhitzt, nach dem Verfahren von Levöl, und in der filtrirten Flüssigkeit das Nickel durch Kali gefällt. Die arsenige Säure wurde besonders bestimmt, indem ich, nach der von Bussy angegebenen Methode, das arsenigsaure Salz in Chlorwasserstoffsäure löste und eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali hineingoss.

Später wendete ich die folgende Methode an, welche bei Verbindungen von Arsenik und in Ammoniak löslichen Metallen gebraucht werden kann. Nachdem das Salz mit Salpetersäure so lange im Sieden erhalten worden war, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten, sättigte ich die salpetersaure Lösung mit Ammoniak, löste den Niederschlag wieder auf und versetzte die ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum; das Arsenik wurde vollständig als arseniksaurer Baryt gefällt.

In der filtrirten ammoniakalischen Flüssigkeit bestimmte ich hierauf das Nickel als Schwefelnickel, das in Salpetersäure gelöst und durch Kali gefällt wurde.

Eine grosse Zahl von Analysen ergab mir im Mittel:

Nickeloxyd 36,4,

Arsenige Säure 63,6,

entsprechend der Formel $3NiO, 2AsO_3$, welche verlangt:

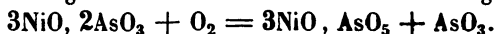
Nickeloxyd 36,2,

Arsenige Säure 63,7.

Der Niederschlag, bei 110° getrocknet, verlor 10,3 p. C. Aq., entsprechend 4 Aeq. Demnach ist seine Formel



Diess Salz ist grünlich-weiss; an der Luft erhitzt verliert es anfangs sein Wasser und wird etwas dunkler grün, hierauf sublimirt arsenige Säure und es bleibt als Rückstand ein gelbes Pulver, welches nicht schmilzt. Dieser Körper enthält noch Arsenik und entfärbt übermangansaures Kali nicht mehr; er zeigt alle Eigenschaften des arseniksauren Nickeloxyds, und die durch Erhitzen verflüchtigte arsenige Säure entspricht genau 1 Aeq. arseniger Säure weniger 2 Aeq. Sauerstoff, welche zur Umwandlung der arsenigen Säure in Arseniksäure nöthwendig sind,



Das Verhalten dieses Salzes beim Erhitzen unterscheidet es von dem gewöhnlichen arsenigsauren Salze, welches schwarz wird.

Salpetersäure zersetzt es und führt es in arseniksaures Salz über. Chlorwasserstoffsäure zersetzt es in arsenige Säure und Nickelchlorür, welches man krystallinisch erhalten kann durch Concentration der Lösung; es löst sich in Ammoniak und giebt eine violette Lösung. Kaustisches Kali zersetzt es in der Hitze und schlägt schwarzes Nickeloxyd nieder.

Kobaltchlorür giebt auf dieselbe Weise eine reichliche Entwicklung von Ammoniak und einen schwach rosenrothen, viel helleren Niederschlag, als das gewöhnliche arsenigsaure Salz, während ein Theil des Kobalts in Ammoniak gelöst bleibt.

Auf dieselbe Weise analysirt, wie das Nickelsalz, gab dasselbe:

Kobaltoxyd 36,2

Arsenige Säure 63,2,

entsprechend der Formel $3\text{CoO}, 2\text{AsO}_3$, welche verlangt

Kobaltoxyd 36,2

Arsenige Säure 63,7.

Das Salz enthält ausserdem 10,3 p. C. Aq., entsprechend 4 Aeq. Seine Formel ist somit



Dieses Salz ist, frisch gefällt, schwach rosenroth, im dichteren Zustande dunkler; es ist löslich in Ammoniak und giebt eine blaue Lösung. Beim Erhitzen verliert es anfangs sein Wasser und färbt sich dunkler, hierauf zersetzt es sich, indem arsenige Säure sublimirt und hinterlässt einen schön blauen Körper als Rückstand, welcher schmilzt und nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Kaustisches Kali zersetzt es in der Hitze unter Ausscheidung von blauem Kobaltoxyd. Salpetersäure löst es, unter Verwandlung in arseniksaures Salz. Salzsäure zersetzt es gleichfalls.

Salpetersaures Silberoxyd mit einem grossen Ueberschuss von salpetersaurem Ammoniak giebt, wenn man tropfenweis arseniksaures Kali hinzusetzt, eine Ammoniakentwicklung und einen vollkommen weissen Niederschlag von anderthalbbasischem arseniksaurem Silberoxyd,

Um dieses zu analysiren, löste ich es in Salpetersäure und führte es in arseniksaures Salz über, fällte das Silber durch Salzsäure und in der filtrirten, mit Ammoniak gesättigten Lösung durch Chlorbaryum das Arsenik als arseniksauren Baryt. Auf diese Weise erhielt ich:

Arsenige Säure	36,4,
Silberoxyd	63,2.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $2\text{AsO}_3, 3\text{AgO}$, welche erfordert:

Arsenige Säure	36,5,
Silberoxyd	63,5.

Dieses Salz schwärzt sich am Lichte, löst sich in Ammoniak und überschüssigem arseniksauren Kali. Salpetersäure zersetzt es unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe und führt es in arseniksaures Salz über; erhitzt, wird es anfangs schwarz, giebt ein Sublimat von arseniger Säure und hinterlässt endlich einen schön rothen Rückstand, welcher schmilzt und arseniksaures Silber zu sein scheint. Mit Kohle geglüht giebt es einen Regulus.

Durch ihre Farbe und die Art und Weise ihres Verhaltens beim Erhitzen unterscheiden sich diese Salze leicht von den gewöhnlichen arseniksauren Salzen.

Was die Theorie ihrer Bildung anbetrifft, so können etliche Thatsachen dienen, sie zu erklären.

1. Das Chlorwasserstoff-Ammoniak giebt mit dem arsenigsauren Kali einbasisches arsenigsaures Kali (KO, AsO_3), Chlorkalium und Ammoniak.



2. Das arsenigsaure Kobaltoxyd ist in Chlorwasserstoffammoniak löslich, denn gießt man in Kobaltchlorür einbasisches arsenigsaures Ammoniak ($\text{NH}_3, \text{AsO}_3$), so bildet sich kein Niederschlag, weil das durch doppelte Wahlverwandtschaft gebildete Chlorwasserstoffammoniak das arsenigsaure Kobalt löst.

3. Das zweibasische arsenigsaure Kobaltoxyd (2CoO, AsO_3) ist gleichfalls in Chlorwasserstoffammoniak löslich.

Gießt man demzufolge arsenigsaures Kali in ein Gemisch von Chlorür und Chlorwasserstoffammoniak, so giebt das arsenigsaure Salz mit dem Chlorwasserstoffammoniak einbasisches arsenigsaures Kali, welches das einbasische arsenigsaure Kobaltoxyd fällt; dieses löst sich eben so wie das zweibasische Salz (2CoO, AsO_3), und diese zwei löslichen Verbindungen verbinden sich,

$$\text{CoO, AsO}_3 + 2\text{CoO, AsO}_3 = 3\text{CoO, 2AsO}_3,$$

um anderthalbbasisches Salz zu bilden.

Das nämliche gilt für Silber und Nickel.

IX.

Ueber den Schwefel, seine scheinbare Auflösung und über den zähen Schwefel.

(Auszug aus *Journ. de pharm. et de chim.* t. XXI, Juin 1852, 418.)

1843 fand Selmi, dass der aus den Kupferkiesen mittelst Königswasser abgeschiedene Schwefel eine teigartige Consistenz besitzt, welche er eine gewisse Zeit beibehält, bis er endlich den zähen und plastischen Zustand verliert und hart und zerreiblich wird. Diese Beobachtung veranlasste ihn, zu untersuchen, ob sich nicht der Schwefel unter andern Verhältnissen eben so verhalte, vorzüglich dann, wenn er durch oxydierende Mittel oder mitten in einer Säure aus einer Verbindung abgeschieden wird. Er erhielt zähen Schwefel bei den

Reactionen des Chlors, Jods, der Untersalpetersäure und Salpetersäure, des Königswassers und des schwefelsauren Eisenoxyds auf Schwefelwasserstoff, ferner bei der Einwirkung des letztern auf schweflige Säure, bei der freiwilligen Zersetzung der Polythionate, bei der Zersetzung eines gelösten unterschwefligsauren Alkalis durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, endlich bei der Verdichtung des Schwefeldampfes durch Wasserdampf.

Diese verschiedenen Schwefel zeigen einige besondere Charactere, welche vielleicht von derselben Ursache herrühren. Er untersuchte sorgfältig nur den teigartigen Schwefel, welcher sich durch einige Eigenthümlichkeiten vor andern auszeichnet und durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefelwasserstoff erhalten wird; er allein hat die Eigenschaft, sich mit Wasser zu einer Art Emulsion zu vereinigen oder eine unvollkommene Auflösung zu bilden, und durch Salze und andere lösliche Substanzen, die keine chemische Verwandtschaft zu ihm haben, coagulirt zu werden.

Selmi suchte zuerst zu bestimmen, ob diese Art von Lösung eine einfache Vertheilung, eine Art Emulsion, oder ob sie eine wirkliche Auflösung sei, in welcher sehr kleine Theilchen suspendirt wären, die ihr ein emulsionartiges Ansehen geben. Aus seinen Beobachtungen ging hervor: dass dieser Schwefel sich gleichförmig mit der Flüssigkeit vereinigt, aber nicht auf analoge Weise, wie wirklich lösliche Substanzen, wie Säuren, Alkalien, Salze, sondern in Folge einer eigenthümlichen Diffusion, welche mit dem Aufschwellen der gallertartigen, eiweissartigen, stärkemehlartigen, schleimigen Körper zu vergleichen ist, die eine scheinbare Auflösung bilden.

Selmi hatte schon früher Versuche vorzüglich mit organischen Substanzen angestellt, die sich mit Flüssigkeiten vereinigen und darin flüssig werden, ohne sich zu lösen.

Seine Versuche über die scheinbare Auflösung des Berlinerblau's veröffentlichte er 1847 in den „*Annales des sciences nat. de Bologne*“; die über die Coagulation des Caseins, in welchen er die Volumen- und Temperaturveränderungen desselben kennen lehrte, machte er 1850, unter dem Titel „Versuche über die Milch, in den „*Annales de Majochi*“ bekannt. Er beschäftigte sich dann mit mehreren andern scheinbar löslichen Substanzen, wie mit dem schwefelsauren Indigo, und wurde durch seine

Beobachtungen zur Aufstellung von drei Hauptcharacteren geführt, welche die scheinbaren Lösungen von den wirklichen zu unterscheiden gestatten.

Der erste und allgemeinste ist die Abwesenheit jeder Temperaturveränderung, sowohl wenn der scheinbar lösliche Körper sich in der Flüssigkeit vertheilt, als wenn er aus der Flüssigkeit, welche ihn flüssig erhielt, coagulirt oder gefällt wird. Sobald sich ein Körper wirklich auflöst, findet stets eine Abkühlung, und wenn sich der gelöste Körper in fester Form wieder aus der Flüssigkeit ausscheidet, eine Temperaturerhöhung statt.

Der zweite Character liegt darin, dass das Gesamtvolumen der scheinbaren Auflösung genau der Summe der Volumina des scheinbar löslichen Körpers und des Vehikels entspricht, woraus folgt, dass keine Volumenveränderung stattfindet, weder wenn die Substanzen sich vereinigen, noch wenn sie sich trennen, während bei der wahren Auflösung fast niemals das Gesamtvolumen genau dem der beiden Substanzen entspricht.

Der dritte Character zeigt sich darin, dass der scheinbar lösliche Körper coagulirt wird, wenn in die Flüssigkeiten Salze oder andere lösliche Körper gebracht werden, die zum ersteren keine Verwandtschaft haben, und welche kein Bestreben zeigen, sich der zweiten zu bemächtigen, indem sie schon in einem Theil des nämlichen Vehikels gelöst sind.

Bekanntlich scheidet sich bei den wahren Auflösungen der gelöste Körper gewöhnlich nicht im reinen Zustande aus dem Lösungsmittel ab, und wird durch einen andern Körper nur dann gefällt, wenn dieser in solcher Menge zugeführt wird, dass er sich eines Theils der Flüssigkeit bemächtigt, welche jenem zur Lösung diene.

Wenn der scheinbar gelöste Körper durch Fällungsmittel coagulirt wird, so reisst er gewöhnlich eine gewisse Menge davon mit nieder; hindert das Coaguliren nicht, dass sich jenes in einem reinen Vehikel, mit dem man es digerirt, löst, so ist es wieder geeignet, eine scheinbare Auflösung hervorzubringen; sobald es aber jenes kräftig zurückhält, bringt es sie nicht mehr hervor. Hierin verhalten sich die scheinbar löslichen Körper, wie die Kohle bei der Fällung des Jods und des Kalks und wie gewisse unlösliche Pulver, welche die löslichen Stoffe mit niederreißen, die sie schwierig oder nur dann dem Vehikel abtreten,

wenn der Zustand ihrer Agglomeration verändert wird; man erinnert sich hier an den schwefelsauren Baryt, an Chlorsilber und andere Niederschläge.

Da Selmi fand, dass die schwefelhaltige Flüssigkeit, mit welcher er seine Versuche anstellte, diese Eigenschaften auf sehr deutliche Weise zeigte, so betrachtete er sie als eine *scheinbare Auflösung*, und nannte den Schwefel, welcher sie hervorbrachte, *scheinbar löslich*. Er machte Versuche mit der scheinbaren Auflösung, welche durch die Einwirkung der beiden Gase entsteht, und mit derjenigen, welche erhalten wird, wenn der weiche, bei dieser Reaction sich abscheidende Schwefel, angewendet wird, und beobachtete:

1. Dass sich der scheinbar lösliche Schwefel mit dem Wasser (23 Grammen mit 160) ohne die geringste Temperatureniedrigung vereinigt.

2. Dass seine Coagulation durch geeignete Mittel ohne die geringste Wärmeentwicklung stattfindet.

3. Dass der Schwefel durch die Salze als ein teigartiges, zähes Magma gefällt wird, welches dem etwas erweichten Caoutchouk gleicht.

4. Dass er eine gewisse Menge davon mit niederreisst, welche bei dem Kalisalze 2, 3, 4 und 6 p. C. beträgt.

5. Dass, wenn die Volumina des Magmas und der Flüssigkeit, aus welcher es sich abscheidet, und die in beiden enthaltene Menge des fällenden Salzes verglichen werden, das erstere eine Menge zurückhält, welche um 3, 4, 5 und 6mal die übersteigt, welche in einem Volumen der Flüssigkeit zurückbleibt, das gleich ist dem Volumen des Coagulums.

Der scheinbar lösliche Schwefel hält hartnäckig kleine Mengen der Polythionsäuren zurück, die sich bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf schweflige Säure erzeugen; sie bewirken seine saure Reaction und die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und dann von schwefliger Säure, wenn er als Magma sich selbst überlassen wird.

Selmi untersuchte alsdann, unter welchen Bedingungen die scheinbare Löslichkeit des Schwefels sich halte, verändere und zersetze, und fand:

1. Dass das directe Licht seine Zersetzung begünstigt und

dass das Licht den scheinbar löslichen, leicht veränderlichen Schwefel aus dem Vehikel im pulverförmigen Zustande fällt.

2. Dass die Siedehitze dieselbe Wirkung hervorbringt.

3. Dass die concentrirten Mineralsäuren seine Abscheidung aus der Flüssigkeit erleichtern, ohne ihm seine scheinbare Löslichkeit zu benehmen, welche sie indessen modificiren, da sie aus ihm Schwefelwasserstoff entwickeln und ihm die Polythionsäure entziehen, wodurch der Schwefel endlich die Eigenschaft verliert.

4. Dass die nämlichen Säuren verdünnt angewendet eine gelbe, durchscheinende Flüssigkeit erzeugen, welche eher das Ansehen einer Lösung als einer Scheinauflösung besitzt.

5. Dass er durch viele Mineralsalze gefällt wird, unter denen vorzüglich die des Kalis zu erwähnen sind, die einen Niederschlag erzeugen, der sich nicht eignet, von Neuem eine Scheinauflösung zu liefern, während die Natron- und Ammoniaksalze ein Coagulum erzeugen, das Scheinauflösungen giebt, wenn die Flüssigkeit, in welcher es gebildet wurde, entfernt und durch reines Wasser ersetzt wird.

6. Dass das letztere Coagulum, wenn es Natronsalze zurückhält, jene Eigenschaft verliert, sobald es auf einem Filter gesammelt und dadurch cohärent und in eine Masse vereinigt wird.

7. Dass die ätzenden Alkalien zuerst die Säure des scheinbar löslichen Schwefels sättigen und ihn zersetzen, indem sie ihn aus dem zähen, gelben, scheinbar löslichen Zustande in den des harten, weissen und gefällten Schwefels überführen.

8. Dass die kohlensauren Alkalien eben so wirken, aber langsamer.

9. Dass die Sulphydrate der Alkalien eben so und sofort wirken.

10. Dass die ätzenden und kohlensauren Alkalien nicht unmittelbar durch ihre Berührung den scheinbar löslichen Schwefel verwandeln, und nur ein Viertel der ihm anhängenden Säure entziehen. Bei der Umwandlung geschieht die Neutralisation der drei andern Viertel der Säure so, dass die Scheinauflösung mit den alkalischen Salzen ihre alkalische Beschaffenheit verliert.

Wenn man die Umwandlung des scheinbar löslichen Schwefels in pulverförmigen Schwefel verfolgen will, so giesst man

vorsichtig in die Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, bis die alkalische Reaction deutlich wird; wenn dann eine Auflösung von schwefelsaurem Kali zugefügt wird, so wird der Schwefel elastisch gefällt, welcher gewaschen und auf Lackmuspapier gelegt unter der Presse Säure entweichen lässt, die das Papier anzeigt. Ueberlässt man die alkalisch gemachte Scheinauflösung einige Zeit sich selbst, so beginnt die Umwandlung des scheinbar löslichen Schwefels in pulverförmigen Schwefel; die gelbe und durchsichtige Flüssigkeit wird milchig und undurchsichtig; die Umwandlung geht weiter und die Scheinauflösung ist in kurzer Zeit zersetzt. Man kann die Umwandlung beschleunigen, wenn man über die Flüssigkeit einen mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak befeuchteten Glasstab bringt, dessen Dämpfe sich in der umgebenden Atmosphäre verbreiten, auf der Oberfläche der Flüssigkeit condensiren und darin sofort die Reaction hervorrufen, die sich bis in das Innere fortpflanzt.

Der sich niedererschlagende Schwefel, der der *lac sulphuris* ähnlich ist, scheint zufolge seiner Weisse das von Fordos und Gélis angegebene Product zu sein, obwohl es, wie der Versuch zeigt, in Schwefelkohlenstoff sehr löslich ist.

Die Scheinauflösung des Schwefels kann mit Alkohol vermischt werden, ohne dass sie ihre Eigenschaften verliert; mit Terpenthinöl oder Steinöl vereinigt sie sich nicht, wird aber beim längern Schütteln mit ihnen zersetzt. Mit dem Schwefelkohlenstoff vereinigt sie sich leicht und bildet eine Emulsion: die Flüssigkeit verändert ihre Farbe, trübt sich und wird endlich milchig. Wird ein Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff zugefügt, so vereinigt sich der nicht neutralisirte Theil auf dem Boden zu einer durch aufgelösten Schwefel gelb gefärbten Flüssigkeit, welche beim Verdampfen primatischen Schwefel hinterlässt. Giesst man in die mit Schwefelkohlenstoff gesättigte Scheinauflösung eine Lösung eines Kalisalzes, so scheidet sich der Schwefel als ein voluminöses Coagulum ab, welches Schwefelkohlenstoff mit niederreisst. Wird dieses Coagulum ausgepresst, so tritt der Schwefelkohlenstoff heraus, der durch aufgelösten Schwefel gelb gefärbt ist.

Wenn Stücke des scheinbar löslichen Schwefelmagma's mit Schwefelkohlenstoff macerirt werden, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs schwach gelb, der Schwefel bläht sich auf und nimmt

an Umfang zu, während die Flüssigkeit sich immer gelber färbt. Wird der nach zweitägiger Digestion abgossene Schwefelkohlenstoff durch neuen ersetzt, so wird er ebenfalls gelb. Der nicht gelöste Schwefel verliert die Farbe; wenn er mit Wasser geschüttelt wird, so vereinigt er sich damit und bildet eine Emulsion, die durch Kalisalze coagulirt wird. Das zwischen Fliesspapier gepresste Coagulum giebt dem Finger nach, ist aber nicht elastisch und erhärtet in kurzer Zeit vollkommen. Das Coagulum der Scheinauflösung, in welcher der Schwefelkohlenstoff bis zur Sättigung emulsionirt wurde, war etwas weich, nicht elastisch und erhärtete bald.

Der Schwefelkohlenstoff entzieht der Scheinauflösung und dem Magma einen eigenthümlichen Schwefel, der sich vom gewöhnlichen und weissen Schwefel unterscheidet und eine dritte Varietät dieses Körpers zu bilden scheint, wahrscheinlich die der Polysulphüre und der Polythionsäuren.

Schwefelkohlenstoff mit der Scheinauflösung des Schwefels, so wie dem scheinbar löslichen Schwefel digerirt, färbt sich dunkel citronengelb, und giebt beim Abdampfen einen citronengelben, klebrigen, durchsichtigen Rückstand, welcher hartnäckig eine kleine Menge des Lösungsmittels zurückhält, die man aber unter der Luftpumpe entfernen kann. Das Ansehen und die Eigenschaften des aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Schwefels variiren je nach der Darstellungsart. Lässt man eine Auflösung zuerst bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen und erwärmt alsdann bis 50 oder 60°, so kommt es häufig vor, dass der nach dem Erkalten citronengelbe, durchsichtige und an den Rändern amorphe Schwefel fest wird, krystallisirt und in der Mitte undurchsichtig wird. Die Form der Krystalle war unter der Loupe betrachtet oktaedrisch. Beendet man das Verdampfen unter der Luftpumpe, nachdem man zuvor in gelinder Wärme oder auch nur in der Kälte verdampft hatte, so wird der noch halbflüssige Schwefel nach dem Verlust des Schwefelkohlenstoffes fest und bildet eine kaum durchscheinende, krystallinische, ziemlich zähe Masse, welche, von Neuem bis auf ohngefähr 65° erhitzt, erweicht, dicht gallertartig wird und einige Stunden klebrig bleibt, welchen Zustand er eine gewisse Zeit nach dem Erkalten beibehält. So lange man ihn warm erhält, hat er eine dunkelgelbe Farbe, welche nach dem Erkalten etwas erblasst.

Wird er aber über 80° erhitzt, so verändert er sich mehr, er wird undurchsichtig und erhält die Farbe des gemeinen Schwefels; beobachtet man ihn genauer, so bemerkt man, dass die Veränderung in einem Punkte anfängt, vorzüglich am Rande, und sich sichtbar in der ganzen Masse fortpflanzt.

Wenn man den Schwefel vor und nach der Umwandlung wägt, so bemerkt man keine bestimmbare Gewichtsveränderung, denn bei 0,8231 war der Verlust kaum 0,0015.

Will man den Schwefel 2 oder 3 Tage zähe und durchsichtig erhalten, so muss man eine dünne Schicht der Lösung in Schwefelkohlenstoff auf eine Glasplatte ausgießen und ausbreiten, und diese Operation 2 oder 3 Mal wiederholen; der Schwefelkohlenstoff verdampft schnell und hinterlässt den zähen Schwefel in kleinen, durchscheinenden, amorphen und klebrigen Tropfen, die nach einem Tage den Anfang von Krystallisation zeigen, sich verdicken ohne weder ihre Durchsichtigkeit noch eine gewisse Weichheit zu verlieren. Nach zwei Tagen ist die Krystallisation weiter fortgeschritten, sie liefert aber keine regelmässigen Krystalle, so dass man ihre Form gut erkennen könnte, sie sind in einander verschlungen und dendritenartig. So lange der zähe Schwefel durchsichtig und citronengelb ist, löst er sich wieder in Schwefelkohlenstoff, dem er eine citrongelbe Farbe ertheilt, und aus dem er sich halbflüssig und klebrig abscheidet. Wenn er hart und undurchsichtig wird, so löst er sich darin wie der gewöhnliche Schwefel auf. Der zähe Schwefel hat einen schwachen Geruch, der sich etwas dem des Wasserstoffpolysulphürs nähert; er ist vollkommen neutral; in Berührung mit Alkalien und Schwefelalkalien erhärtet er schneller als für sich; die Erhärtung geschieht sehr schnell, wenn er noch mit Schwefelkohlenstoff durchdrungen mit Alkohol geschüttelt wird. Zertheilt man ihn mit einem spitzen oder scharfen Instrument, so wird er hart und blass. Berührt man ihn mit einem glatten Körper, z. B. einer Karte, so wird der Schwefel allmählich trüber und endlich hart.

Selmi glaubte anfangs, der zähe Schwefel könnte Wasserstoffbisulphür enthalten, durch das er seine Weichheit bewahre; als er ihn aber in einer mit Quecksilber gefüllten Röhre bis zum Schmelzen erhitzte, bemerkte er keine Gasblasen; andere Versuche bestätigten dieses Resultat.

Die Auflösung des zähen Schwefels in Schwefelkohlenstoff wird durch Terpenthinöl gefällt, das den Schwefel als ein Magma abscheidet, das später ein krystallinisches Ansehen erhält. Aus einer Auflösung des gemeinen Schwefels in Schwefelkohlenstoff fällt das Terpenthinöl den Schwefel als gelbliches, hartes Pulver, das, seinen Eigenschaften wie seiner Natur nach, sich sehr von dem zähen Schwefel unterscheidet. Ausserdem bleibt die Flüssigkeit, welche über dem letztern schwimmt, deutlich gelb, während bei dem gewöhnlichen Schwefel die Flüssigkeit fast vollkommen farblos wird.

Man kann die Eigenschaft des Terpenthinöls, den Schwefelkohlenstoff zu lösen, benutzen, um die Scheinauflösung des Schwefels, in welcher der erwähnte Schwefel emulsionirt wird, wieder zu erzeugen. Wenn man eine gewisse Menge des Schwefelkohlenstoffs zusetzt und die Flüssigkeit schüttelt, so erhält sie ihre citrongelbe Farbe wieder und das Terpenthinöl bleibt anfangs damit vereinigt; nach einer gewissen Zeit scheidet es sich aber ab und nimmt den Schwefelkohlenstoff und etwas gelösten Schwefel mit sich.

Wenn man eine durch Penthationsäure sehr saure Flüssigkeit erhalten hat, welche scheinbar löslichen Schwefel enthält, wie man solche bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefelwasserstoff erzeugt, und man vermischt sie durch starkes Schütteln mit Schwefelkohlenstoff, so scheidet dieser den Schwefel ab und schlägt sich damit in hellgelben sehr kleinen Flocken nieder, welche bei hellem Lichte wie krystallinische Perlen glänzen. Werden diese Flocken auf einem Filter abtropfen gelassen und gepresst, so zersetzen sie sich in schwefelhaltigen Schwefelkohlenstoff und in eine kleine Menge zähen und elastischen Schwefel; sie scheinen demnach aus kleinen Tröpfchen von Schwefelkohlenstoff zu bestehen, deren jedes mit einem Häutchen zähen Schwefels umgeben ist.

Wird der zähe Schwefel, welchen man erhält, wenn der über 200° erhitze Schwefel in kaltes Wasser gegossen wird, mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so löst er sich erst, nachdem er sich in gemeinen Schwefel verwandelt hat; die Umwandlung beginnt an einigen Punkten und pflanzt sich langsam fort. Selmi fand auch, dass sich die Schwefelblumen nicht in Schwefelkohlenstoff lösen.

X.

N o t i z e n .

1) *Berichtigung einiger Fehler in den von Berzelius berechneten Atomgewichtszahlen.*

1. Atomgewicht des *Vanadins* = 655,7; dessen Logarithmus = 2,8167052. (Für H (12,5) = 1, ist dasselbe 52,456; dessen Logarithmus = 1,7197952.

Beweis. Nach Berzelius Lehrbuch d. Chem., 5te Aufl., III. Bd., S. 1207, verloren 100 Theile Vanadinsäure beim Glühen in Wasserstoffgas in 4 Versuchen; 20,901, 20,916, 20,940 (20,840 ist offenbar Druckfehler!), 20,952 Theile Sauerstoff, wobei sie zu Vanadinsuboxyd reducirt wurde, also im Mittel 20,927 Theile Sauerstoff.

Indem aber 100 Theile Vanadinsäure, \ddot{V} , 20,927 Th. Sauerstoff verloren, blieben 79,073 Th. Vanadinsuboxyd, \dot{V} , zurück. Diese 79,073 Th. Vanadinsuboxyd enthalten $\frac{1}{2} \times 20,927 = 10,4635$ Th. Sauerstoff und 68,6095 Th. Vanadium; daraus berechnet sich das Atomgewicht des Vanadium = x

$$10,4635 : 68,6095 = 100 : x \text{ oder}$$

$$\text{Log. } x = \text{Log. } 6860,95 - \text{Log. } 10,4635$$

$$= 3,8363843 - 1,0196770 = 2,8167073 =$$

$$\text{Log. } 655,703; \text{ also}$$

$$x = 655,703.$$

Auf welchem Irrthum die Zahl 856,892, welche in den Atomgewichtstabellen steht, oder 855,84, welche S. 1208 steht, beruht, ist nicht recht klar. Vielleicht ist das Ergebniss der Proportion: 20,901 : 200 (20) = 100 (\ddot{V}) : x = 967,892 für das Atomgewicht des Vanadinsuboxydes angesehen und daher 956,892 — 100 = 856,892 als Atomgewicht des Vanadins genommen worden. Wäre 855,84 das Aequivalent des Vanadin, so müssten 100 Theile Vanadinsäure 25,9315 Th. Sauerstoff enthalten und beim Glühen in Wasserstoffgas $\frac{2}{3}$ von 25,9315, d. i. 17,2876 Th. Sauerstoff verlieren, was mit obigen 4 Versuchen gar nicht stimmt.

Wenn aber den Versuchen gemäss 100 Theile Vanadinsäure

beim Glühen in Wasserstoffgas 20,937 Th. Sauerstoff verlieren, so muss die Vanadinsäure 31,3906 p. C. Sauerstoff enthalten, und ihr Aequivalent ist 955,7, und das des Vanadiums = 655,7.

2. Atomgewicht des Wolfram. (Berz. Lehrb. III, S. 1209). Herr Prof. Dr. Otto hat in s. Lehrb. d. Chem. II, 2, S. 950 schon bemerkt, dass die Zahl 1188,36 bei Berzelius Druckfehler sei und 1183,36 heissen solle. Denn

$$\frac{1173,77 + 1192,94}{2} = 1183,35. —$$

Die Mittelzahl aus 1150,78 (Schneider), 1173,77 und 1192,94 ist 1172,497, welche mit der aus dem ersten Versuche von Berzelius gefundenen Zahl (1173,77) beinahe übereinstimmt.

3. Atomgewicht des Osmium = 1243,624; dessen Logarithmus = 3,0946891. (Für H = 1,00 ist es 99,49, und dessen Logarithmus = 1,9977794.) Seite 1213. Denn $0,401 : 0,535 = 982,1365$ (KCl) : x, oder $\text{Log. } x = [2,9694795 + (0,7283538 - 1) - (0,6031444 - 1)] = 3,0946889 = \text{Log. } 1243,624.$

Die Zahl 1242,624 ist also Druckfehler.

4. Atomgewicht des Rhodium = 651,987 (S. 1214), denn die Mittelzahl aus 652,05 und 651,924 ist

$$\frac{1303,974}{2} = 651,987,$$

was der Zahl 652 näher kommt, als 651,962.

5. Atomgewicht des Schwefels. (S. 1188.) Die Mittelzahl aus den vom Schwefelsilber abgeleiteten Atomgewichten des Schwefels ist nicht 200,706, sondern 200,8045; welche Zahl der aus dem schwefelsauren Bleioxyde gezogenen Mittelzahl (200,8017) beinahe völlig gleich ist. Daher wäre das Atomgewicht des Schwefels 200,8; $\text{Log.} = 2,3027637.$

6. Aequivalent des Phosphors = 391,72: (S. 1188.) 0,8115 Phosphor reducirten 13,98 Silber; daraus folgt: $13,98 : 6748,3$ (5Ag) = $0,8115 : x$, oder $\text{Log. } x = 3,7384829 - 1,1455072 = 2,5929757 = \text{Log. } 391,72.$

Die Zahl 392,041 ist Druckfehler.

Keilberg, bei Aschaffenburg.

Rücker, Kaplan.

2) Ueber eine besondere Art von Pseudomorphosen
(Paramorphosen)

hat Prof. Scheerer im bergmännischen Verein zu Freiberg folgende vorläufige Mittheilung gemacht. (Berg- und hüttenmännische Zeitung etc. von Hartmann, 1852. No. 22.)

Die *monoklinoëdrischen* Schwefel-Krystalle, wie man dieselben durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Schwefels erhält, verlieren bekanntlich ihre Durchsichtigkeit sehr bald, und es rührt diess daher, dass sie sich in ein krystallinisches Aggregat von *rhombischem* Schwefel umwandeln*). Ein derartig veränderter Schwefelkrystall — welcher, unter der Scheinhülle eines Krystall-Individuums von bestimmter Form, einen Complex von Krystall-Individuen einer anderen Form in sich schliesst — entspricht folglich nicht mehr den Anforderungen, welche wir an ein normales, homogen-krystallinisches Krystall-Individuum stellen, derselbe kann aber auch als keine Pseudomorphose betrachtet werden: denn er trägt weder innerlich noch äusserlich eine Form an sich, die seiner Materie fremdartig wäre. Es dürfte daher nicht unpassend sein, diesen eigenthümlichen Fall zu unterscheiden, und Krystalle der genannten Art mit der Benennung *Paramorphosen* zu belegen. Hierdurch soll angedeutet werden, dass ein dahin gehöriger Krystall *beide* Formen eines *dimorphen* Körpers *zugleich* an sich trägt, und zwar die eine (innere) *umschlossen* von der andern (äussern). Als eine Abart der Paramorphie liesse sich der Fall betrachten, in welchem die einen Krystall constituirende Materie später in den *amorphen* Zustand übergegangen ist. Paramorphosen kommen, was *künstlich* erzeugte Krystalle betrifft, ausser beim Schwefel, wahrscheinlich auch bei der arsenigen Säure und einigen anderen Körpern vor. Um Paramorphosen im *Mineralreiche* aufzufinden, ist es natürlich nicht ausreichend, Krystalle nachzuweisen, welche innerlich eine heterogen-krystallinische Structur besitzen (aus einem Aggregate von Krystall-Individuen bestehen); denn solche Krystalle können auch Pseudomorphosen sein. Es muss in diesen Fällen zugleich eine stattfindende *Dimorphie* dargethan werden. Beispiele von theils unzweifelhafter, theils mehr oder weniger

*) Marchand und Scheerer, über den Dimorphismus des Schwefels. Dies. Journ. Bd. XXIV, S. 129.

wahrscheinlicher Paramorphie geben unter andern folgende Mineralien: Arragonit, Schwefelkies, Skapolith, Andalusit, Natrolith, Augit, Hornblende, Feldspath, Eisenglanz, Glimmer, — Serpentin (von Snarum), Aspasiolith, Praseolith, Fahlunit. Bei den letztgenannten vier Species scheinen *alle* Krystalle ohne Ausnahme heterogen-krystallinisch zu sein, was sich jedoch nicht durch das blosse Auge, sondern nur durch mikroskopische Untersuchung im polarisirten Lichte erkennen lässt. Bei den übrigen Species kommen aggregatorische Krystalle nur ausnahmsweise vor, aber meist von einer so deutlich heterogen-krystallinischen Structur, dass dieselbe sich auch dem bewaffneten Auge leicht zu erkennen giebt. *Arragonit-Krystalle*, welche aus krystallinisch-körnigem *Kalkspath* bestehen, sind von Mitscherlich, Haidinger und G. Rose nachgewiesen worden; *Schwefelkies-Krystalle*, durch eine Zusammenhäufung von *Strahlkies* gebildet, hat v. Kobell beschrieben. Beide Fälle gehören unzweifelhaft in das Gebiet der *Paramorphosen*. — *Skapolith - Krystalle*, welche sich auf dem Bruche grobkörnig bis feinkörnig krystallinisch zeigen, kommen zu Snarum und bei Kragerøe in Norwegen vor; in letzterer Gegend bis zu mehreren Zollen Länge und einigen Zollen Durchmesser*). Die chemische Analyse dieser Krystalle hat ergeben, dass dieselben aus *Feldspath* bestehen. *Eine krystallinisch - körnige Feldspathmasse tritt auf das Schärfste und Deutlichste in der äusseren Form des Skapolith auf.* Um berechtigt zu sein, aus dieser Thatsache den Schluss zu ziehen, dass man es hier mit *keiner Pseudomorphose*, sondern mit einer *Paramorphose* zu thun habe, muss eine *Dimorphie* des *Feldspathes* nachgewiesen werden, zufolge welcher der Feldspath — ausser in seiner gewöhnlichen klinorhombischen Form — auch in der tetragonalen des Skapolith aufzutreten vermag. Für diese Dimorphie giebt es aber in der That vielfache Beweise. Vergleichen wir die chemische Constitution der Skapolithreihe mit der Feldspathreihe, so ergiebt sich, *dass einer jeden Feldspathart eine nach gleicher chemischer Formel zusammengesetzte Skapolithart entspricht.* Es haben nämlich gleiche chemische Formeln:

*) Mehrere derartige Krystalle wurden vorgezeigt.

<i>Feldspäthe</i> *)		<i>Skapolithe.</i>	
Lepolith Linseit	} und	{Mejonit von M. Somma Skapolith von Ersby}	$= \dot{R}_2 \ddot{S}i + 2 \ddot{R} \ddot{S}i$
Anorthit		{Skapolith von Tunaberg Wernerit von Ersby}	$= \dot{R}_2 \ddot{S}i + 3 \ddot{R} \ddot{S}i$
Thiorsaut Barsowit Bytownit	} und	Wernerit v. Ersby (an- dere Art)	$= \dot{R}_2 \ddot{S}i_2 + 3 \ddot{R} \ddot{S}i$
Labrador (v. Vesuv)		Wernerit von Petteby	$= \dot{R}_2 \ddot{S}i_2 + 4 \ddot{R} \ddot{S}i$
Labrador	} und	{Skolezit (wasserfreier) v. Pargas Wernerit von Ersby (dritte Art)}	$= \dot{R} \ddot{S}i + \ddot{R} \ddot{S}i$
Oligoklas Havnejardit		Skapolith von Sjösa	$= \dot{R} \ddot{S}i + \ddot{R} \ddot{S}i_2$

und wir sind berechtigt, hinzuzufügen:

Albit	und	Skapolith von Kragerøe	$= \dot{R} \ddot{S}i + \ddot{R} \ddot{S}i_3$
Orthoklas	und	Skapolith von Snarum	$= \dot{R} \ddot{S}i + \ddot{R} \ddot{S}i_2$

Letztere beiden Skapolithe treten folglich als wahre *Paramorphosen* auf. Während die übrigen, weniger kieselerdreichen Skapolithe eine ihrer äusseren (Skapolith-) Form entsprechende innere Krystall-Structur behalten haben, sind diese beiden *kieselerdreichsten* Skapolithe innerlich zu einem Aggregate von Individuen der Feldspathform geworden. Dass diese veränderte Gruppierung der Moleküle, ganz ähnlich wie beim Schwefel, erst nach völlig beendeter Erstarrung vor sich gegangen ist, lässt sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen. Was den Andalusit betrifft, so kennen wir durch Mohs *Andalusit-Krystalle*, welche aus einem krystallinischen Aggregate von Cyanit bestehen. Die chemische Constitution beider Mineralien lässt sich auf verschiedene Combinationen der Verbindungs-Elemente



zurückführen, und es ist wahrscheinlich, dass diese 1) polymerisomorph und 2) dimorph sind; so dass auch jene Andalusit-

*) Einige dieser Feldspäthe, namentlich Lepolith und Linseit, enthalten basisches Wasser. Ein Gleiches ist bei dem Skapolith von Ersby der Fall.

Krystalle zu den Paramorphosen gehören dürften. In den Gegenden von Brevig und von Fredriksvärn in Norwegen kommen, in Feldspath eingewachsen, mitunter einige Zoll lange und über einen Zoll dicke Krystalle vor, welche sechsseitige Säulen mit 2 Winkeln von ungefähr 125° und 4 Winkeln von etwa 118° bilden. Endflächen liessen sich bisher nicht beobachten. Diese Krystalle bestehen aus einem Aggregate von strahligem *Natro-lith*. Ob dieselben zu den Paramorphosen gerechnet werden dürfen, muss spätern Untersuchungen anheimgestellt bleiben. Ingleichen bedarf es fortgesetzter Forschungen, um die wahre Natur der anderen oben erwähnten Mineral-Vorkommnisse ausser Zweifel zu stellen.

3) Ueber die qualitative Bestimmung des Zinns, Antimons und Arseniks.

Ch. L. Bloxam schlägt hierzu folgendes Verfahren vor (Chem. Gaz. No. 230, 1852, 200):

Die gefällten Sulphurete des Arsens, Antimons und Zinns, werden mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak behandelt, welches das Schwefelarsen und einen Theil Schwefelzinn löst; das Arsen wird in dem durch Chlorwasserstoffsäure erzeugten Niederschlage nach dem Verfahren von Fresenius und Babo entdeckt, während das Zinn in einem andern Theile des nämlichen Niederschlages gefunden wird, indem man ihn mit Salpeter verpufft, die wässrige Lösung der geschmolzenen Masse mit Salpetersäure fällt, das gefällte Zinnoxid durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt, das reducirte Metall mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und die Lösung von Zinnchlorür mit Quecksilberchlorid prüft. Antimon und Zinn sind in dem von kohlen-saurem Ammoniak ungelöst gebliebenen Niederschlage enthalten; dieser Niederschlag wird in Königswasser gelöst und die Lösung mit überschüssigem kohlen-sauren Ammoniak gekocht, wodurch alles Zinn gefällt wird, während das Antimon zum Theil in Lösung bleibt; dass Zinn kann auf obige Weise durch Reduction aufgefunden werden; das Antimon wird aus der mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall gefällt.

4) *Hütten-Erzeugnisse als Stützpunkte geologischer Hypothesen.*

Diess wird der Titel einer Arbeit sein, mit welcher Herr Geheimrath von Leonhard, Professor der Mineralogie und Geologie zu Heidelberg, gegenwärtig beschäftigt ist und für deren Vollendung der geehrte Verfasser die Unterstützung der Wissenschaftsgenossen, zumal der Bergleute und Hüttenmänner in Anspruch nimmt. Folgende „Wünsche und Bitten“ werden von dem Verf. ausgesprochen:

„Beschäftigt mit einer umfassenden Arbeit über die *bei hüttenmännischen Processen fallenden Schlacken*, bitte ich um geneigte Unterstützung durch Mittheilung von Handstücken. Beim Schmelzen entstandene Krystalle bleiben besonders wichtig; andere, in irgend einer Hinsicht beachtenswerthe, Schlacken, sind mir ebenfalls sehr willkommen. Was ich zugleich wünsche, das sind *nähere Angaben jeder Art*: Beschaffenheit verhütteter Erze, Zuschläge, Brennmaterial u. s. w. betreffend, besonders auch Uebergang aus feurig-flüssigem in starren Zustand (ob mehr, oder weniger allmählich, Krystallisirung begünstigend in höherem oder geringerem Grade u. s. w.)

Nicht zu kleine Musterstücke wären mir die angenehmsten. Für Zusendungen dürften Frachtfuhren oder Dampfschiffe sich am besten eignen; meine Spediteure sind: in Frankfurt a. M. Herr G. A. Zipf, in Mannheim Herr A. Bassermann.“

L i t e r a t u r.

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 J. Liebig und Herm. Kopp. Für 1851, Erstes Heft. Giessen. J. Ricker'sche Buchhdlg. 1852. Das zweite (Schlussheft erscheint Ende August d. J. (Auch für die folgenden Jahre wird der Jahresbericht mit gleicher Regelmässigkeit und in gänzlich unveränderter Weise erscheinen.)

Die unorganische Chemie, ein Grundriss für seine Vorlesungen an der Artillerie- und Ingenieur-Schule in Berlin. Von Dr. G. Werther. Zweite Abtheilung: Zur Artillerie- und Ingenieur-Technik gehörige Gegenstände. Berlin. Druck und Verlag von G. Reimer. 1852. 8. 229 S.

XI.

Chemische Untersuchung einiger der wichtigsten Nassauischen Thone

Von

Professor Dr. **B. Fresenius.**

Das Herzogthum Nassau, so reich gesegnet mit mineralogischen Schätzen der verschiedensten Art, muss mehr und mehr danach streben, dieselben auf's Genauëste kennen zu lernen, denn die gründliche Kenntniss des Rohmaterials bedingt dessen richtige Verwendung und ist somit das Fundament einer zweckmässigen industriellen Ausbeutung.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich es unternommen, die Nassauischen Thone einer genauen chemischen Untersuchung zu unterwerfen, indem dieselben, so vielfach sie auch verarbeitet und versendet werden, doch in Betreff ihrer chemischen Beschaffenheit noch so gut wie nicht gekannt sind.

Ich hoffe durch diese Arbeit einerseits einem Industriezweige des Herzogthums einen wesentlichen Vorschub zu leisten, der nach meiner festen Ueberzeugung der grossartigsten Ausdehnung fähig, und geeignet ist, eine dauernde Quelle des Wohlstandes ganzer Districte zu werden, soferne der Betrieb sachgemäss gehoben und zeitgemäss organisirt wird, — andererseits wird die vorliegende Untersuchung das Mittel bieten, die Nassauischen Thone mit denen zu vergleichen, welche an andern Orten vorkommen und verarbeitet werden. Auch in chemischer wie mineralogischer Hinsicht dürfte die Arbeit nicht ohne Interesse sein, zumal ich die Analyse specieller ausgeführt habe, als diess in der Regel von andern geschehen ist und dieselbe zu

dem neuen und interessanten Resultate geführt hat, dass der in den genannten Thonen enthaltene reine Thon nicht basische, sondern neutrale kieselsaure Thonerde ist.

Von industriellem wie wissenschaftlichem Gesichtspunkt schien es mir interessant, neben der chemischen Analyse auch eine mechanische vorzunehmen, weil die Resultate einer solchen wesentlich dazu beitragen, sich eine genaue Vorstellung von der Natur und dem Wesen der verschiedenen Thonarten zu machen, und in den Stand setzen, die Zusammensetzung, welche ein Thon nach dem Abschlämmen haben wird, im Voraus zu berechnen.

Die vorliegende Arbeit umfasst zunächst die Untersuchung derjenigen Thone, welche in Höhr, Grenzhausen und der dortigen Umgegend vorkommen und verarbeitet werden und zwar nach Auswahl eines sach- und geschäftskundigen Mannes, des Herrn P. J. Remy in Höhr, welcher auch die Güte hatte, mir die Thone in genau bezeichneten Proben zukommen zu lassen.

Die untersuchten Thone sind folgende:

- | | | |
|------|----------|--------------|
| I. | Thon von | Hillscheid, |
| II. | „ „ | Bendorf, |
| III. | „ „ | Baumbach, |
| IV. | „ „ | Grenzhausen, |
| V. | „ „ | Ebernhahn. |

In dem Begleitschreiben theilt mir Herr Remy folgende interessante Notizen über deren Vorkommen und Anwendung mit:

„Die übersendeten Thonarten sind unvermischt, wie sie aus den Gruben kommen.

Zur Verfertigung steinerner Waaren lässt jeder *Kannenbäcker* zwei Massen, den im Ofen enthaltenen Wärmegraden angemessen, herrichten. Eine mit einem grösseren Kieselerdegehalt in den unteren Theil des Ofens, die andere mit weniger Kieselerde in den oberen Theil desselben. Die Masse in diesem Theil besteht aus den Ihnen mitgetheilten Thonarten aus den Gemarkungen Ebernhahn, Baumbach und Grenzhausen, zusammengesetzt nach mannichfaltigen Verhältnissen, auf persönlicher Meinung, Vorrath, Kosten etc. beruhend. Die Masse in dem unteren Ofentheil besteht aus denselben Sorten, nur wird dieser ein Drittheil des Ihnen übersendeten Thons aus der Gemarkung Hillscheid wegen seines grossen Kieselerdegehaltes zugesetzt.

Die *Krugbäcker* lassen auch zwei oder gar drei Thonmassen anfertigen, deren wesentlichen Unterschied ebenfalls der Gehalt an Kieselerde ausmacht. Im Allgemeinen bedienen sie sich eines Thones von geringerem Kieselerdegehalt als die Kannenbäcker, indem es bei den von ihnen verfertigten Mineralwasserkrügen nicht auf eine grauweisse Farbe, sondern auf Dauerhaftigkeit ankommt.

Ich habe bei meinen Untersuchungen der Ebernhahner, Baumbacher und Grenzhäuser Thone hinsichtlich ihrer Farbe und Feuerbeständigkeit wenig Unterschied gefunden, wohl aber bei dem Hillscheider, dessen Gehalt an Kieselerde so gross ist, dass er für sich allein in unseren Bränden nicht zu Stein erhärtet.

Die Ihnen aus diesen Gemarkungen mitgetheilten Proben enthalten das richtige Maass an Thon und Kieselerde, wie sie zur Kannenbäckerei, unter den angegebenen Mischungsverhältnissen, geeignet sind. Die Thonlager, denen sie entnommen wurden, haben nur theilweise diese Beschaffenheit,

Alle mir bekannte Thonlager sind nicht nur an verschiedenen Stellen, sondern auch in ein und demselben Schacht schichtweise hinsichtlich ihres Thon- und Kieselerdegehaltes sehr verschieden formirt.

Den Thon aus der Gemarkung Bendorf kenne ich nicht genau. Er wird vielseitig anempfohlen, wodurch ich mich veranlasst fand, eine Probe desselben den Uebrigen beizufügen.“

A. Mineralogische Beschreibung der Thone.

Die untersuchten Thone gehören sämmtlich zum Pfeifenthon und zeigen alle Merkmale desselben aufs deutlichste. Sie haften stark an der Zunge, sind vollkommen plastisch, zerfallen in Wasser unter Entwicklung vieler kleiner Luftblasen, welche unter singendem Zischen entweichen, brausen mit Säuren nicht, zerspringen, in Stückchen auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, heftig; sie entwickeln, mit Wasser befeuchtet, den bekannten eigenthümlichen Geruch (Thongeruch). In einer Glasröhre erhitzt, liefern sie anfangs Wasser, zuletzt unter schwacher Graufärbung einen geringen Sublimat von Salmiak; die Reaction der beim Glühen entweichenden Dämpfe siehe unten. In einigen

andern Eigenschaften weichen sie mehr oder minder von einander ab, wie aus der nachstehenden Uebersicht zu entnehmen ist.

	I. von Hillscheid.	II. von Bendorf.	III. von Baumbach.	IV. von Grenzhausen.	V. von Ebernahn.
Farbe	etwas grauweiss	gelblich grauweiss	hell grauweiss	sehr hell grauweiss	sehr hellgelblich grauweiss
Anfühlen	sehr sandig	feinsandig	fett	fett	fett
Beim Schneiden	sandig knirschend	weniger sandig knirschend	fast nicht knirschend	fast nicht knirschend	nicht knirschend
Auf d. Schnittfläche	matt	matt	fast matt	fast matt	ein wenig glänzend
Beim Glühen auf Kohle vor d. Löthrohr	weiss, fast nicht gesintert	weiss, sehr wenig gesintert	weiss, gesintert	weiss, gesintert	weiss gesintert
Reaction des beim Glühen in einer Glasröhre entweichenden Wassers	anfangs schwach, dann stark sauer	stark alkalisch	sauer	anfangs schwach, zuletzt sehr stark sauer, blimat von Salmiak (der Thon ein wenig grau)	anfangs sauer zuletzt alkalisch (der Thon grau)

B. Mechanische Analyse.

Dieselbe hatte zum Zweck, die Quantitäten von fühlbarem Sand (Streusand), unfühlbarem Sand (Staubsand) und von den feinsten abschlämbaren Theilchen (Thon) festzustellen, welche die Gemengtheile der natürlichen Thone ausmachen.

Zur Erreichung desselben bediente ich mich des sehr zweck-

mässigen Schlämmapparates, welchen Fr. Schulze*) zur mechanischen Analyse der Ackererde empfohlen hat.

Derselbe besteht bekanntlich im Wesentlichen aus einem Glasgefässe, welches die Gestalt eines ungewöhnlich grossen Champagnerglases hat (Höhe im Lichten 10'', Durchmesser an der Mündung $2\frac{1}{2}$ '') und oben mit einem Messingring versehen ist, in dem sich eine Ausflussröhre auf der Seite befindet. In dieses wird ein Trichterrohr gesenkt, dessen Röhre 18'' lang ist, $2\frac{1}{2}$ ''' im Durchmesser hat und die an dem unteren Ende bis auf $\frac{1}{2}$ '' verengt ist.

Während man nun aus einem mit einem Hahn versehenen Gefässe Wasser in das Trichterrohr einfliessen lässt (ohne diese Vorsicht würde sich die Oeffnung leicht verstopfen), senkt man dessen Spitze auf den Boden des Schlämmglases, in welchem sich der abzuschlämmende Thon etc. befindet und lässt nun Wasser in bestimmter Menge in das Trichterrohr einfliessen. Die Kraft, mit der es einströmt, ergibt sich, wenn man die Höhe des Wasserstandes in der Röhre mit der im Schlämmglase vergleicht. Durch die Gewalt des Wasserstrahles werden die Thontheile stürmisch aufgewühlt, aber nur die feineren oder feinsten bis zu der Höhe, dass sie mit dem Wasser aus der oberen Seitenöffnung ausfliessen können.

Zum Behufe des Abschlämmens wurden nun je 30 Grm. des lufttrockenen Thones zerdrückt und mit einer mässigen Quantität Wasser, unter gelindem Umrühren mit einem Pistill, eine halbe Stunde lang in einer Porzellanschale gekocht, um eine vollständige Scheidung der Gemengtheile zu bewirken. Die in das beschriebene hohe Glas gespülte Masse schlämmte man bei einer Wasserdruckhöhe im Trichterrohr von 0,2 Meter vollkommen ab. Der zurückbleibende Streusand wurde in eine Platinschale gespült, das nach einiger Ruhe überstehende Wasser, welches meist noch ein wenig trübe war, zu dem Abgeschlammten gegossen, der Rückstand aber nach dem Trocknen geglüht und gewogen.

Den abgeschlammten Theil brachte man nach dem Absitzen wieder in das Glas und schlämmte nunmehr bei einer Druckhöhe von nur 0,03 Meter auf's Neue, bis das ablaufende Wasser

*) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XLVII, pag. 241.

ganz klar erschien. Es waren hierzu etwa 10 Liter Wasser und 3 bis 4 Stunden erforderlich. Der zurückbleibende Staubsand wurde auf einem Filter gesammelt, gegläht und gewogen.

Ich machte nunmehr noch eine Wasserbestimmung des lufttrocknen rohen Thones und fand alsdann die Menge der feinsten abschlämmbaren Theilchen aus der Differenz.

Die so erhaltenen Resultate der mechanischen Analyse ergeben sich aus folgender Uebersicht.

100 Theile lufttrockenen Thons enthalten:

	I. von Hillscheid.	II. von Bendorf.	III. von Baumbach.	IV. von Grenzhausen.	V. von Ebernahn.
Streusand	24,68	11,30	8,91	7,74	6,66
Staubsand	11,29	12,54	10,53	12,19	9,66
Thon	57,34	70,73	71,66	71,70	74,82
Wasser	6,21	5,43	8,90	8,37	8,86

Die einzelnen Gemengtheile sind in der Regel nicht gleich gefärbt, was für die Praxis wichtig sein kann; meist zeigt der Thon eine weisse bis gelblichweisse, der Sand eine mehr graue Farbe.

C. Chemische Analyse.

I. Qualitatives Verhalten.

a) Kocht man die Thone mit Wasser, lässt alsdann absitzen und filtrirt, so gelingt es, einen klaren Wasserauszug zu erhalten. Verdampft man denselben zur Trockne, so bleibt ein sehr geringer, gelblicher Rückstand, der sich bei etwas stärkerer Hitze in Folge der Verkohlung organischer Materie schwärzt. In demselben lässt sich ohne Mühe die Gegenwart von Chlor, Schwefelsäure, Natron und Kalk, das will sagen von Chlornatrium und Gyps nachweisen. Es kann diess nicht befremden, indem gerade diese Salze es sind, welche sich in allen Gewässern finden und die sich somit auch in denen befunden haben werden, aus welchen sich die fraglichen Thonlager abgesetzt haben. Ich zweifle nicht im geringsten, dass man bei Ausläugung sehr grosser Thonmengen mit Wasser im Rückstand des Wasserauszugs auch geringe Spuren der anderen Salze finden wird, welche gewöhnlich Bestandtheile des Flusswassers und anderer ähnlicher Gewässer sind.

b) Da es nur sehr schwierig gelingt, die Thone mit Wasser vollständig auszulaugen, so wurden neue Portionen direct mit verdünnter Salzsäure erwärmt und die erhaltenen Lösungen abfiltrirt.

In denselben liessen sich folgende Substanzen nachweisen:

Eisenoxyd, sehr deutlich,
 Eisenoxydul, deutlich,
 Manganoxydul, Spuren,
 Kalk, in ziemlicher Menge,
 Magnesia, in ziemlicher Menge,
 Thonerde, sehr deutlich,
 Natron, in höchst geringer Menge,
 Schwefelsäure, deutlich,
 Phosphorsäure, deutlich (mittelst molybdänsauren Ammons).

Der Rückstand enthielt: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali und Spuren von Natron.

c) Kocht man die Thone mit kohlenaurer Natronlösung, filtrirt, sättigt mit Salzsäure, verdampft zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, so bleibt eine mässige Menge einer durch organische Substanz gelblichbraun gefärbten Kieselsäure, welche beim Glühen weiss wird. Der so ausgekochte Thon giebt selbst bei sehr lange fortgesetztem Kochen mit kohlenaurer Natronlösung keine weitere Kieselsäure mehr ab.

d) Erhitzt man die Thone andauernd mit schwachverdünnter Schwefelsäure, zuletzt bis zum Verdampfen des Hydrats, so wird der thonige Theil vollständig unter Abscheidung fast aller Kieselsäure zersetzt, welche gemengt mit Sand zurückbleibt und sich durch Auskochen mit kohlenaurer Natronlösung von diesem trennen lässt.

e) Erwärmt man die mit etwas Wasser übergossenen und darin zerfallenen Thone in Bechergläsern gelinde und bedeckt diese mit Uhrgläsern, an welchen unten Streifchen feuchten gerötheten Lackmuspapiers angeklebt sind, so bläuen sich diese nicht oder wenig, fügt man aber dem Thone etwas kohlensaures Natron hinzu, so bläut sich das Papier bald sehr deutlich. Die Thone enthalten somit ein Ammonsalz.

II. Quantitative Analyse.

1. Methode.

a) Die Thone wurden im Achatmörser auf's feinste zerrieben, dann bei 100° mehrere Tage lang getrocknet.

b) Eine Quantität von 1 bis 1,5 Grm. wurde mit der vierfachen Menge kohlensauren Natronkalis im Platintiegel ein bis zwei Stunden lang geschmolzen, die Masse mit Wasser und Salzsäure aufgeweicht, die Flüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen Kieselsäurehydrat zur Trockne verdampft, der Rückstand unter Umrühren etwas stärker erhitzt, dann mit Salzsäure übergossen. Nach längerem Stehen setzte man Wasser zu, erwärmte andauernd, filtrirte die ausgeschiedene Kieselsäure ab, glühte und wog sie. Nach dem Glühen wurde die Kieselsäure in allen Fällen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht und nur die Aufschlüsse benutzt, bei denen vollständige Lösung erfolgte.

c) Die salzsaure Lösung wurde im Wasserbade eingeeengt, um den Ueberschuss an Säure zu entfernen, mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem kohlensauren Baryt versetzt und damit unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang kalt digerirt, dann abfiltrirt.

d) Der aus Thonerdehydrat, etwas Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Baryt bestehende Niederschlag wurde, nach vollständigem Auswaschen, in Salzsäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt, und das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat in zwei gleiche Theile α und β getheilt.

α) fällte man mit Ammon, filtrirte nach längerem Stehen in der Wärme, glühte, wog und fand so Thonerde + Eisenoxyd, —

β) versetzte man mit Weinsteinsäure, dann mit Ammon und fällte endlich aus der klaren Flüssigkeit das Eisen mit Schwefelammonium. Nach vollständigem Absitzen in verschlossenem Gefäße, und nachdem die überstehende Flüssigkeit rein gelb erschien, filtrirte man, löste das ausgewaschene Schwefeleisen in Salzsäure, oxydirte mit Salpetersäure, fällte mit Ammon und wog das geglühte Eisenoxyd. Die Thonerde ergab sich als α - β .

e) Das in c erhaltene Filtrat wurde mit Schwefelsäure versetzt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gab. Die abgelaufene verdünnte Flüssigkeit engte man etwas ein, (doch nicht so weit, dass sich Gyps ausscheiden konnte) und versetzte mit Ammon und oxalsaurem Ammon. Der geringe Niederschlag von oxalsaurem Kalk wurde in schwefelsauren Kalk übergeführt und gewogen. Die Magnesia bestimmte man in dem eingengten Filtrate mit phosphorsaurem Ammon nach Ammonzusatz.

f) Zur Bestimmung der Alkalien wurde eine neue Portion des Thons mit der fünffachen Menge reinen Fluorbaryums, gemengt, die Mischung in einem grossen Platintiegel mit reiner Schwefelsäure durchfeuchtet und alsdann andauernd erwärmt, bis alles Kieselfluor- und Fluorwasserstoffgas entfernt war; zuletzt erhitze man etwas stärker, bis der Ueberschuss des Schwefelsäurehydrats grösstentheils entwichen war. Die Masse wurde nun mit Wasser gekocht, Ammon und kohlensaures Ammon zugesetzt und nach längerem Stehen filtrirt. Aus dem unter Zusatz von einer ganz geringen Menge reinen oxalsauren Ammons eingengten Filtrat schied sich noch eine Spur oxalsaurer Kalk ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche Kali und Magnesia enthielt, versetzte man mit etwas Schwefelsäure, verdampfte, glühte, löste den geringen Rückstand im Tiegel in Wasser und fügte etwas Chlorstrontium zu. Der schwefelsaure Strontian wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit überschüssigem Platinchlorid im Wasserbad zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Weingeist behandelt, das Kaliumplatinchlorid entweder so gewogen, oder durch Glühen mit Oxalsäure zersetzt, und das Platin ausgewaschen und gewogen. Die Menge des Natrons, dessen Anwesenheit in der Wasserlösung nachweisbar ist, wenn man grössere Mengen auskocht, war in allen Fällen höchst gering, siehe unten.

g) Um die Quantität des nicht thonigen Theiles, das ist des Sandes, zu bestimmen, wurde eine dritte Portion des bei 100° getrockneten Thones in einer Platinschale mit überschüssiger Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt war, einen Tag lang erhitzt, zuletzt bis zum Verdampfen des Hydrats. Man fügte alsdann Wasser zu, filtrirte, süsste aus, glühte und wog

den Rückstand, welcher aus Sand und abgeschiedener Kieselsäure bestand. Derselbe wurde alsdann mit überschüssiger kohlen-saurer Natronlösung zwei Mal andauernd gekocht, und der ungelöste Theil (der Sand) nach dem Abfiltriren ausgewaschen, geglüht und gewogen.

h) Die Bestimmung des Wassers wurde durch andauerndes und wiederholtes starkes Glühen im Platintiegel vollzogen; es ist ersichtlich, dass auf diese Art seine Menge um ein Unbedeutendes zu hoch gefunden werden musste, da bei dem Glühen die Spur organischer Materie zerstört und eine dem Gewicht nach höchst geringe Menge Salmiak ausgetrieben wurde.

i) Um die Menge der Kieselsäure kennen zu lernen, welche sich durch eine kochende Lösung von kohlen-saurem Natron ausziehen lässt, wurden gewogene Mengen der einzelnen Thone mit einem Ueberschuss oben genannter Lösung ausgekocht, die Lösung abfiltrirt und darin die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure bestimmt.

2. Analytische Belege.

Nr. I. Thon von Hillscheid.

a) 1,2866 Grm. bei 100° getrockneter Thon gaben Glühverlust 0,0665 = 5,17 p. C.

b) 1,3433 Grm. Thon gaben Kieselsäure 1,0348 = 77,034 p. C.
 „ Eisenoxyd + Thonerde 0,2070
 = 15,41 p. C.
 „ Eisenoxyd 0,0182 = 1,355 p. C.
 „ schwefelsauren Kalk 0,0114 =
 0,35 p. C. Kalk.
 „ pyrophosphors. Magnesia 0,0175
 = 0,47 p. C. Magnesja.

c) 0,5977 Grm. Thon gaben Platin 0,0156 = 1,26 p. C.
 Kali,

d) 1,2337 Grm. Thon gaben mit Schwefelsäure behandelt 0,963 = 78,08 p. C. Rückstand, und nach dem Auskochen mit kohlen-saurem Natron 0,7027 = 56,95 p. C. Sand.

Nr. II. Thon von Bendorf.

a) 0,6076 Grm. bei 100° getrockneter Thon gaben Glühverlust 0,0286 Grm. = 4,707 p. C.

- b) 1,0610 Grm. Thon gaben Kieselsäure $0,8004 = 75,439$ p. C.
 „ Thonerde + Eisenoxyd $0,1934 = 18,227$ p. C.
 1,0610 Grm. Thon gaben Eisenoxyd $0,0120 = 1,131$ p. C.
 „ schwefelsauren Kalk $0,0123 = 0,477$ p. C. Kalk.
 „ pyrophosphors. Magnesia $0,0090 = 0,311$ p. C. Magnesia.
- c) 0,6430 Grm. Thon lieferten $0,0172$ Kaliumplatinchlorid
 $= 0,515$ p. C. Kali.
- d) 1,8208 Grm. Thon hinterliessen, mit Schwefelsäure behandelt, $1,4005$ Grm. $= 76,91$ p. C., nach dem Auskochen mit kohlensaurem Natron blieben zurück $0,8631 = 47,40$ p. C.

Nr. III. Thon von Baumbach.

- a) 1,6358 Grm. bei 100° getrockneter Thon gaben Glühverlust $0,1089 = 6,65$ p. C.
- b) 1,3579 Grm. Thon gaben Kieselsäure $0,8525 = 62,78$ p. C.
 „ Eisenoxyd + Thonerde $0,3630 = 26,73$ p. C.
 „ Eisenoxyd $0,0170 = 1,25$ p. C.
 „ schwefelsauren Kalk $0,0117 = 0,36$ p. C. Kalk.
 „ pyrophosphors. Magnesia $0,0178 = 0,47$ p. C. Magnesia.
- c) 0,5298 Grm. gaben Kaliumplatinchlorid $0,0690 = 2,51$ p. C. Kali.
- d) 1,3724 Grm. hinterliessen, mit Schwefelsäure behandelt, $0,8641 = 62,96$ p. C. und nach dem Auskochen mit kohlensaurem Natron $0,2223 = 16,2$ p. C.

Nr. IV. Thon von Grenzhausen.

- a) 1,4068 Grm. bei 100° getrockneter Thon gaben Glühverlust $0,0900 = 6,39$ p. C.
- b) 1,1247 Grm. gaben Kieselsäure $0,7680 = 68,28$ p. C.
 „ Thonerde + Eisenoxyd $0,2450 = 21,78$ p. C.
 „ Eisenoxyd $0,0202 = 1,78$ p. C.

- c) 1,3021 Grm. gaben schwefelsauren Kalk 0,0198 = 0,61 p. C. Kalk.
 „ 0,0184 pyrophosphors. Magnesia = 0,52 p. C.
- d) 0,5710 Grm. gaben Kaliumplatinchlorid 0,0696 = 2,35 p. C. Kali.
- e) 3,1174 Grm. gaben, mit Schwefelsäure behandelt 2,1551 = 69,13 p. C. Rückstand und nach dem Auskochen mit kohlen-saurem Natron 0,9237 = 29,63 p. C.

Nr. V. Thon von Ebernhahn.

- a) 1,1262 Grm. bei 100° getrockneter Thon gaben Glüh-verlust 0,0757 = 6,72 p. C.
 gaben Kieselsäure 0,7298 = 64,80 p. C.
 „ Thonerde + Eisenoxyd 0,2950 = 26,19 p. C.
 „ Eisenoxyd 0,0194 = 1,72 p. C.
- b) 0,7233 Grm. gaben schwefelsauren Kalk 0,0190 = 1,08 p. C. Kalk.
 „ 0,0177 pyrophosphors. Magnesia = 0,87 p. C. Magnesia.
- c) 1,3462 Grm. gaben 0,021 Kaliumplatinchlorid = 0,29 p. C. Kali.
- d) 1,9155 Grm. gaben mit Schwefelsäure behandelt 1,2336 = 64,4 p. C. und nach dem Auskochen mit kohlen-saurem Natron 0,3603 = 18,29 p. C.

3. Resultate.

Ich gebe dieselben in folgenden Uebersichten:

- a) Procentische Zusammensetzung der bei 100° C. ge-trockneten Thone ohne Rücksicht auf Verbindungsform.

	I. von Hillscheid.	II. von Bendorf.	III. von Baumbach.	IV. von Grenzhausen.	V. von Ebernhahn.
Kieselsäure	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80
Thonerde	14,06	17,09	25,48	20,00	24,47
Eisenoxyd*)	1,35	1,13	1,25	1,78	1,72
Kalk	0,35	0,48	0,36	0,61	1,08
Magnesia	0,47	0,31	0,47	0,52	0,87
Kali	1,26	0,52	2,51	2,35	0,29
Wasser	5,17	4,71	6,65	6,39	6,72
	99,69	99,68	99,50	99,93	99,95

*) Diese Rubrik enthält auch das Eisenoxydul berechnet auf Oxyd.

Hierzu kommen noch die in höchst geringer Menge vorhandenen, durch die qualitative Analyse nachgewiesenen Stoffe:

Natron,*) Manganoxydul, Ammon, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, organische Materie.

b) Angabe des bei Behandlung der bei 100° getrockneten Thone mit Schwefelsäure ungelöst Bleibenden in Procenten.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Sand	56,95	47,40	16,20	29,63	18,29
Ausgeschiedene Kieselsäure	21,13	29,51	46,76	39,50	36,11
Zusammen	78,08	76,91	62,96	69,13	64,40

Man ersieht aus der Vergleichung der Summe des in Schwefelsäure Unlöslichen mit dem Gehalte an Kieselsäure in a, dass der in b angeführte Sand reiner oder fast reiner Quarzsand ist.

c) Angabe der aus den Thonen durch Auskochen mit kohlensaurer Natronlösung ausziehbaren Kieselsäure.

Freie Kieselsäure 1,39 1,06 1,05 0,91 0,98

d) Uebersicht der Kieselsäure in den bei 100° getrockneten Thonen, in Hinsicht auf die verschiedenen Zustände, in welchen sie vorkommt, so weit sich diess durch Zusammenstellung der Resultate der chemischen und mechanischen Analyse feststellen lässt.

	I. von Hillscheid.	II. von Bendorf.	III. von Baum- bach.	IV. von Grenz- hausen.	V. von Ebern- hahn.
Kieselsäure in Form von Streusand**)	24,91	11,39	9,13	7,91	6,81
von Staubsand**) feinsten, mit dem Thon abschlämbaren Sandes***)	11,40	12,64	7,07†	12,45	9,89
Summe des Sandes	20,64	23,37	0,00	9,27	1,59
Kieselsäure in Form von Hydrat	56,95	47,40	16,20	29,63	18,29
Kieselsäure mit Basen verbunden	1,39	1,06	1,05	0,91	0,98
Gesamtsumme	18,69	26,98	45,53	37,74	45,53
	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80

*) Um von der Quantität des Natrons eine deutlichere Vorstellung zu erhalten, wurde dieselbe bei Thon I. bestimmt. Man erhielt 0,33 p. C.

***) Durch die mechanische Analyse direct gefunden. Der Grund, weshalb diese Zahlen etwas höher sind, als die oben angeführten, liegt darin, dass jene sich auf lufttrockenen, diese auf bei 100° getrockn. Thon beziehen.

†) Ergiebt sich, wenn man die Summe des Streu- und Staubsandes von der in b angegebenen Gesamtmenge des Sandes abzieht.

‡) Durch Abziehen des Streusandes vom Gesamtsand erhalten. Die bei der mechanischen Analyse erhaltene Zahl ist etwas höher, ein Zeichen, dass bei dem daselbst erhaltenen Staubsand noch etwas Thon war.

e) Procentische Zusammensetzung der Thone nach Abzug des Sandes und der in Form von Hydrat vorhandenen Kieselsäure.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	45,90	52,74	55,40	54,43	56,48
Thonerde	34,08	33,41	31,04	28,85	30,36
Eisenoxyd	3,27	2,20	1,51	2,57	2,14
Kalk	0,87	0,94	0,43	0,87	1,34
Magnesia	1,14	0,61	0,57	0,75	1,08
Kali	3,05	1,01	3,05	3,39	0,36
Wasser	12,29	9,08	8,00	9,13	8,24
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Zu je 100 Thon gehören- der Sand	137,03	92,09	19,60	42,70	22,68
Zu je 100 Thon gehören- des Kieselsäurehydrat	3,59	2,19	1,36	1,40	1,30
Summe, je 100 sandfreien Thon enthaltend	240,62	194,28	120,96	144,10	123,66

D. Chemische Constitution.

Die Thone, auch wenn man sie, wie es in der letzten Uebersicht gethan, nach Abzug von Sand und Kieselsäurehydrat betrachtet, stellen doch noch immer keine reinen chemischen Verbindungen dar, sondern Gemenge von reinem Thon (wasserhaltiger kieselsaurer Thonerde) mit dem feinsten Pulver von unverwitterten und halbverwitterten kieselsauren Doppelsalzen, als deren eine Basis Thonerde und Eisenoxyd betrachtet werden kann, während Kalk, Magnesia, Kali, Eisenoxyd die andere darstellt.

Da man nun die Zusammensetzung der letztgenannten Beimischungen nicht kennt, so lässt sich aus den vorhandenen fremdartigen Basen deren Menge nicht berechnen und so die Zusammensetzung des reinen Thons mit vollkommener Gewissheit nicht ermitteln.

Am wenigsten würde man diess Ziel erreichen, wenn man die fremden Basen (Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali) als solche von der Zusammensetzung des Thones abziehen und den Rest als reinen Thon betrachten wollte; denn wiewohl man die Zusammensetzung der beigemengten Körper nicht genau kennt, so ist doch soviel gewiss, dass die genannten Basen in Verbindung mit Kieselsäure und in der Regel auch mit Thonerde und Wasser vorhanden sind.

Ungleich richtiger verfährt man, wenn man die Quantitäten der Thonerde und Kieselsäure, wie sie in dem säure- und kieselsäurehydratfreien Thon vorkommen, geradezu mit einander vergleicht; denn wenn schon die so sich ergebenden Zahlen nicht der völlig richtige Ausdruck sind für die im reinen Thon vorkommenden Verhältnisse, so werden sie doch nicht weit davon abweichen, indem einerseits die Menge der beigemengten fremden Silicate nicht sehr gross ist, andererseits angenommen werden kann, dass in denselben Kieselsäure und Thonerde in keinem allzu abweichenden Verhältnisse vorhanden sein werden.

Anders ist es mit dem Wasser; denn offenbar wird solches bei der Thonbildung aufgenommen, und es muss daher seine Menge in den Thonen ungleich grösser sein, als sie in den ursprünglichen Silicaten war, aus deren Verwitterung jene hervorgingen, und deren unverwitterte oder halb verwitterte Ueberreste wir in denselben noch antreffen.

Wenn man daher, wie ich es jetzt thun will, zur Feststellung des Aequivalentverhältnisses zwischen Kieselsäure, Thonerde und Wasser die Sauerstoffmengen derselben vergleicht, so muss man von vorn herein darauf gefasst sein, nur bei Kieselsäure und Thonerde Zahlen zu erhalten, welche dem Verhältnisse im reinen Thon nahe kommen, während die dem Wasser entsprechenden jedenfalls zu niedrig ausfallen müssen.

Ich wähle zur Begründung der Constitution die drei reineren Thone III., IV. und V. und gebe in der folgenden Uebersicht die betreffenden Sauerstoffgehalte.

	III.		IV.		V.	
	Sauerstoff.		Sauerstoff.		Sauerstoff.	
Kieselsäure	55,40	28,81	54,43	28,30	56,48	29,37
Thonerde	31,04	14,52	28,85	13,50	30,36	14,21
Wasser	8,00	7,11	9,13	8,11	8,24	7,33

Setzt man die Sauerstoffmenge der Kieselsäure gleich 6, so erhält man für die drei Thone folgende Verhältnisse:

	Kieselsäure : Thonerde : Wasser.					
III.	6	:	3,02	:	1,48	
IV.	6	:	2,86	:	1,72	
V.	6	:	2,90	:	1,49	

Faßt man diese ins Auge, so kann man über das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff in der Kieselsäure und dem in der Thonerde nicht zweifelhaft sein, es ist 6 : 3, und die kiesel-saure Thonerde in den genannten Thonen ist somit *neutrale* und hat die Formel



somit eine ganz andere, als die von Forchhammer, so wie von Brogniart und Malaguti für den thonigen Theil des Kaolins aufgestellte ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_3 + 6\text{HO}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2\text{HO}$), oder die von Forchhammer für den Kaolin von Passau angenommene, $2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_3 + 6\text{HO}$ oder die von Brogniart und Malaguti für manche Kaoline aufgestellte $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_3 + 2\text{HO}$.

Weniger sicher liegt das Aequivalentverhältniss bei dem Wasser vor Augen; berücksichtigt man aber das in Hinsicht darauf oben Gesagte, so wird es begründet erscheinen, wenn man die Sauerstoffmenge im Wasser zu $\frac{2}{3}$ der in der Thonerde enthaltenen annimmt und somit für den in den untersuchten Thonen enthaltenen reinen Thonen die Formel:



aufstellt.

Die ihr entsprechende procentische Zusammensetzung ist folgende:

Kieselsäure	57,14
Thonerde	31,72
Wasser	11,14
	<hr/> 100,00

Die Entstehung der fraglichen Thone gedenke ich in einer folgenden Arbeit zu behandeln.

XII.

Untersuchungen über das Kobalt.*)

Von

E. Fremy.(Im Auszuge aus *Ann. de chim. et de phys.* XXXV, 257, Jul. 1852.)

Obgleich das Kobalt in mehrfacher Beziehung Analogieen mit Eisen, Mangan und Chrom zeigt, entfernt es sich doch von diesen Metallen durch die Reihe seiner Oxydationsstufen und durch die Eigenschaften seiner Oxyde. So unterscheidet sich das Kobaltsesquioxid Co_2O_3 in allen Verhältnissen von den Sesquioxiden des Eisens und Chroms und ist keine salzfähige Basis; wenigstens ist die Existenz von Kobaltsesquioxidsalzen zweifelhaft. Man kennt keine höhere Oxydationsstufe des Kobalts, als die von der Formel Co_2O_3 ; die Angaben mehrerer Chemiker über die Bildung einer der Eisen-Mangan- und Chromsäure entsprechenden Verbindung CoO_3 sind durch weitere Untersuchungen nicht bestätigt worden und auch Fremy's Versuche zur Erzeugung derselben sind fruchtlos geblieben.

Die Chemiker nehmen allgemein an, dass zwischen Kobalt und Nickel so grosse Analogieen existiren, wie zwischen Kalium und Natrium, Baryum und Strontium. Dennoch bieten beide Metalle in ihren Oxyden ziemlich zahlreiche Schwierigkeiten dar, wenn man sie einander zu nähern versucht. So ist das auf nassem Wege erhaltene Nickeloxydul beständig und oxydirt sich an der Luft nicht, während das Kobaltoxydul rasch Sauerstoff absorbiert und sich in ein intermediäres sauerstoffreicheres Oxyd verwandelt. Fremy's Untersuchungen führen noch zu andern wesentlichen Unterschieden zwischen den Kobalt- und Nickeloxydulsalzen.

Kobaltoxydul.

Der rosenrothe Niederschlag, welchen Kali und Natron in löslichen Kobaltsalzen, als schwefelsaurem, salpetersaurem Kobalt

*) Ein kurzer Auszug von Fremy aus dieser Abhandlung findet sich in d. Journ. Bd. LV, 460.

und Chlorkobalt erzeugen, ist nicht, wie man allgemein annimmt, reines Kobaltoxydul, selbst wenn man einen Ueberschuss an Alkali angewendet und das Hydrat mit kochendem Wasser ausgewaschen hat, sondern enthält eine gewisse Menge der Säure des Kobaltsalzes und eine beträchtliche Quantität des zur Fällung angewendeten Alkalis. Diese Beobachtung kann für die chemische Analyse Wichtigkeit haben. Da man zur Bestimmung des Kobalts das Metall mittelst Kali oder Natron als Oxydulhydrat präcipitirt und das Oxyd immer durch Wasserstoffgas reducirt, so erhält man stets einen Ueberschuss, der von dem anhängenden Alkali herrührt.

Die Anwesenheit von Alkali in dem präcipitirten Oxyde ist leicht nachzuweisen, wenn man das reducirte Metall mit rothem Lackmuspapier in Berührung bringt.

Die einzige zu einer genauen Bestimmung des Kobalts geeignete und von Fremy bei allen Analysen befolgte Methode ist die, das Metall in ein Salz überzuführen, welches durch Wasserstoff unmittelbar reducirt wird, es demnach im metallischen Zustande ohne Anwendung von Alkali zu bestimmen.

Jedoch lässt es sich vielleicht auch als schwefelsaures Kobalt bestimmen, wegen der grossen Beständigkeit dieser Verbindung, und fürchtet man in diesem Falle eine basische Verbindung zu erhalten, so ist es immer leicht, die Menge der Schwefelsäure mittelst Baryt zu bestimmen, die Differenz giebt dann das Kobaltoxydul.

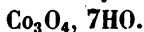
Intermediäres Kobaltoxyd.

Fremy's Untersuchungen bestätigen die Angaben von Rammelsberg, dass dieses Oxyd, was man mit der grössten Leichtigkeit erhält und das einzige ist, über dessen Zusammensetzung sich kein Zweifel erheben kann, in seiner Formel dem Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 entspricht; der schwarze Rückstand, welchen man beim Glühen des salpetersauren Kobaltoxyds erhält, ist das Oxyd Co_3O_4 .

Somit lässt sich annehmen, dass das Kobaltoxyd Co_3O_4 ein sehr beständiger Körper ist und dass diese Oxydationsstufe in gewissen Fällen zur Bestimmung des Kobalts dienen kann.

Das aus einem Kobaltsalze durch überschüssiges Kali in der Kälte gefällte Präcipitat, in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche

mehrere Monate hindurch aufbewahrt, hatte rasch unter Sauerstoffabsorption eine braune Farbe angenommen; die Analyse ergab, dass es eine Verbindung von Kobaltoxydulhydrat mit einer gewissen Menge Kali war. Das Hydrat hatte zur Formel



Das magnetische Kobaltoxyd löst sich in einigen schwachen Säuren, vorzüglich in Essigsäure; es bildet braune Salze von geringer Beständigkeit; doch hat Fremy auch grüne Salze dargestellt, welche gleichfalls dieses Oxyd zur Basis haben.

Allgemeine Einwirkung des Ammoniaks auf Kobaltsalze.

Ammoniak fällt, wie bekannt, anfangs die Kobaltsalze, löst aber im Ueberschuss angewendet den gebildeten Niederschlag wieder auf mit mahagonibrauner Farbe.

Die Phänomene, welche sich bei dieser Reaction erzeugen, sind sehr complicirt und sind abhängig von der atmosphärischen Luft, der Concentration der Flüssigkeit und der Natur des angewendeten Salzes.

Löst man ein lösliches Kobaltsalz in einer grossen Menge Wasser und zersetzt es durch Ammoniak, so färbt sich die Lösung anfangs grün oder blau, bald trübt sie sich und entfärbt sich unter Abscheidung eines sehr schön grünen Niederschlages; hat man keinen grossen Ueberschuss von Ammoniak angewendet, so enthält die filtrirte Lösung oft keine Spur mehr von Kobalt und es wird durch Schwefelammonium nichts gefällt. Die grünen Niederschläge, welche sich bei dieser Reaction bilden, sind basische Kobaltsalze, die sich in Säuren oder in überschüssigem Ammoniak lösen.

2. Die mit einem Ueberschuss von Ammoniak bei Abschluss der Luft behandelten Kobaltsalze geben Doppelverbindungen von Ammoniak und den Salzen des Oxyduls, welche im Allgemeinen blassrosenroth gefärbt und oft durch ihre schöne Krystallisation merkwürdig sind. Sie absorbiren Sauerstoff, indem sie sich bräunen, lösen sich in Ammoniak ohne Zersetzung, aber werden unmittelbar durch reines Wasser zersetzt unter Bildung basischer grüner Salze.

Fremy nennt diese Verbindungen Ammoniak-Kobaltsalze (*sels ammoniacobaltiques*).

3. Wird ein Kobaltsalz, in Ammoniak gelöst, der Luft ausgesetzt, so absorbirt es schnell Sauerstoff, indem es sich braun färbt, und dann neue Salze erzeugt, in welchen die Säuren durch neue quaternäre Basen gesättigt sind, deren Elemente in Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kobalt bestehen, und alle mehr Sauerstoff enthalten, als Kobaltoxydul.

Die Basen, welche diese neuen Salze bilden, enthalten die Elemente des Ammoniaks und höhere Kobaltoxyde Co_2O_3 und CoO_2 ; demnach besitzt das Ammoniak die sehr merkwürdige Eigenschaft, eine Ueberoxydation des Kobalts zu bewirken, die durch keine andere Methode hervorgebracht und durch die Formel CoO_2 dargestellt wird.

Diese Salze werden von Fremy allgemein *überoxydirte Ammoniak-Kobaltsalze* genannt (*sels ammoniacobaltiques sur-oxygénés*).

Das nämliche Kobaltsalz kann in Gegenwart von Ammoniak und Sauerstoff mehrere überoxydirte Ammoniak-Kobaltsalze bilden, welche sich von einander durch die Menge des Sauerstoffs und Ammoniaks unterscheiden.

Die Eigenschaft des Kobaltoxyduls, unter dem Einflusse des Ammoniaks sich wie eine organische Substanz zu oxydiren und hierauf mit den Elementen dieses Alkali verbunden zu bleiben, ist in jeder Beziehung characteristisch für das Kobalt und wird am Nickel nicht beobachtet. Die in Ammoniak gelösten Oxydule des Eisens und Mangans oxydiren sich zwar auch unter Bildung von Sesquioxyden, aber diese Körper bleiben nicht mit den Säuren in Verbindung und schlagen sich rasch nieder.

Zur Kenntniss der Charactere und der Darstellung der Reihen, welche zusammen die Classe der überoxydirten Ammoniak-Kobaltsalze bilden, so wie über deren Namen möge folgendes dienen.

1. Ein ammoniakalisches Kobaltsalz unter weiter anzugebenden Umständen der Luft ausgesetzt, bildet krystallisirbare Salze von olivenbrauner Farbe und durch die interessante Eigenschaft ausgezeichnet, unter Aufbrausen sich zu zersetzen, wenn man sie mit reinem Wasser in Berührung bringt und reines Sauerstoffgas zu entwickeln. Mit Beziehung hierauf nennt sie Fremy *Oxykobaltiaxalze* (*sels d'oxycobaltiaque*).

Das Wort *Kobaltiak* (*cobaltiaque*), welches die Namen von allen überoxydirten Ammoniakkobaltsalzen bildet, soll die Gegenwart von Kobalt, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in den Basen dieser Salze anzeigen; zur Unterscheidung der Reihen von einander dienen die dem Worte Kobaltiak beigefügten, die gewöhnliche Farbe der Salze bezeichnenden Hülfs Worte.

2. Die Oxykobaltiaksalze, durch reines oder besser saures Wasser zersetzt, erzeugen eine Reihe von Salzen, welche durch ihre schöne gelbe Farbe bemerkenswerth sind; Fremy nennt sie *Luteokobaltiaksalze* (*sels de lutécobaltiaque*).

3. Die Ammoniakkobaltsalze lange Zeit der Luft ausgesetzt, werden alle braun; sie führen dann den Namen *Fuskobaltiaksalze* (*sels de fuscobaltiaque*).

4. Die ammoniakalischen Lösungen der Kobaltsalze, der Luft ausgesetzt und dem Einfluss überschüssigen Ammoniaks, zersetzen sich unter Bildung einer Reihe von Salzen, welche sehr lebhaft Farben zeigen, gewöhnlich ins Rothe oder Rosenrothe spielend. Sie werden bezeichnet *Rosekobaltiaksalze* (*sels de rosécobaltiaque*).

Allgemeine Charactere und Art der Darstellung der Ammoniak-Kobaltsalze.

Die Ammoniak-Kobaltsalze gehen hervor aus der Verbindung des Ammoniaks mit löslichen oder unlöslichen Kobaltoxydulsalzen. Heinr. Rose stellte sie durch Einwirkung von Ammoniakgas auf pulverisirte Kobaltsalze dar; Fremy dagegen, indem er eine Ammoniaklösung auf eine Kobaltsolution unter Luftabschluss einwirken liess, erhielt in etlichen Fällen mit den von H. Rose dargestellten übereinstimmende Salze, in andern Fällen dagegen solche, die sich von ihnen in der Zusammensetzung entfernen.

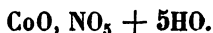
Diese Salze sind häufig krystallisirbar und fast immer blausrosenroth gefärbt; sie krystallisiren in einer Ammoniaklösung ohne sich zu zersetzen; in Berührung mit reinem Wasser aber werden sie augenblicklich zersetzt unter Abscheidung eines unlöslichen basischen Salzes. Geschieht die Zersetzung bei Luftabschluss und in ausgekochtem Wasser, so erhält man ein bläuliches basisches Salz, welches Kobaltoxydul enthält; dagegen bei

Zersetzung in lufthaltigem Wasser ein grünliches basisches Salz, welches ein höheres Oxyd enthält, das magnetisches Kobaltoxyd Co_3O_4 zu sein scheint.

Salpetersaures Ammoniak-Kobalt.

Das zu den Versuchen angewendete salpetersaure Kobalt wurde durch Auflösen von reinem kohlen-sauren Kobaltoxydul in reiner Salpetersäure dargestellt, durch Krystallisation gereinigt, in der Leere getrocknet und dann analysirt.

Die Analyse ergab die Formel:



Wenn man überschüssiges Ammoniak in eine concentrirte Lösung salpetersauren Kobalts giesst, so entsteht, beim Abschluss der Luft, anfangs ein grüner oder blauer Niederschlag von basischem Kobaltsalz, welcher sich dann im Ueberschusse des Alkalis löst; die Flüssigkeit färbt sich darauf weinroth und setzt sehr bald rosenrothe Krystalle von salpetersaurem Ammoniak-kobalt ab.

Diess Salz muss mit Ammoniak sehr rasch ausgewaschen werden, um den Sauerstoff der Luft abzuhalten und wird dann in der Leere getrocknet.

Es ist rosenroth, vollständig geruchlos; Wasser zersetzt es unter Entwicklung von Ammoniak und anfänglicher Umwandlung in basisches grünes in Wasser unlösliches Salz, das sich jedoch weiterhin in dem ammoniakalischen Wasser löst und eine an der Luft sich bräunende Lösung giebt. Die Alkalien treiben das Ammoniak, aus unter Präcipitation von Kobaltoxydulhydrat. Wärme zersetzt es, indem das Oxyd Co_3O_4 zurückbleibt.

Die Analyse ergab die Formel:



	Gef.	Ber.
Co	= 19,1	18,4
N	= 36,1	35,0
NH_3	= 31,6	31,8
H	= 6,9	6,8

Ammoniakkobaltchlorür.

Chlorkobalt und Ammoniak, unter den angegebenen Bedingungen gemischt, geben anfangs eine bläulich grüne Fällung, die

sich in überschüssigem Ammoniak rasch mit rosenrother Farbe löst; hierauf erscheinen in der Lösung oktaedrische, wenig gefärbte Krystalle, die in etlichen Tagen eine beträchtliche Grösse erlangen. Sie werden gleichfalls mit Ammoniak gewaschen und in der Leere getrocknet.

Dieses Salz löst sich in Ammoniak ohne Zersetzung, in reinem Wasser wandelt es sich aber sofort in grünliches Subchlorür um, entsprechend den unter denselben Umständen sich bildenden basischen salpetersauren und schwefelsauren Salzen.

Die Analyse gab die Formel:



	Gef.	Ber.
Co =	24,1 p. C.	24,2
Cl =	30,0 „	28,3
NH ₃ =	40,8 „	40,8

Schwefelsaures Ammoniakkobalt.

Das den vorstehenden Salzen entsprechende schwefelsaure Ammoniakkobalt $\text{CoO}, \text{SO}_3, \text{NH}_3$ wurde nicht krystallisirt erhalten. Seine Lösung ist roth, es scheint sehr löslich in ammoniakalischer Flüssigkeit, übrigens hat die Lösung alle Eigenschaften dieser Reihe von Salzen.

Alkohol fällt zwar schwefelsaures Ammoniakkobalt, aber es verliert dabei einen Theil des Ammoniaks.

H. Rose hat übrigens dasselbe Salz nach seiner oben bezeichneten Methode dargestellt.

Allgemeine Eigenschaften und Darstellung der Oxykobaltiaksalze.

Fremy stellt die Oxykobaltiaksalze dar, indem er die Ammoniakkobaltsalze der Luft aussetzt. Die Lösung, anfangs rosenroth, wird unter Absorption von Sauerstoff braun und bedeckt sich häufig mit einer krystallinischen Decke von Oxykobaltiaksalz. Auf diese Weise erzeugen sich die salpetersauren und schwefelsauren Salze dieser Reihe. Ist das Oxykobaltiaksalz löslich, wie das Chlorwasserstoffsaltz, so ist seine Darstellung nicht möglich, da es sich bei dem langsamen Verdampfen unter der Luftpumpe zersetzt.

Diese Salze sind im Allgemeinen wenig in einer ammonia-

kalischen Flüssigkeit löslich; sie sind von Farbe olivenbraun; sie besitzen die charakteristische Eigenschaft, sich in kaltem, rascher in kochendem Wasser mit Aufbrausen zu zersetzen, unter Entwicklung reinen Sauerstoffgases. Bei dieser Zersetzung wird die Lösung stark ammoniakalisch und scheidet ein grünes basisches Salz mit der Basis Co_3O_4 ab. Dieses basische Salz kann sich unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft wieder in der ammoniakalischen Flüssigkeit auflösen und eine braune Lösung bilden, deren Zusammensetzung später angegeben wird.

Salpetersaures Oxykobaltiak.

Obwohl schon Brugnatelli, Pfaff etc. beobachteten, dass das Kobaltoxydul des salpetersauren Salzes unter dem Einflusse des Ammoniaks sich höher oxydirte, wie sie annahmen, zu Kobaltsäure, und L. Gmelin ein salpetersaures Salz dargestellt hat, dessen Zusammensetzung später angegeben wird, so ist doch diesen Beobachtern die wahre Natur der Verbindungen, welche sich durch Einwirkung von Sauerstoff auf ammoniakalische salpetersaure Kobaltlösung bilden, entgangen.

Setzt man eine concentrirte ammoniakalische salpetersaure Kobaltlösung der Luft aus, so bedeckt sie sich mit einer von kleinen glänzenden Prismen, die im feuchten Zustande braun erscheinen, gebildeten Krystaldecke. In der Leere getrocknet werden diese Krystalle oft grün; doch scheint diese schwer zu vermeidende grüne Färbung nur oberflächlich zu sein und muss einer Veränderung, welche die feuchte Luft veranlasst, zugeschrieben werden.

Das salpetersaure Oxykobaltiak ist in einer heissen ammoniakalischen Flüssigkeit löslich, und setzt sich aus dieser Lösung in oft ziemlich grossen Prismen wieder ab. Reines Wasser zersetzt es, selbst in der Kälte, unter sehr bald erfolgender lebhafter Entwicklung reinen Sauerstoffgases; die Entwicklung ist noch heftiger, wenn man die Lösung, zum Kochen erhitzt.

Zugleich mit Sauerstoff bildet sich ein grünes basisches salpetersaures Kobaltsalz und eine beträchtliche Menge Ammoniak; diese ammoniakalische Lösung löst das basische Salz wieder und erzeugt unter dem Einflusse der Luft eine braune Flüssigkeit.

Das salpetersaure Oxykobaltiak ist deliquescirend und zersetzt sich an feuchter Luft, es muss daher in luftverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Bis auf 200° erhitzt zersetzt es sich mit einer Art von Detonation, entwickelt Ammoniak, Wasser, röthliche Dämpfe und lässt als Rückstand Co_3O_4 .

Schwefelsäure zersetzt es in der Kälte, entwickelt Sauerstoff, erzeugt schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxydul.

Fremy hat mit Benutzung dieser Zersetzungsweise den im Salze befindlichen Sauerstoff durch Messung bestimmt.

Schweflige Säure zersetzt es, sich in Schwefelsäure umwandelnd, Salzsäure zersetzt es gleichfalls in der Kälte, entwickelt Chlor, bildet Kobaltchlorür und Chlorwasserstoff-Ammoniak.

Schwefelwasserstoff entwickelt Sauerstoff und erzeugt Schwefelkobalt.

Oxalsäure wird durch das Salz nicht in Kohlensäure verwandelt; sie entwickelt Sauerstoff und giebt oxalsaures Kobalt.

Kalilauge entwickelt in der Kälte Sauerstoff und bildet anfangs eine braune Lösung; beim Erwärmen jedoch erzeugt sich Ammoniak und Kobaltsesquioxyd; diese Reaction beweist, dass das betreffende Kobaltsalz ein sauerstoffreicheres Oxyd enthält, als Kobaltsesquioxyd.

Die andern Reagentien wirken nur durch ihr Wasser, entwickeln Sauerstoff und Ammoniak; jedoch färbt Schwefelammonium das Salz schwarz, ohne Sauerstoffentwicklung hervorzu bringen.

Die organischen Körper, wie Alkohol, Aether sind ohne Einwirkung.

Die so eben beschriebenen Reactionen zeigen, dass diess Salz höher als Kobaltoxydul, oder selbst als Kobaltsesquioxyd oxydirt zu sein scheint. Die Entwicklung von Sauerstoff kann aber verschiedenen Ursachen zugeschrieben werden.

1. Sie kann von der Gegenwart einer Verbindung NH_2 herrühren, welche sich unter dem Einflusse des Wassers in NH_3 umwandelt; ein Theil des Sauerstoffs des Wassers würde sich entwickeln und der andere vom Kobaltoxydul unter Verwandlung in Kobaltsesquioxyd gebunden werden.

2. Man könnte selbst annehmen, dass das Salz eine hö-

her oxydirte Stickstoffsäure, als Salpetersäure enthalte, die sich mit Wasser zersetze.

3. Man kann annehmen, dass das Salz ein Oxyd CoO_2 enthalte, welches unter mehrern Einflüssen, sich in Sesquioxyd und Sauerstoff zersetze.

4. Man kann endlich das Salz betrachten als eine Verbindung von Salpetersäure mit einer quaternären Basis, welche unter sehr schwachen Einflüssen sich in Kobaltsesquioxyd, in Sauerstoff und Ammoniak zersetzt.

Fremy hält die letztere Ansicht für rationeller als die andern.

Analyse. Die Analysen dieses Salzes und der andern überoxydirten Ammoniakkobaltsalze sind von Fremy fast immer nach folgenden Methoden ausgeführt worden.

1. Das Kobalt wurde durch Erhitzen des salpetersauren Salzes in einem Strome reinen und trocknen Wasserstoffs bestimmt.

2. Die Bestimmung des Stickstoffs der Salpetersäure oder des Ammoniaks geschah nach der gewöhnlichen Methode, durch Zersetzen des Salzes mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer und Bestimmung des Stickstoffs nach dem Volumen.

3. Das Ammoniak wurde durch Zersetzung des Salzes mit Kali bestimmt; das Gas wurde in einer Lösung von Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt aufgefangen und nun mittelst Zuckerkalk bestimmt. (Methode von Peligot.)

4. Der Wasserstoff wurde als Wasser durch Glühen des Salzes mit Kupferoxyd und Kupfer bestimmt.

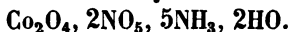
5. Zur Bestimmung des Sauerstoffs wurde das Salz in einem Schwefelsäure enthaltenden Apparate erhitzt, dessen Gewicht bekannt und der so eingerichtet war, dass nur trockner Sauerstoff sich entwickeln konnte. Nach beendigtem Versuche wurde mittelst eines Aspirators durch atmosphärische Luft der Sauerstoff im Apparate verdrängt.

Ausserdem bestimmte Fremy den Sauerstoff, indem er ein bekanntes Gewicht Salz in einem passenden Apparate mit verdünnter Schwefelsäure zum Kochen erhitzte, nach dem Volumen, eine Methode, welche von Fremy auch bei der Bestimmung der Zusammensetzung des eisensauren Kalis angewendet worden war. In dem vorliegenden Falle muss jedoch ein Ueberschuss

an Säure angewendet werden, um den sich entwickelnden Ammoniaküberschuss zu sättigen, weil von der ammoniakalischen Kobaltlösung, so wie sie sich abkühlt, ein Theil des Gases absorbirt wird.

Es ist nicht möglich, den Gehalt des salpetersauren Oxykobaltiaks an Sauerstoff zu bestimmen, indem man das Volumen des Sauerstoffs, welches ein bekanntes Gewicht dieses Salzes unter dem Einflusse von Ammoniak absorbirt, misst, weil bei der directen Einwirkung desselben sich in verschiedenem Grade oxydirte Salze bilden, und die Concentration der Lösung das Verhältniss des absorbirten Sauerstoffs verändert.

Fremy leitet aus der Analyse die Formel ab:



	Gef.		Ber.
Co	= 19,2—22,0	p. C.	19,5
H	= 5,1— 5,3	„	5,6
O	= 4,8— 5,6	„	5,3
N	= 29,0—31,3	„	32,0
NH ₃	= 26,8—28,5	„	28,1

Schwefelsaures Oxykobaltiak.

Um dieses Salz nach einer sichern Methode zu erhalten muss man Ammoniak langsam mit schwefelsaurem Kobalt verbinden, um die Temperaturerhöhung bei der Verbindung des Ammoniaks mit dem Salze möglichst zu vermeiden, und vorzüglich nur eine kleine Quantität Sauerstoff auf die Lösung des schwefelsauren Ammoniakkobalts einwirken lassen. Man bringt daher am besten in eine Flasche Ammoniak, und darauf Krystalle von schwefelsaurem Kobalt, welche sich langsam im Ammoniak lösen; indem man nun die Flasche öffnet und von Zeit zu Zeit die darin enthaltene Luft, deren Sauerstoff absorbirt ist, erneuert, sieht man die Oberfläche der Flüssigkeit sich allmählich mit ziemlich grossen Prismen von schwefelsaurem Oxykobaltiak bedecken.

Diess Salz krystallisirt in olivenbraunen Prismen, welche nicht deliquescirend scheinen; es löst sich ohne Zersetzung in einer ammoniakalischen Flüssigkeit, wird aber durch Waschen sofort zersetzt in derselben Weise, wie das salpetersaure Salz.

Die Formel des Salzes ist:



	Gef.	Ber.
Co	= 20,0—20,3 p. C.	20,9
NH ₃	= 30,0	30,0
SO ₃	= 28,2	28,3
O	= 3,6	5,6

Der Sauerstoff wurde nach der oben angegebenen Methode bestimmt. Diese Bestimmung giebt aber eine zu kleine Zahl, weil das schwefelsaure Salz durch verdünnte Schwefelsäure nicht vollständig in Oxydulsalz und Sauerstoff zersetzt wird; es bildet sich immer eine beträchtliche Menge Sesquioxyd, welche Sauerstoff zurückhält; wägt man dieses Sesquioxyd, und rechnet den Sauerstoff, welchen es mehr enthält als Oxydul, zu dem durch Zersetzung erhaltenen, so findet man genau die nach der Theorie erforderliche Menge Sauerstoff.

Chlorwasserstoffsäures Oxykobaltiak.

Eine Lösung von Ammoniakkobaltchlorür der Luft ausgesetzt, absorbiert rasch Sauerstoff und färbt sich braun, scheidet aber unter allen Umständen kein den vorhergehenden analoges Salz ab; dennoch enthält sie chlorwasserstoffsäures Oxykobaltiak, denn sie entwickelt beim Kochen Sauerstoff. Fremy hat es übrigens erhalten, indem er die Lösung, welche sich bei der Einwirkung der Luft gebildet hatte und diess Salz gelöst enthält mit Salmiak sättigte, in kleinen gelben Prismen, welche mit Wasser sofort Sauerstoff entwickeln. Er hat es nicht analysirt, weil es nach der angegebenen Methode dargestellt, immer eine gewisse Quantität chlorwasserstoffsäures Luteokobaltiak enthält.

Allgemeine Charactere und Darstellung der Luteokobaltiaksalze.

1. Wenn man verdünnte Lösungen von Ammoniakkobaltsalzen der Luft aussetzt, so erhält man gelbe Krystalle von Luteokobaltiaksalzen; in diesem Falle bilden sich nicht mehr Salze von Oxykobaltiak, welche sich in dem überschüssig zugefügten Wasser zersetzen.

2. Behandelt man krystallisirte Oxykobaltiaksalze mit we-

nig Wasser, so bildet sich eine braune Lösung, aus welcher sich nach einigen Tagen gelbe Krystalle abscheiden.

3. Die braunen Lösungen, welche später angeführt werden, und die bei der Einwirkung überschüssigen Sauerstoffs auf Ammoniakkobaltsalze hervorgehen, erzeugen, mit verdünnten Säuren behandelt, Luteokobaltiaksalze.

4. Endlich werden sie erhalten, indem man Roseokobaltiaksalze mit Ammoniak zum Kochen erhitzt, von welchen sie sich durch 1 Aeq. Ammoniak, das sie mehr enthalten, unterscheiden.

Diese Salze sind oft sehr schön gelb, krystallisiren leicht, zeigen eine ziemlich grosse Beständigkeit und widerstehen einige Zeit der Einwirkung des kochenden Wassers. Man kann sie bei rascher Behandlung in heissem Wasser lösen und durch Krystallisation reinigen.

Kochende Kalilösung zersetzt sie unter Abscheidung von Kobaltsesquioxydhydrat Co_2O_3 , HO und Entwicklung von Ammoniak. Die verdünnten Säuren fällen sie krystallinisch aus ihrer wässrigen Lösung.

Durch Wärme werden sie alle zersetzt in Ammoniak und Sesquioxydsalz.

Die wichtigsten Reagentien wirken wie folgt darauf ein.

Kali und *Natron* geben in der Kälte keinen Niederschlag; in der Hitze bringen sie die schon angegebene Zersetzung hervor.

Ammoniak, *phosphorsaure* und *kohlensaure Alkalien*.
Keine Fällung.

Kaliumeisencyanür. Gelbe nicht krystallinische Fällung.

Jodkalium. Gelber Niederschlag.

Platinchlorid. Gelber krystallinischer Niederschlag.

Schwefelwasserstoffammoniak. Schwarzer Niederschlag.

Schwefelwasserstoff. Keine Fällung.

Schwefelsaures Luteokobaltiak giebt mit Baryt, Luteokobaltiak, welches löslich ist, von schön gelber Farbe, stark alkalisch und sich nur durch Einfluss der Hitze unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

Salpetersaures Luteokobaltiak.

Fremy erhielt diess Salz 1) indem er eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Ammoniakkobalt der Luft aussetzte; 2) durch Zersetzen des salpetersauren Oxykobaltiaks mit Wasser; 3) durch wiederholtes Abgiessen der Flüssigkeit, welche anfangs salpetersaures Oxykobaltiak abgesetzt hatte. Die zuerst erhaltenen Krystalle sind reines salpetersaures Oxykobaltiak; am zweiten Tage erhält man eine Mischung dieses Salzes mit salpetersaurem Luteokobaltiak, am dritten oder vierten Tage endlich fast reines krystallirtes salpetersaures Luteokobaltiak; es wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Es krystallisirt in kleinen Tafeln von der Farbe des Muisivgoldes. Man kann es in reinem Wasser krystallisiren lassen, welches nur sehr wenig davon löst, darf es jedoch nicht lange der Einwirkung des kochenden Wassers aussetzen, weil es sich darin zum Theil zersetzt und braun wird. In der Hitze zersetzt es sich mit einer Art Detonation; es entwickelt rothe Dämpfe, Ammoniak, Wasser, und lässt als Rückstand Deutoxyd.

Die Formel dieses Salzes ist:



	Gef.	Ber.
Co	= 16,9—18,0 p. C.	17,0
H	= 5,5—5,8 „	5,1
NH ₃	= 28,3—30,0 „	29,3
N	= 35,4 „	36,3

Schwefelsaures Luteokobaltiak.

Aus einer mit Wasser verdünnten Lösung, welche im concentrirten Zustande Krystalle von schwefelsaurem Oxykobaltiak absetzt, erhält man unter Beobachtung der obigen Bedingungen, nach etlichen Tagen gelbe Krystalle von schwefelsaurem Luteokobaltiak.

Zersetzt man eine ammoniakalische Lösung, welche schwefelsaures Oxykobaltiak enthält, durch überschüssige Schwefelsäure, so erhält man einen rothen krystallinischen Niederschlag, von dem später die Rede sein wird, welcher mit Ammoniak behandelt das vorstehende Salz giebt.

Endlich entsteht es auch durch Kochen von schwefelsaurem Roseokobaltiak mit überschüssigem Ammoniak.

Die Darstellung dieses Salzes ist schwierig.

Es ist schön gelb-orange gefärbt; es zeigt die allgemeinen Eigenschaften des salpetersauren Salzes, löst sich wenig in kaltem Wasser, mehr in kochendem, aus dem es beim Erkalten herauskrystallisirt.

Es hat die Formel:

	$\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, 6\text{NH}_3, 4\text{HO.}$	
	Gef.	Ber.
Co	= 16,7 p. C.	17,3
SO ₃	= 36,4 „	35,2
NH ₃	= 29,6 „	29,9

Chlorwasserstoffsäures Luteokobaltiak.

Wenn man eine ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorür ungefähr einen Monat hindurch der Luft aussetzt, so sieht man in der Flüssigkeit ein sehr schönes granatrothes Salz sich reichlich bilden, welches sich in regulären grossen Octaedern absetzt; diese Krystalle, welche durch ihre Farbe an Kaliumeiseneyanid erinnern, sind chlorwasserstoffsäures Luteokobaltiak.

Sicherer erhält man es durch Behandlung der oxydirten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung mit Salzsäure oder pulverisirtem Salmiak. Es setzt sich in kleinen gelben, denen des salpetersauren und schwefelsauren Salzes ähnlichen Prismen ab.

Es löst sich langsam in kaltem Wasser. Kochendes Wasser, eben so die Alkalien zersetzen es in Sesquioxyd und Ammoniak. Dieses Salz, welches im krystallirten Zustande weinroth gefärbt ist, giebt ein gelbes Pulver, wenn man es zerreibt oder seine Lösung in Wasser durch überschüssige Salzsäure zersetzt.

Die Formel ist:

	$\text{Co}_2\text{Cl}_3, 6\text{NH}_3.$	
	Gef.	Ber.
Co	= 22,8 p. C.	22,0
Cl	= 38,5 „	39,7
H	= 7,2 „	6,7
NH ₃	= 36,1 „	38,1

Fuskobaltiaksalze.

Eine ammoniakalische Kobaltlösung nimmt wie bekannt an der Luft eine braune Farbe an, deren Intensität je nach der Concentration der Flüssigkeit variirt; sie wird von den Fusko-

baltiaksalzen hervorgebracht. Ausserdem erhält man diese Reihe von Körpern durch Zersetzung der Oxykobaltiaksalze mit Wasser; die sich bildenden braunen Verbindungen zeigen die Eigenschaften und Zusammensetzung der auf die oben angegebene Weise dargestellten.

Diese Salze sind alle unkrystallisirbar; man kann sie aus ihren Lösungen durch Präcipitation mit Alkohol im festen Zustande erhalten, oder indem man einen Ueberschuss von Ammoniak hineinbringt, welches sie präcipitirt.

Durch Kochen werden sie langsam zersetzt, entwickeln Ammoniak und scheiden Sesquioxid ab. Die Alkalien bringen dieselbe Zersetzung viel rascher hervor. Gegen die wichtigsten Reagentien zeigen sie folgendes Verhalten.

Kali und *Natron*. Keine Fällung. Damit erhitzt bewirken sie die eben angegebene Zersetzung.

Schwefelsäure und *Salpetersäure*. Anfangs gelbe Fällung, welche durch Kochen rosenroth wird; es bildet sich in diesem Falle Roseokobaltiaksalz.

Salzsäure. Entwicklung von Chlor und Erzeugung von Kobaltchlorür.

Chlorwasserstoff-Ammoniak. Durch Kochen erzeugt sich ein krystallisirter Niederschlag von Chlorwasserstoff-Roseokobaltiak.

Kaliumeisencyanür. Gelbbraune Fällung.

Phosphorsaures Natron. Braune Fällung.

Jodkalium. Kein Niederschlag.

Platinchlorid. Gelbbrauner Niederschlag.

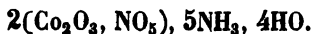
Salpetersaures Fuskobaltiak.

Man erhält es aus salpetersaurem Ammoniakkobalt durch Verdampfen an der Luft, Auflösen des Rückstandes in Wasser, und Fällung mit Alkohol, oder aus salpetersaurem Oxykobaltiak auf bekannte Weise.

Es ist braun und unkrystallisirbar.

Es zersetzt sich mit einer Art von Detonation beim Erhitzen.

Die Formel ist:



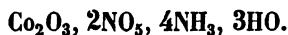
	Gef.	Ber.
Co	= 28,1—28,2 p. C.	29,8
NH ₃	= 20,3—21,3 „	21,5
N	= 22,2 „	24,8
H	= 4,6— 5,2 „	4,8

Die Umstände, welche die Entstehung dieses Salzes bestimmen, bestätigen die aufgestellte Formel in jeder Weise, denn die Fuskobaltiaksalze entstehen nur dann, wenn das Ammoniak lange Zeit auf das Kobaltsalz eingewirkt hat.

Körniges salpetersaures Fuskobaltiak.

Wenn man eine Lösung von salpetersaurem Ammoniakkobalt, welche 2 oder 3 Monate der Luft ausgesetzt war, mit salpetersaurem Ammoniak sättigt und die Lösung zum Sieden bringt, so schlägt sich ein körniges braunes Salz nieder, welches die Haupteigenschaften der Fuskobaltiaksalze besitzt.

Es hat die Formel:



	Gef.	Ber.
Co	= 19,7 p. C.	20,6
NH ₃	= 23,7—25,7 p. C.	23,7
H	= 4,4 „	5,2
N	= 30,5 „	29,4

Dieses Salz scheint demnach, wie das vorhergehende, aus einer Verbindung des Ammoniaks mit einem basisch salpetersauren Sesquioxidsalz $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{NO}_5$ hervorzugehen.

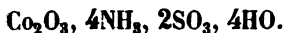
Schwefelsaures Fuskobaltiak.

Wenn man einen Strom Ammoniakgas in eine Lösung von schwefelsaurem Kobalt leitet, die gleichzeitig der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt ist, so nimmt die Lösung eine sehr intensivbraune Farbe an; sobald Ammoniak in grossem Ueberschuss vorhanden ist, wird ein brauner harzähnlicher Körper, — schwefelsaures Fuskobaltiak — gefällt.

Ebenso erhält man es durch Fällung mit Alkohol aus einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniakkobalt, welches mehrere Tage der Luft ausgesetzt war. Diess Salz löst sich in Wasser mit brauner Farbe.

Wärme zersetzt es unter Entwicklung von Ammoniak und Sauerstoff in rosenrothes schwefelsaures Kobaltoxydul; unter den flüchtigen Producten findet man keine Schwefelsäure: diese Thatsache bestätigt die gefundene Zusammensetzung.

Die Formel ist:



	Gef.	Ber.
Co	= 21,8—23,6 p. C.	22,1
SO ₃	= 31,5	30,0
NH ₃	= 25,6	25,5

Es entspricht also dem körnigen salpetersauren Fuskobaltiak.

Chlorwasserstoff - Fuskobaltiak.

Man erhält es durch Verdampfen in der Leere von Ammoniakkobaltchlorür, welches der Luft ausgesetzt war, oder vielleicht durch Fällung dieser Lösung mit Alkohol und Trocknen des Niederschlags in der Leere.

Es hat die Formel:



	Gef.	Ber.
Co	= 25,5—25,8 p. C.	25,3
NH ₃	= 28,0	29,1
H	= 6,0	6,4
Cl	= 32,3	30,4

Man kann annehmen, dass es eine Verbindung sei von 4 Aeq. Ammoniak mit 1 Aeq. Kobaltsesquichlorür, in welchem das 3. Aeq. Chlor durch Sauerstoff ersetzt ist; man begreift nach dieser Formel die Entstehung des Salzes aus Kobaltchlorür, das in ammoniakalischer Lösung dem Einflusse der Luft ausgesetzt ist.

Es ist gleichfalls einleuchtend, dass dieses Salz in Gegenwart von Salzsäure oder Chlorammonium neue Salze erzeugen kann, welche die Elemente von Ammoniak und Kobaltsesquichlorür enthalten, wie folgende Gleichung zeigt:



Die Formel $\text{Co}_2\text{Cl}_3, 5\text{NH}_3$ drückt die Zusammensetzung des *Chlorwasserstoff-Rosekobaltiaks* aus.

Körniges Chlorwasserstoff-Fuskobaltiak.

Erhitzt man die Lösung von Ammoniakkobaltchlorür, nachdem sie 2 oder 3 Monate der Luft ausgesetzt war, mit Chlorwasserstoff-Ammoniak, so setzt sich anfangs ein später zu betrachtendes rosenrothes Salz ab; bei weiterem Erhitzen mit einem Ueberschuss von Salmiak erhält man ein schwarzes krystallisirtes Salz, welches Fremy *körniges Chlorwasserstoff-Fuskobaltiak* nennt.

Es löst sich in kaltem Wasser mit brauner Farbe; Chlorwasserstoff-Ammoniak fällt es aus der Lösung.

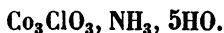
Die Alkalien zersetzen es sofort, auch in der Kälte, entwickeln Ammoniak und schlagen schwarzes Kobaltoxyd nieder.

Die Säuren zersetzen es gleichfalls und entwickeln beim Erhitzen der Lösung zum Sieden, beträchtliche Mengen Chlor, unter gleichzeitiger Bildung von Kobaltoxydulsalz.

Salpetersaures Silber fällt in der Kälte kein Chlor, beim Kochen der Lösung wird aber sofort Chlorsilber gebildet.

Die vorstehenden Reactionen scheinen zu beweisen, dass sich das Chlor nicht im Zustande des Chlorürs darin findet.

Es lässt sich durch die Formel darstellen:



	Gef.	Ber.
Co	= 40,3—41,0 p. C.	42,2
Cl	= 17,7—18,5 „	16,9
NH ₃	= 7,0 „	8,1

Dieses Salz könnte demnach betrachtet werden, als eine Verbindung von Ammoniak mit dem Kobaltoxyde Co_3O_4 , in welchem das 4. Aeq. Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist.

Es giebt übrigens Salze, die Co_3O_4 zur Basis haben; Fremy hat durch Behandlung des Oxyds, welches sich durch langsame Einwirkung des Sauerstoffs auf den durch Kali in einer Kobaltlösung bewirkten Niederschlag erzeugt, mit verdünnter Essigsäure, ein essigsaures Salz erhalten. Ferner ein chlorhaltiges essigsaures Salz, indem er Chlor in gewöhnliches essigsaures Kobalt leitete: es bildete sich ein braungelbes Salz, dessen Base Chlor enthielt und wahrscheinlich dem im vorstehenden Salze enthaltenen Oxyde Co_3ClO_3 entspricht.

Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass die Fuskobaltiaksalze durch Verbindung des Ammoniaks mit basi-

schem Sesquioxydsalze entstehen; aber da sie nicht krystallisiren, hegt der Verfasser noch einige Zweifel über ihre wahre Constitution.

Roseokobaltiaksalze.

Die Salze dieser merkwürdigen Reihe entstehen unter verschiedenen Umständen, welche von Fremy mit Sorgfalt studirt wurden.

1. Man kann diese Salze erhalten, indem man Ammoniak-kobaltlösungen der Luft aussetzt; doch sind die gebildeten Körper selten rein, fast immer mit Verbindungen der vorhergehenden Reihen gemischt.

2. Oder indem man diese Lösungen schwach sauer macht.

3. Das einfachste Verfahren zur Darstellung besteht darin, dass man Ammoniakkobaltsalze, welche 2 oder 3 Tage der Luft ausgesetzt waren, und Fuskobaltiaksalze enthalten, in Gegenwart von Ammoniaksalzen zum Sieden erhitzt.

4. Die Oxykobaltiaksalze gaben gleichfalls mit heissen Lösungen von Ammoniaksalzen zusammengebracht, Roseokobaltiaksalze.

5. Sie können endlich durch doppelte Zersetzung erhalten werden; das Chlorwasserstoffsalz mit salpetersaurem Silber behandelt, giebt salpetersaures, schwefelsaures mit salpetersaurem Baryt oder Chlorbaryum, salpetersaures oder Chlorwasserstoff-Salz.

Sie sind alle durch ihre schöne Farbe ausgezeichnet, im Allgemeinen roth oder rosenroth; mehrere krystallisiren leicht, z. B. das schwefelsaure, salpetersaure und Chlorwasserstoff-Salz, sind kaum löslich in kaltem Wasser, löslicher in siedendem, welches sie allmählich zersetzt in Ammoniak und Kobaltsesquioxyd.

Kali und *Natron* entwickeln in der Kälte kein Ammoniak, und wirken nur in der Hitze auf die Salze ein.

Kaliumeisencyanür giebt einen gelbbraunen Niederschlag.

Platinchlorid fällt ein gelbes krystallinisches Präcipitat.

Jodkalium giebt eine gelbe Fällung.

Phosphorsaure und *kohlensaure Alkalien* geben keine Fällung.

Salzsäure, Schwefelsäure und *Salpetersäure* schlagen das Salz krystallinisch nieder.

Fixe Basen z. B. Barytwasser scheiden in der Kälte Roseokobaltiak ab, eine rosenrothe, stark alkalische, in Wasser lösliche Base, die sich durch Kochen in Ammoniak und Kobaltsesquioxyd zersetzt.

Salpetersaures Roseokobaltiak.

Das Salz bildet sich nach dem Verdampfen einer ammoniakalischen salpetersauren Kobaltlösung, die mehrere Tage der Luft ausgesetzt war, in der Leere; oder durch Zersetzen des salpetersauren Oxykobaltiak mit Salpetersäure, wobei langsame Sauerstoffentwicklung entsteht; oder aus Chlorwasserstoffsalz durch Behandeln mit salpetersaurem Silber; oder endlich durch Kochen einer salpetersauren Ammoniakkobaltlösung, die mehrere Tage der Luft ausgesetzt war, mit überschüssigem salpetersaure Ammoniak.

Seine Farbe ist roth. Aus seinen Lösungen scheidet es sich in kleinen oft sehr glänzenden Krystallen ab; es ist kaum löslich in kaltem Wasser, durch kochendes wird es zersetzt. Wärme zersetzt es mit einer Art Detonation.

Seine Formel ist:

$$C_2O_3, 5NH_3, 3NO_5.$$

	Gef.	Ber.
Co	= 18,0—19,0 p. C.	17,9
NH ₃	= 25,3—26,6	,, 25,8
H	= 4,7	,, 4,5
N	= 32,6	,, 34,0

Saures schwefelsaures Roseokobaltiak.

Schwefelsaure Ammoniakkobaltlösungen der Luft ausgesetzt, geben nur zuweilen schön weinrothe Krystalle dieses Salzes, in andern Fällen bilden sich gar keine. Freymy hat nach zahlreichen Versuchen folgende Methode der Darstellung am besten gefunden.

Man giesst in eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobalt, die durch mehrtägiges Stehen an der Luft sehr dunkelbraun geworden ist, tropfenweise concentrirte Schwefelsäure; es schlägt sich sofort saures schwefelsaures Roseokobal-

tiak in kleinen glänzenden Prismen nieder. Das Salz reagirt stark sauer, ist sehr löslich in Wasser, welches dann eine, dem Quecksilberoxyd ähnliche, rothe Farbe annimmt.

Jodkalium und Platinchlorid geben gelbliche Niederschläge, Kaliumeisencyanür eine grünlich gelbe Fällung.

Die Formel ist:

	$\text{Co}_2\text{O}_3, 5\text{NH}_3, 5\text{SO}_3, 5\text{HO}.$	
	Gef.	Ber.
Co	= 14,9 p. C.	14,3
NH ₃	= 20,9 „	20,6
SO ₃	= 48,3 „	48,4

Das so eben beschriebene Sulfat löst sich unverändert in Wasser; wird es aber in Berührung mit Ammoniak einige Minuten gekocht, so entstehen zwei neue Salze, — schwefelsaures Luteokobaltiak, das sich sofort niederschlägt und neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak, das anfangs in überschüssigem Ammoniak gelöst bleibt und sich später im schönen granatrothen Prismen, je nachdem sich das überschüssige Ammoniak entwickelt, ausscheidet. Bei längerem Kochen zersetzt sich auch das letztere Salz in schwefelsaures Luteokobaltiak; diese Umwandlung erklärt sich leicht, denn die beiden Salze unterscheiden sich nur durch die Elemente des Ammoniaks.

Neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak.

Dieses Salz ist unter allen den angeführten Verbindungen am leichtesten krystallisirbar. Man erhält es entweder, indem man schwefelsaures Ammoniakcobalt der Luft aussetzt, oder durch Zersetzung des vorigen Salzes mit Ammoniak und freiwilliges Verdunsten der ammoniakalischen Lösung. Es krystallisirt dann in schönen durchsichtigen Prismen. Die Form der Krystalle ist das grade tetragonale Prisma, mit vierflächiger auf die Flächen gesetzter Zuspitzung. Seine Farbe ist das zweite Roth Chevreuls. Es ist wenig löslich in Wasser. Es zeigt alle Eigenschaften der Salze dieser Reihe; gegen Jodkalium, Kaliumeisencyanür und Platinchlorid verhält sich wie das vorhergehende; phosphorsaures Natron und kohlensaure Alkalien geben in der Lösung keine Fällung.

Es hat die Formel:



	Gef.	Ber.
Co	= 17,2—18,7 p. C.	18,6
SO ₃	= 37,3—38,5 „	38,1
H	= 6,2 „	5,7
NH ₃	= — „	27,0

Chlorwasserstoff-Roseokobaltiak.

Dieses Salz kann aus sämmtlichen im vorstehenden beschriebenen überoxydirten Ammoniakkobalt-Salzen durch Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure erhalten werden. Man erhält es mit grosser Leichtigkeit aus Ammoniakkobaltchlorür, das 2 oder 3 Tage dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt war. Wenn die Lösung stark braun geworden ist, bringt man sie mit Salmiak zum Sieden; sie entwickelt viel Sauerstoff und scheidet dieses Salz in rosenrothen Krystallen ab; es ist in kaltem Wasser kaum löslich und kann daher wiederholt damit gewaschen werden.

Wie es sich aus Chlorwasserstoff-Fuskobaltiak bilden kann, ist bei der Beschreibung dieses Salzes schon angegeben.

Es entsteht aus allen Oxykobaltiaksalzen, wenn man diese mit Salmiak zum Sieden erhitzt. Dieses durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser und seine schöne rosenrothe Farbe ausgezeichnete Salz ist schon von mehreren Chemikern erhalten und sehr genau von Aug. Genth und Claudet*) beschrieben worden**).

Das Salz ist vollkommen unlöslich in Salzsäure oder Chlorwasserstoff-Ammoniak enthaltendem Wasser; es ist violett-roth. Seine Lösung zersetzt sich beim Kochen oder bei der Einwirkung von Alkalien. Kali und Natron entwickeln nicht sofort Ammoniak, die Zersetzung erfolgt erst beim Kochen.

Durch Behandlung mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd wird, wenn man die Lösung einige Zeit im Sieden erhält, das Chlor vollständig präcipitirt, dabei bildet sich schwefelsaures und salpetersaures Roseokobaltiak, die durch Verdampfen der filtrirten Lösung erhalten werden können.

*) D. Journ. Bd. LIV, 270.

***) Auch Rogojsky hat einige der im Vorstehenden beschriebenen Salze dargestellt und beschrieben. S. d. Journ. Bd. LVI. 491.

Im Wasserstoffstrome erhitzt, giebt es vollkommen reines Kobalt. Vermöge dieser Eigenschaft und seiner Unlöslichkeit in kaltem Wasser kann es zur Darstellung sehr reinen Kobalts und zur Trennung dieses Metalls von andern Körpern dienen.

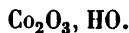
In der Wärme entwickelt es Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak, Wasser und ein Gas, wahrscheinlich ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff. Diese Thatsache dient zur Bestätigung der für das Salz aufgestellten Formel.

Die Formel ist:

	$\text{Co}_2\text{Cl}_3, 5\text{NH}_3, \text{HO}$.	
	Gef.	Ber.
Co	= 22,6 p. C.	22,8
N	= 26,2 „	27,0
H	= 6,4 „	6,1
NH ₃	= 30,1 „	32,8
Cl	= 39,4—40,9 p. C.	41,0

Kobaltoxyd, hervorgehend aus der Zersetzung der überoxydirten Ammoniakkobaltsalze.

Fremy hat die bei Zersetzung der überoxydirten Ammoniakkobaltsalze durch Kochen mit Alkalien erhaltenen Kobaltoxyde wiederholt analysirt und nachgewiesen, dass sie Sesquioxydhydrat sind, von der Formel:



Die auf diese Weise dargestellten Sesquioxyde enthalten immer Spuren von Alkali, welche durch Reduction der Oxyde mit Wasserstoff merkbar werden; ausserdem enthält das Oxyd, welches verschiedene beschriebene Chlorüre geben, eine bestimmte Menge Chlor, welches einen Theil des Sauerstoffs im Sesquioxyde zu ersetzen scheint.

Allgemeine Betrachtungen über die überoxydirten Ammoniakkobaltsalze.

Wenn Ammoniak auf die Salze reagirt, so entstehen folgende Phänomene:

1. Es bewirkt die Fällung eines Oxydes oder basischen Salzes, indem es an die Stelle der Basis des Salzes tritt.
2. Es verbindet sich mit den Salzen und veranlasst die

Bildung von Verbindungen, deren Säure gesättigt ist zugleich durch Metalloxyd und Ammoniak.

3. Indem es sich mit den Molekül des Salzes verbindet, veranlasst es eine Absorption von Sauerstoff, wie wenn es auf Kupferoxydul, Manganoxydul, Eisenoxydul einwirkt.

Diese Erscheinungen erzeugen sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Kobaltsalze und diess ist der erste für die Theorie wichtige Punkt, welcher aus Fremy's Arbeit hervorgeht.

Die Oxydation, welche unter dem Einflusse des Ammoniaks in den Kobaltsalzen stattfindet, kann auf keine andere Weise hervorgebracht werden; demnach ist das Ammoniak in diesem Falle mit einer überoxydierenden Eigenschaft begabt, welche an seine Einwirkung auf mehrere organische Substanzen erinnert, die unter seinem Einflusse Sauerstoff absorbiren, indem es sich mit ihren Elementen verbindet.

Die dargestellten Reihen finden sich im Folgenden zusammengestellt:

1. Ammoniakkobaltsalze mit der Basis Kobaltoxydul.

Salpetersaures Salz	$\text{CoO, NO}_5, 3\text{NH}_3, 2\text{HO}$;
Schwefelsaures „	$\text{CoO, SO}_3, 3\text{NH}_3$ (?);
Chlorür	$\text{CoCl, 3NH}_3, 3\text{HO}$.

2. Oxykobaltiaksalze.

Salpetersaures Salz	$2(\text{CoO}_2, \text{NO}_5)5\text{NH}_3, 2\text{HO}$;
Schwefelsaures „	$2(\text{CoO}_2, \text{SO}_3)5\text{NH}_3, 3\text{HO}$.

3. Luteokobaltiaksalze.

Salpetersaures Salz	$\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_5, 6\text{NH}_3$;
Schwefelsaures „	$\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, 6\text{NH}_3, 4\text{HO}$;
Chlorwasserstoff	$\text{Co}_2\text{Cl}_3, 6\text{NH}_3$.

4. Fuskobaltiaksalze.

Salpetersaures Salz	$\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{NO}_5, 4\text{NH}_3, 3\text{HO}$;
Schwefelsaures „	$\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3, 4\text{NH}_3, 4\text{HO}$;
Chlorwasserstoff	$\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{O}, 4\text{NH}_3, 3\text{HO}$.

5. *Roseokobaltiaksalze.*Salpetersaures Salz $\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_3, 5\text{NH}_3$;Schwefelsaures „ $\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, 5\text{NH}_3, 3\text{HO}$;Chlorür $\text{Co}_2\text{Cl}_3, 5\text{NH}_3, \text{HO}$.

Man erkennt aus dieser Tabelle, dass sich die Salze einfach betrachten lassen, als Verbindungen von verschiedenen Mengen Ammoniak, mit Kobaltsalzen von verschiedenem Grade der Sättigung und die die folgenden Oxyde enthalten:



Ueber die Constitution derselben können übrigens sehr zahlreiche Hypothesen aufgestellt, und die Theorien, welche Wurtz und Hofmann über die Zusammensetzung der Ammoniakbasen gegeben haben, angewendet werden. Fremy nimmt an, dass durch den Eintritt des Ammoniaks in die Kobaltsalze quaternäre Basen, bestehend aus Kobalt, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff gebildet werden, deren einige isolirbar sind, andere jedoch nur im Ueberschuss des Ammoniaks bestehen können. So sind einige der vorstehenden Reihen, die Luteo- und Roseokobaltiaksalze eben so beständig als die Platin-Ammoniaksalze von Gros, Reiset, Peyrone, Raewsky und Gerhardt, andere zeigen dagegen grosse Unbeständigkeit. Sobald das Ammoniak in die Salzverbindung ohne Ausscheidung von Metalloxyd eintritt, bildet es Salze mit quaternärer Basis, die in die schon zahlreiche Klasse der Ammoniak-Metallsalze gehören.

XIII.

Ueber die durch Wasser zersetzbaren Sulfüre.

Von

E. Fremy.

(Compt. rend. XXXV, 27.)

Die Sulfüre können nach der Einwirkung des Wassers auf dieselben in drei Klassen eingetheilt werden. Die erste umfasst die Sulfüre der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden,

welche sich in Wasser lösen; die zweite die unlöslichen Schwefelverbindungen, die dritte die des Borons, Siliciums, Magnesiums, und Aluminiums, welche durch Wasser zersetzt werden: diese letztern sind wenig bekannt, weil ihre Darstellung bis jetzt grosse Schwierigkeiten darbot.

Das Studium dieser Körper gewährt ein grosses Interesse, weil die Einwirkung des Wassers auf sie die Phänomene zu erklären gestattet, welche die Erzeugung von Schwefelquellen begleiten.

Man weiss, dass der Schwefel keine Einwirkung auf Kieselsäure, Borsäure, Magnesia und Thonerde ausübt; ich hielt es jedoch für möglich den Sauerstoff in diesen Körpern durch Schwefel zu ersetzen, wenn ich eine zweite Affinität, wie die der Kohle zum Sauerstoff, mitwirken liesse. Diese durch zwei Affinitäten bewirkten Zersetzungen kommen häufig vor; bei meinen noch nicht veröffentlichten Untersuchungen über Fluorverbindungen, habe ich bereits die vollständige Zersetzung des Fluorcalciums, gemengt mit Kieselsäure, durch Schwefelkohlenstoff, in Schwefelcalcium beobachtet; ich musste demnach vermuthen, dass der Schwefelkohlenstoff, indem er durch seine zwei Elemente auf die genannten Oxyde einwirke, den Sauerstoff durch die Kohle, welche er enthält, entfernen und zugleich Schwefelmetalle bilden werde. Die Erfahrung bestätigte diess.

Ich habe in der That die Schwefelverbindungen des Bors, Siliciums, Magnesiums und Aluminiums erhalten, indem ich Borsäure, Kieselsäure, Magnesia und Thonerde bei erhöhter Temperatur der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs unterwarf. Um die Reaction leichter zu bewirken und diess Sulfür dem zersetzenden Einflusse der in den Porzellanretorten enthaltenen Alkalien zu entziehen, ist es immer vortheilhaft, die zu reducirenden Oxyde mit Kohle zu mengen und in Kügelchen zu formen, denen ähnlich, welche bei der Darstellung des Chlorsiliciums angewendet werden.

Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dass diese Sulfüre den zur Darstellung angewendeten Oxyden entsprechen.

Schwefel-Silicium hatte schon Berzelius durch Einwirkung von Schwefel auf Silicium in kleiner Menge erhalten, und Pierre bei der Zersetzung des Chlorsiliciums durch Schwefelwasserstoff.

Ich habe diese Körper mit der grössten Leichtigkeit dargestellt, indem ich Schwefelkohlenstoffdampf über die Kügelchen aus Kohle und gallertartiger Kieselsäure, welche in einer Porzellanretorte bis zu lebhafter Rothglühhitze erhitzt wurden, hinwegleitete. Das Schwefelsilicium verdichtet sich in der Röhre und erscheint in schönen seidenartigen, weissen Nadeln, die wenig flüchtig sind, aber von Dämpfen leicht fortgerissen werden.

Um das ganze Interesse, welches das Studium dieses Körpers gewährt, zu zeigen, genügt es zwei Reactionen zu erwähnen. Erhitzt man Schwefel-Silicium in einem feuchten Luftstrom, so zersetzt es sich unter Bildung seidenartiger Krystalle von wasserfreier Kieselsäure; es ist einleuchtend, dass man mit Hülfe dieses Versuchs die natürliche Bildung gewisser fadenartiger Krystalle von Kieselsäure erklären kann.

In Gegenwart von Wasser giebt Schwefel-Silicium, wie man weiss, eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kieselsäure, welche im Wasser gelöst bleibt und sich nur absetzt, wenn man die Lösung verdampft. Es ist unmöglich, diese sonderbare Eigenthümlichkeit des Schwefel-Siliciums nicht mit natürlichen Umständen zu vergleichen, unter welchen sich gewisse Mineralwässer und kieselsaure Incrustationen bilden.

Da sich das Schwefel-Silicium wahrscheinlich in allen den Fällen erzeugt, wo die Kieselsäure der doppelten Einwirkung einer binären Verbindung, welche ihr Schwefel zuführt und sich ihres Sauerstoffs bemächtigt, ausgesetzt ist, so ist es auch vielleicht nicht so selten, als man bis jetzt glaubte. Nimmt man seine Anwesenheit in Gegenden, welche Schwefelquellen hervorbringen an, so erklärt sich das gleichzeitige Vorkommen von Kieselsäure und Schwefelwasserstoff in den wichtigsten Schwefelwässern. Diese Hypothese findet einige Bestätigung in den interessanten Beobachtungen Descloizeaux's, welche zeigen, dass die kieselsäurehaltigen Wässer des Geysers eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff enthalten.

Diese Erklärung ist nur eine Erweiterung der von Dumas aufgestellten geistreichen Theorie über die Entstehung der Borsäure.

Die Schwefelverbindungen des Bors und Aluminiums werden

wie das Schwefelsilicum hervorgebracht und auf gleiche Weise durch Wasser zersetzt.

Das Schwefelmagnesium erhielt ich, indem ich Schwefelkohlenstoff über Magnesia leitete; in diesem Falle erscheint die Anwesenheit von Kohle nicht vortheilhaft. Es ist krystallisirbar und in kaltem Wasser löslich; erhält man seine Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, so entwickelt sich nur langsam Schwefelwasserstoff, wird sie aber zum Kochen gebracht, so erfolgt eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Magnesia.

XIV.

Ueber mehrere neue schwefligsaure Salze des Quecksilberoxyds und Kupferoxyduls.

Von

Péan de Saint-Gilles.

(Compt. rend. XXXIV. 905.)

1. Theil. Schwefligsaure Quecksilberoxydsalze.

Die Existenz schwefligsaurer Quecksilberoxydsalze scheint bis jetzt den Chemikern entgangen zu sein. Rammelsberg giebt zwar an, dass er ein schwefligsaures Oxydulsalz durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Quecksilberoxyd dargestellt habe; allein ich habe mich überzeugt, dass dieses Salz ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und schwefligsaurem Quecksilberoxyd ist. Das Quecksilberoxyd löst sich überdiess vollständig in einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure und vor der freiwilligen Zersetzung dieser Flüssigkeit ist es leicht, sich zu versichern, dass sie weder Quecksilberoxydul noch Schwefelsäure enthält. Das Mittel, schwefligsaures Quecksilberoxyd im festen Zustande, frei von schwefelsaurem Oxydul zu erhalten, besteht darin, dass man eine syrupsdicke Lösung von salpetersaurem Oxydsalz, welches einen Ueberschuss an Basis enthält, mit schwefligsaurem Alkali mischt, das in acht bis zehn seines Volumens Wasser gelöst ist. Man erhält so einen weissen,

dicken und käsigen Niederschlag von schwefligsaurem Quecksilberoxyd, in welchem die Verhältnisse der Basis variiren nach denen des angewandten Nitrates, also zwischen den beiden Verhältnissen HgO, SO_2 und $2\text{HgO}, \text{SO}_2$. Die Schwierigkeit, eins der beiden Nitrate in absoluter Reinheit in sehr concentrirter Lösung darzustellen, verbunden mit der Unbeständigkeit der einfachen schwefligsauren Oxydsalze, verhindert die beiden den salpetersauren Salzen entsprechenden schwefligsauren Verbindungen vollkommen zu isoliren. Das neutrale Salz scheint unbeständiger zu sein, als das basische, welches ich fast rein darzustellen vermochte; in diesem Zustande, $2\text{HgO}, \text{SO}_2$, zeichnet es sich durch eine bemerkenswerthe Reaction aus: es wandelt sich unter dem Einflusse sehr wenig erhöhter Temperatur vollständig in schwefelsaures Quecksilberoxydul um:



Andere Quecksilberoxydsalze, als die salpetersauren, scheinen unter den nämlichen Bedingungen kein einfach-schwefligsaures Oxydsalz hervorzubringen. Die schwefligsauren Alkalien reduciren sie, oder lösen sie zum Theil.

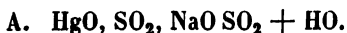
Keins der Quecksilberhaloidsalze reducirt die löslichen Sulfite in der Kälte; die Mischung von Quecksilberchlorid und schwefligsauren Alkalien veranlasst die Bildung der folgenden Doppelsalze.

1. Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali.



Das schwefligsaure Kali scheint sich nur in einem Verhältnisse mit dem schwefligsauren Quecksilberoxyd zu verbinden. Das Doppelsalz setzt sich in kleinen weissen Nadeln ab, beim Vermischen von concentrirten Lösungen des Quecksilberchlorides und schwefligsauren Kalis. Gegen Lackmuspapier verhält sich neutral.

2. Schwefligsaure Quecksilberoxyd-Natron-Salze.



Diess krystallisirt in rhombischen gut ausgebildeten Tafeln. Man erhält es wie das vorhergehende; aber da es löslicher ist, so muss man die Lösung mit einem Ueberschusse von schweflig-

saurem Alkali abdampfen. Jodkalium giebt in der wässrigen Lösung keine Fällung.

B. $2(\text{HgO SO}_2)$, $\text{NaO SO}_2 + \text{HO}$.

Man erhält es in gruppirten Nadeln, wenn man zwei heiss gesättigte Lösungen von schwefligsaurem Natron und Quecksilberchlorür mit geringem Ueberschuss des letzteren mischt. Seine Lösung zeigt sehr alkalische Reactionen und giebt die Hälfte des Quecksilbers ab, wenn man Jodkalium hinzugiesst.

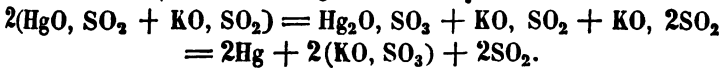
B. Schwefligsaures Ammoniak mit Quecksilberchlorid.

$3(\text{HgCl})$, $2(\text{NH}_3\text{HO}, \text{SO}_2)$.

Unter ähnlichen Umständen, welche die Bildung der schwefligsauren Quecksilberoxyd - Kali- und Natronsalze veranlassen, verbindet sich schwefligsaures Ammoniak direct mit Quecksilberchlorid. Die Verbindung scheidet sich in perlmutterglänzenden Schuppen ab, welche beim Erhitzen reducirt werden und einen Niederschlag von Quecksilberchlorür geben.

Die schwefligsauren Doppelsalze entstehen auch dann, wenn man die schwefligsauren Alkalien auf Quecksilberoxyd einwirken lässt, welches in die Lösung eintritt unter Abscheidung der Hälfte der alkalischen Basis.

Durch Kochen mit destillirtem Wasser werden sie reducirt, unter Entwicklung von schwefliger Säure und anfänglicher Bildung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, welches sich weiterhin zersetzt, indem sich Quecksilberoxyd abscheidet.



Wenn man zur Lösung ein lösliches Chlorür hinzusetzt, so findet keine Reduction statt und ich habe dieselbe bis zur Hälfte verdampfen können, ohne dass sie sich trübte oder sauer wurde. Auch das Quecksilberchlorid verändert die Reaction. Ist es im Ueberschusse vorhanden, so bewirkt Erhitzen die theilweise Reduction des Oxydes und man erhält einen krystallinischen Absatz von Calomel.*) Wendet man dagegen schwefligsaures Alkali im Ueberschusse an, so erhält man die vorigen Reactionen und kann die Lösung zum Kochen erhitzen, ohne sie zu verändern.**)

*) $2\text{HgCl} + \text{KO}, \text{SO}_2 + \text{HO} = \text{Hg}_2\text{Cl} + \text{KO}, \text{SO}_3 + \text{HCl}$.

***) $\text{HgCl} + 2\text{KO}, \text{SO}_2 + \text{HO} = \text{HgOSO}_3, \text{KOSO}_3, \text{HO} + \text{KCl}$.

Die schwefligsauren Alkalien in Berührung mit Quecksilberchlorür zerlegen es in Quecksilberoxyd-Alkalisalz, welches sich löst und in metallisches Quecksilber, wie die Cyanüre. Die Quecksilberchlorürsalze werden unter den nämlichen Bedingungen reducirt mit Entwicklung von schwefliger Säure.

Jodquecksilber löst sich leicht in schwefligsauren Alkalien und veranlasst die Bildung von Doppelsalzen, denen analog, welche man mit Chlorür erhält.

Schwefligsaures Kali und Natron scheinen auf Cyanquecksilber nicht einzuwirken. Schwefligsaures Ammoniak allein erzeugt in geringer Menge ein Doppelsalz, welches schweflige Säure enthält und gemischt mit Cyanquecksilber-Ammoniak oder dem überschüssigen schwefligsauren Ammoniak krystallisirt.

XV.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der in Wasser löslichen Stoffe fruchtbarer Bodenarten.

Von

F. Verdeil und **E. Risler.**

(*Compt. rend.* XXXV, 95.)

Wenn man fruchtbare Ackererde mit Wasser mengt, die Mischung umrührt und den nach einigen Stunden erfolgenden Bodensatz auf ein Filter bringt, so enthält das ablaufende Wasser die in der Erde enthaltenen löslichen Substanzen. Nach zwei- oder dreimaliger Wiederholung dieser Waschung findet man in dem Auszuge die ganze Menge dessen, was das Wasser und demnach auch der Regen aus dem Boden auflösen kann. Diese löslichen Stoffe stellen somit genau die Nahrung dar, welche die Pflanzen in dem Boden vorfinden, deren Wurzeln nur Stoffe im Zustande der Lösung absorbiren können.

Beauftragt, die Analyse verschiedener Bodenarten der Domäne des agronomischen Instituts vorzunehmen, untersuchten

wir auf Gasparin's Rath vorzugsweise die in diesen verschiedenen Boden enthaltenen in Wasser löslichen Stoffe. Diese Untersuchungen haben uns bereits Resultate geliefert, welche nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

Ungefähr 20 Kilogramm. jeder Bodenart, von gröberem Steinen und Kies befreit, wurden in einem grossen Gefässe mit soviel lauwarmem destillirten Wasser gemischt, dass dieses mit der Erde einen dünnen Brei, der leicht zerrührt werden konnte, bildete. Nach Verlauf einiger Stunden wurde das Wasser getrennt und dieselbe Operation zum zweiten und dritten Male wiederholt. Das auf diese Weise erhaltene Wasser ist vollkommen klar, leicht gelblich gefärbt; man verdampft es im Wasserbade bis zur völligen Austrocknung des Rückstandes.

Dieser Auszug besteht nicht allein aus Mineralsubstanzen, sondern enthält auch eine organische Substanz, deren Verhältniss für die verschiedenen Rückstände verschieden ist, aber im Mittel auf 50 p. C. in der bei 100° getrockneten Masse geschätzt werden kann. Bei Rothglühhitze zersetzt er sich, wird schwarz und verbrennt, der organische Stoff ist zerstört und es bleibt eine vollkommen weisse Asche zurück.

Wir haben die Aschen der wässrigen Auszüge verschiedener Boden untersucht und stellen die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammen, in welcher die analysirte Asche nach dem Namen des Bodens, welcher zum Ausziehen benutzt wurde, bezeichnet ist.

Name der Bodenart.	Organische Materie.	Aasche.	Schwefelsaurer Kalk.	Kohlensäure Kalk.	Phosphorsaurer Kalk.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Chloratrium u. Chlorkalium.	Kieselsäure.	Kieselskali und Natron.	Magnesia.
Mall	32,00	57,00	48,92	25,60	4,27	1,55	0,62	7,63	5,49	3,17	—
Fasarerte	79,56	29,50	31,49	35,29	2,16	0,47	Spur	3,55	13,67	4,23	—
Rasen	35,00	65,00	48,45	6,08	2,75	1,21	—	6,19	25,71	5,06	—
Avenue de la Reine	44,00	56,00	43,75	6,08	6,32	2,09	Spur	14,45	15,61	4,13	—
Gemüsegarten	37,00	63,00	36,60	12,35	11,20	Spur	Spur	18,51	19,60	7,23	Spur
Satory	33,00	67,00	18,70	24,25	18,50	3,72	0,80	—	21,60	4,65	—
Thon von Galy	48,00	52,00	18,75	45,61	3,83	0,95	1,55	9,14	5,00	7,60	7,60
Kalkstein von de Galy	47,00	53,00	17,21	48,50	9,00	Spur	—	6,21	5,50	—	8,32
Torf	46,00	54,00	24,43	30,61	0,92	5,15	Spur	9,06	8,75	7,45	—
Sandgrube	47,00	52,06	22,31	34,59	8,10	1,02	—	4,05	15,58	6,57	—

Bei Betrachtung dieser Tabelle ist besonders ein Umstand vor allen andern merkwürdig, dass man nämlich in diesen Aschen Substanzen begegnet, die in Wasser unlöslich sind, als Kieselsäure, kohlenaurer und phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd; die Kieselsäure existirt in einigen Aschen in beträchtlichem Verhältniss- und in constanter Weise; dasselbe gilt vom kohlenaurer Kalk, welcher als solcher schon vor der Einäscherung im Auszuge vorhanden ist.

Da diese Substanzen nur nach Zerstörung der organischen Materie in Wasser unlöslich werden, so muss man dieser wohl eine Einwirkung auf die Löslichkeit der aufgefundenen mineralischen Stoffe zuschreiben, weshalb wir sie auch speciell in den verschiedenen Extracten studirt haben.

Wenn man über der Spirituslampe einen Theil des getrockneten Rückstandes erhitzt, so zersetzt er sich, verbrennt unter Verbreitung eines Geruchs, der dem des verbrannten Zuckers oder Papiers ähnlich ist. Durch Alkohol fällt man aus der wässrigen Lösung des Rückstandes nur einen Theil der Mineralsalze, so dass die organische Substanz, welche in Alkohol gelöst bleibt, nicht vollständig isolirt werden kann. Dennoch haben wir nachweisen können, dass dieselbe alle Eigenschaften eines neutralen Körpers von vegetabilischem Ursprunge zeigt, analog dem Zucker, Dextrin und Mannit. Sie bildet mit den Mineralstoffen keine bestimmten Verbindungen, und kann im wässrigen Auszuge neben kohlenaurer Kalk bestehen, ohne sich zu zersetzen. Durch die Elementaranalyse vermochten wir ihre Zusammensetzung genau zu bestimmen, indem wir immer den bei der Verdampfung zurückgebliebenen Rückstand direct analysirten in der Befürchtung, dass sie bei dem Versuche, sie zu isoliren, zersetzt werden möchte.

Wegen der Aehnlichkeit dieser Substanz, welche die Löslichkeit der unorganischen Theile des Bodens bedingt, mit dem Zucker, haben wir versucht, ob dieser eine ähnliche Einwirkung auf die Löslichkeit der Mineralkörper im Allgemeinen ausübe. Bekanntlich löst zuckerhaltiges Wasser eine grössere Menge Kalk, als reines Wasser, und ebenso verhindert die Gegenwart eines organischen Körpers die Fällung des Eisenoxydes aus den Lösungen seiner Salze.

Wir zerrieben in einem Mörser Quarz mit wenig einer gesättigten Traubenzucker- oder Rohrzuckerlösung, und erkannten durch Glühen des aus der filtrirten Lösung erhaltenen Rückstandes, dass sich eine erhebliche Menge Kieselsäure gelöst hatte. Eben so löste Zuckerwasser kohlen-sauren und phosphorsauren Kalk; Dextrin zeigte ganz dieselben Eigenschaften.

Ohne Zweifel entsteht diese organische Substanz aus Pflanzenüberresten, welche sich durch Einwirkung der Luft zersetzen, denn man findet in allen fruchtbaren Boden in Zersetzung begriffene Stoffe vegetabilischen Ursprungs. Pflanzenstoffe treten unter dem Einflusse der Luft und Feuchtigkeit in den Zustand der Gährung, geben meist saure Producte und wandeln sich mit der Zeit in Kohlensäure und Wasser um. Aber man kann die Gährung der sich selbst überlassenen Pflanzensubstanzen nicht mit der Zersetzung der nämlichen Stoffe bei Berührung mit Mineralstoffen, welche den Ackerboden bilden, vergleichen. Rohrzucker oder Rüberzucker geht unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit in Gährung über und giebt saure Producte; aber die Zuckergährung kann durch Zusatz von Kalk, mit dem sich der Zucker verbindet, sofort verhindert werden.

Man könnte daher, ohne die beiden Phänomene gleichstellen zu wollen, vielleicht annehmen, dass bei der Zersetzung von Pflanzensubstanzen in Berührung mit Erde und vorzugsweise den Kalksalzen, die anorganischen Stoffe sich mit unsrer löslichen Substanz verbänden, so wie sie sich bildet und auf diese Weise ihre fernere Zersetzung und die Bildung saurer Producte verhinderten.

Der trockne Rückstand des wässrigen Auszugs der Boden enthält immer eine gewisse Menge Stickstoff, im Mittel 1,5 p. C. Erhitzt man den concentrirten Auszug mit Kalkmilch, so kann fast die ganze Menge des Stickstoffs in Form von Ammoniak erhalten werden; derselbe existirt also im Zustande von Ammoniaksalzen in dem löslichen Theile der Bodenarten.

Aus den vorstehenden Untersuchungen, welche noch sehr zu vervollständigen sind, schliessen wir:

1. Dass in jeder fruchtbaren Erde eine organische Substanz existirt, die neutral, in Wasser löslich und dem Zucker ähnlich ist.

2. Dass diese Substanz die Löslichkeit der anorganischen Bestandtheile in Wasser bestimmt, welche den Boden, aus dem man den Auszug machte, bilden, und zwar, in Berücksichtigung der in Wasser unlöslichen Substanzen, im Verhältniss zur Summe der Oberflächen der Mineralien, die ihrer Einwirkung ausgesetzt sind; es genügt sehr wenig Wasser, um diese Lösung zu bewirken, indem die organische Substanz in höherem Grade hygrometrisch ist.

3. Dass der Stickstoff des Bodenextracts sich im Zustande von Ammoniaksalzen darin findet.

XVI.

Ueber die Zusammensetzung und die Krystallform der Carbonate des Ammoniaks.

Von

Sainte - Claire Deville.

(Auszug vom Verf.)

(*Compt. rend. XXXIV, 880.*)

Die Analogieen zwischen den beiden kräftigen Basen, dem Kali und dem Ammoniak, sind fast constant, denn ihre vergleichbaren Verbindungen haben im Allgemeinen die nämliche Zusammensetzung und Krystallform. Jedoch giebt es einige Ausnahmen. So lassen sich die Carbonate des Kalis, deren Verhältnisse so einfach sind, nicht mit den complicirten des Ammoniaks in Uebereinstimmung bringen.

Ich habe mich bei meiner Untersuchung der letztern auf diejenigen beschränkt, welche mit denen des Kalis verglichen werden können und sich somit darstellen als Verbindungen des Oxydes des hypothetischen Ammoniums. Meine Erfahrungen haben mich zu folgenden Resultaten geführt.

Alle kohlensauren Verbindungen des Ammoniaks verwandeln sich in einen einzigen Körper, das doppelkohlensaure Ammoniak, welches bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist.

Dieses Bicarbonat, wenn es krystallisirt ist, hat eine constante Zusammensetzung,*) welche es dem doppeltkohlen-sauren Kali völlig nähert. Aber es kann drei verschiedene Formen annehmen, von denen zwei unvereinbar sind. Diese Krystalle lassen sich am häufigsten von einem geraden rhombischen Prisma ableiten, in einem besonderen Falle findet man ein doppeltkohlen-saures Ammoniak in schiefen Prismen. Somit stellt es einen neuen Fall von Dimorphie dar.

Es existiren zwei Sesquicarbonat des Ammoniaks von einer ganz merkwürdigen Unbeständigkeit. Das eine von beiden, welches ich mit Genauigkeit messen konnte, unterscheidet sich von anderthalbkohlen-saurem Natron sowohl durch seine Form, (ein gerades rhombisches Prisma) als auch durch Zusammensetzung, welche mir zeigte, dass diese schöne Substanz noch nicht dargestellt worden war. Wenn man diese Krystalle der Luft aussetzt, verlieren sie unmittelbar ihren Glanz und wandeln sich bis zur Mitte in doppeltkohlen-saures Ammoniak um. Dieses Phänomen zeigt sich eben so im Wasser und Alkohol, aber es nimmt einen besonderen Character an, welchen man beobachtet, wenn es unter eine verschlossene Glasglocke gestellt wird. In diesem Falle geben die Krystalle stark ammoniakalisches Wasser ab, und auf den breiten Blättern des anderthalbkohlen-sauren Ammoniaks sieht man so zu sagen neue Flächen sich schneiden, ohne dass der Kern des Krystalls eine Veränderung zu erleiden scheint. Jedoch ist die neue Substanz hinfort unveränderlich; sie ist doppeltkohlen-saures Ammoniak. Sie krystallisirt alsdann in rechteckigen Oktaedern, mit Modificationen, aus deren Messung sich ergibt, dass der Krystall dem System des geraden rhombischen Prismas angehört.**)

*) Ich stimme in diesem Punkte nicht mit H. Rose überein, welcher dem einen dieser Carbonate 5,2 Aeq. Wasser zutheilt. Ich erkläre diesen Umstand leicht und beweise durch sehr zahlreiche Analysen, dass für die krystallisirten Bicarbonate des Ammoniaks nur eine einzige Zusammensetzung existirt, dargestellt durch die Formel



***) Ich fand Krystalle des doppeltkohlen-sauren Kalis, welche sich dem schiefen Bicarbonat des Ammoniaks sehr nähern, aber nicht mit ihnen identisch sind.

Das neutrale kohlen saure Ammoniak scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht existiren zu können, denn das Salz, welches sich aus einer mit Ammoniak gesättigten Lösung des anderthalbkohlen sauren Ammoniaks in Alkohol absetzt, ist ebenfalls andert halbkohlen saures Ammoniak.

XVII.

Ueber die Bereitung von reinem Kalihydrat und kohlen saurem Kali so wie von Natronhydrat und kohlen saurem Natron.

Von

H. Wurtz.

(Chem. Gaz. No. 231, 203 und 205, Jun. 1852.)

Zur Bereitung reiner, besonders natronfreier, Kaliverbindungen ist es bekanntlich nothwendig, als Ausgangspunkt gewisse Kalisalze zu wählen, welche sich hinsichtlich der Löslichkeit beträchtlich von den entsprechenden Natronverbindungen unterscheiden. Es werden demnach gewöhnlich das Bicarbonat oder das Sulfat vorgezogen.

Der Weinstein wird geglüht, die kohlige Masse mit Wasser ausgewaschen und die so erhaltene verdünnte Auflösung von kohlen saurem Kali mit Aetzkalk auf die gewöhnliche Weise in einem Kessel gekocht. Das zur Trockne verdampfte Kalihydrat wird in Alkohol gelöst und wiederum in einer silbernen Schale verdampft. Das erhaltene Kali ist gewöhnlich frei von schwefel saurem Kali und Chlorkalium, da der Weinstein durch Krystallisation leicht von diesen Salzen befreit werden kann.

Ein fast beständiger Begleiter des mittelst Alkohol erhaltenen Kalis ist aber eine Spur von Kalisilikat. Wenn auch die Lösung durch Zusatz von Chlorammonium, oder von einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure und nachherigem Zusatz von überschüssigem Ammoniak nicht getrübt wird, so zeigen sich doch Flocken von Kieselsäure, wenn die Flüssigkeit mit überschüssiger

Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft und wieder aufgelöst wird. Sehr wenige Sorten bestehen diese Probe. Diese Verunreinigung kommt daher, dass die löslichen Kalisilikate in Alkohol nicht ganz unlöslich sind. Die Quelle dieser Verunreinigungen mag in einigen Fällen der angewandte Kalk oder das in den eisernen Kesseln enthaltene Silicium sein. Ich fand auch käufliches kohlen-saures Kali, das, aus Weinstein bereitet, nicht ganz frei von Kieselsäure war. Ich traf ebenfalls Spuren davon im käuflichen doppelkohlen-sauren Kali.

Durch Anwendung von kohlen-saurem Ammoniak gelang es mir, das Kali und das kohlen-saure Kali frei von Kieselsäure zu bekommen.

Eine wässrige Lösung von kohlen-saurem Kali wird im Sandbade (am besten in einem Kessel von Eisenblech) unter zeitweiligem Zusatz von Stücken von kohlen-saurem Ammoniak zur Trockne verdampft. Das Silikat wird so in Carbonat verwandelt und die Kieselsäure zeigt sich beim Auflösen des Rückstandes in Wasser in Flocken, die durch Filtriren getrennt werden. Diese kieselsäurefreie Auflösung von kohlen-saurem Kali kann nun zur Bereitung des reinen Actzkalis gebraucht werden, indem man einen kieselsäurefreien Kalk anwendet.

Hinsichtlich der Aufbewahrung der Kaliflüssigkeit in Gläsern fand ich, dass aus Flintglas weniger leicht die Kieselsäure aufgelöst wird, als aus gewöhnlichem Glase, wahrscheinlich weil das Bleiglas viel weniger Kieselsäure enthält. Vielleicht eignet sich zu diesem Zwecke Eisenblech; wahrscheinlich ist es aber, dass reines Silber sich am besten zur Aufbewahrung der Kaliauflösung eignet.

Die Anwendung des schwefelsauren Kalis zu reinem Kali ist bereits von Schubert*) vorgeschlagen worden. Derselbe behandelte reines gepulvertes schwefelsaures Kali mit einer etwas überschüssigen Menge einer concentrirten Auflösung von reinem Baryt; während des Verdampfens der Auflösung des so erhaltenen Kalihydrats wird der überschüssige Baryt durch die Kohlensäure der Luft niedergeschlagen. Diess scheint indessen eine sehr kostspielige Methode zu sein. Ich habe ein anderes Verfahren

*) S. d. J. XXVI, 117.

zur Darstellung reinen Kalis aus schwefelsaurem Kali eronnen; es besteht darin, dass schwefelsaures Kali auf ähnliche Weise wie der schwefelsaure Baryt behufs der Darstellung des Barythydrats behandelt wird. Das Sulfat wird durch ein reducirendes Mittel in der Rothglühhitze in Sulfuret verwandelt und die wässrige Lösung davon durch ein Metalloxyd, wie Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Manganoxyd zersetzt. Als Reductionsmittel nehme ich anstatt der Kohle, Oel, Harz etc. Leuchtgas. Die Anwendung des Leuchtgases wurde von Dr. W. Gibbs vorgeschlagen. Wenn die Zersetzung nicht vollständig ist und die Auflösung von Schwefelkalium etwas schwefelsaures Kali enthält, oder wenn etwas Sulphat bei der Oxydation der Lösung gebildet wird, so wende man zufolge der Schubert'schen Methode etwas Barylösung an.

Zur Darstellung des Natrons und kohlsauren Natrons wird am besten das käufliche doppelkohlsaure Natron verwendet; dieses wird zur Entfernung des schwefelsauren und phosphorsauren Natrons, so wie des Chlorides, welche gewöhnlich darin enthalten sind, mit Wasser so lange gewaschen, als es noch in überschüssiger Salpetersäure gelöst, durch salpetersaures Silberoxyd und durch Chlorbaryum getrübt wird. Alsdann wird die Masse in einer Porcellanschale im Sandbade getrocknet. Nach dem Trocknen setzt man sie zwei oder drei Stunden einer stärkeren Hitze, aber keiner Rothglühhitze aus. Durch diese Behandlung wird nicht nur 1 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasser ausgetrieben, sondern es wird auch die grössere oder die ganze Menge des Silikates, was gewöhnlich im käuflichen Bicarbonate enthalten ist, zersetzt und in Carbonat verwandelt; sollte die wässrige, filtrirte Lösung noch Kieselsäure enthalten, so wird sie wiederum unter Zusatz von Stücken von kohlsaurem Ammoniak zur Trockne verdampft und getau so behandelt, wie für das kohlsaure Kali in Vorstehendem angegeben. Das so erhaltene kieselsäurefreie kohlsaure Natron kann zur Darstellung des reinen Natronhydrates unter Anwendung von kieselsäurefreiem Kalk verwendet werden.

XVIII.

N o t i z e n.

1) *Ausziehung des Kupfers mittelst Ammoniak.*

Von Germain Barruel.

(Compt. rend. XXXV, 18.)

Die grosse Verwandtschaft des Kupfers zum Sauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak führte mich darauf, zu versuchen, ob Ammoniak zur Extraction von Kupfer aus nicht gerösteten Kupfererzen anwendbar sei.

Fein gepulvertes Fahlerz, dessen Oberfläche mit etwas kohlen-saurem Kupferoxyd bedeckt war, wurde in einer Flasche, welche die zur Oxydation des Kupfers erforderliche Menge Luft enthielt, mit verdünntem Ammoniak zusammengebracht und damit in dem verschlossenen Gefässe einige Augenblicke stark geschüttelt; die Färbung des Ammoniaks trat sofort ein, der absorbirte Sauerstoff erzeugte einen luftverdünnten Raum und die vom Ammoniak befreite Lösung setzte Kupferoxyd ab.

Es war noch zu versuchen, ob auch in Gegenwart anderer Metalle, als Zink, Kobalt, Nickel, Silber, deren Oxyde gleichfalls in Ammoniak löslich sind, diese Reaction erfolge. Ich behandelte natürliche Schwefel- und Schwefel-Arsenverbindungen dieser Metalle auf die nämliche Art: es erfolgte keine Einwirkung; demnach wird nur das Kupfer durch Ammoniak ausgezogen. In dem von Kupfer erschöpften Rückstande konnte ich durch Kaliumeisencyanür keine Spur von rother Färbung erhalten, und somit war das Problem als Versuch des Laboratoriums vollständig gelöst.

Indem ich nun beuf's der technischen Anwendung direct das Verhältniss des bei der Operation erforderlichen Ammoniaks zu bestimmen suchte, fand ich, dass es genau 1 Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Kupfer bedarf. Da die Oxydation durch einen in die Flüssigkeit, in welcher das gepulverte Erz suspendirt gehalten wird, langsam eingeblasenen Luftstrom bewirkt wird, suchte ich auch die dazu nothwendige Menge Luft zu bestimmen, wobei ich fand, dass 1 Kilo Kupfer 833 Cub.-Decim.

Luft erfordert. Die Operation darf nicht sehr schnell erfolgen, denn bei erhöhter Temperatur würde ein grosser Theil des Ammoniaks mit fortgerissen werden. Man kann diesen Uebelstand nicht ganz beseitigen mittelst einer Vorrichtung, das Ammoniak wiederzugewinnen.

Die Kupfer-Ammoniaklösung wird nach der Trennung von dem Rückstande des Erzes zur Wiedergewinnung des Ammoniaks der Destillation unterworfen. Das Kupferoxyd scheidet sich in Form glimmerartiger, schwarzer, glänzender Blättchen aus. Ich habe auch bei directer Anwendung von gefaultem, passend behandeltem, aber nicht destillirtem Urin dasselbe Resultat erhalten.

Dieses Verfahren kann bei dem Probiren der Erze vortheilhaft angewendet werden; man erhält das Kupfer als Regulus, indem man das Oxyd mit etwas Kohle reducirt.

2) Ueber ein Hydrosilicat des Natrons, als Bindemittel einer Breccie, im Sande von Sablonville aufgefunden.

Von L. Krafft und B. Delahaye.

(Compt. rend. XXXV, 143.)

In einem zum Bau eines Hauses angelegten Graben wurde ein aus Sand und Kieseln zusammengebacknes Gestein gefunden, in dessen Bindemittel wir ein neues Mineral — ein Hydrosilikat des Natrons — erkannten. Wir trafen dasselbe in den Festungswerken von Paris wieder an, wo es in einer Tiefe von 2 Met. unter der Oberfläche ziemlich beträchtliche Massen überzieht. Aus dem erwähnten Graben hatten die Arbeiter bereits 10,000 Kilogr. zu Tage gefördert. In den Umgebungen finden sich keine Spuren alter Hütten oder Senkgruben, so dass man an ein zufälliges Erzeugniss der Industrie denken könnte.

Das erwähnte Gestein erscheint als eine cavernose breccienartige Anhäufung, deren einzelne Sandkörner und Kieselfragmente durch das Natron-Hydrosilikat verbunden sind. Es ist porös und bröcklich, lässt zahlreiche Cavitäten erkennen, die von voluminösen, aus dem incrustirenden Mineral bestehenden Nieren angefüllt sind. Diese unregelmässig in der Sandmasse vertheilten Nieren sind voll Höhlen, deren Inneres mit kubischen oder warzenförmigen Krystallen ausgekleidet ist.

Die mit dem Rohmaterial sorgfältig wiederholten Analysen gaben uns folgendes Resultat:

Sandkörner	38,25	40,17
Etwas eisenhaltiger Thon	2,15	1,82
Lösliche Kieselsäure	12,00	13,24
Natron	9,00	10,04
Wasser und Kohlensäure	36,40	34,62
	<u>98,80</u>	<u>99,89</u>

Die Kohlensäure, welche wir bei unsern ersten Analysen aufgefunden hatten, rührt daher, dass die untersuchten Proben der Luft ausgesetzt gewesen waren; Spuren von Chlorüren und löslichen Sulfaten haben wir nicht bestimmt.

Analyse des Nierenkerns und der Krystalle.

Unlöslicher Stoff	1,151
Lösliche Kieselsäure	22,156
Schwefels. Natron	0,246
Natron	20,653
Chlornatrium	0,453
Wasser	55,341

Dieses neue Mineral ist vollkommen auflöslich in Wasser; absoluter Alkohol entzieht ihm etwas kaustisches Natron; die wässrige Lösung absorbiert an der Luft reichlich Kohlensäure, wobei sich kohlenensaures Natron bildet und die Kieselsäure in den gelatinösen Zustand übergeht. Wahrscheinlich verdanken die Nieren ihre Abrundung einem ähnlichen Umstande, (z. B. Waschung durch Regenwässer) wobei die äussern Schichten weniger löslich und kieselsäurereicher werden.

Unter dieser Annahme lässt sich die Analyse mit der Formel $3\text{NaO}, 2\text{SiO}_2$ vereinigen, die Fritzsche für ein künstlich dargestelltes Silikat des Natrons aufgestellt hat, obwohl sie 2 p. C. Natron mehr fordert, als wir aufgefunden haben.

3) Ueber den Vanadgehalt verschiedener württembergischer Bohnerze.

Von Dr. A. Müller in Chemnitz.

Das mehrfach beobachtete Vorkommen von Vanad mit Eisenerzen und besonders im Haverlocher Bohnerz veranlasste mich während meines Aufenthaltes in Württemberg, die in diesem Lande so reich und schön auftretenden Bohnerze auf einen Gehalt an jenem seltenen Element zu prüfen.

Das Material, das ich der Güte des Herrn Prof. Fehling und der Königl. Bergwerksadministration verdanke, stammte theils aus der Umgegend von Tuttlingen in Oberschwaben, theils von Wasseralfingen bei Aalen.

Zur Darstellung und möglichst vollständigen Ausziehung des Vanad erhitze ich nach Berzelius das Erz mit dem vierten Theil Salpeter zu wiederholten Malen, indem mir gewöhnlich die zweite Operation eine reichlichere Ausbeute gab und auch die dritte noch Vanad lieferte, schied aus der wässrigen hell bräunlichgelben Lösung Eisensäure und Thonerde ab und fällte mit Chlorbaryum. Wegen der schwierigen Zersetzbarkeit dieses Niederschlags schien es mir vortheilhafter, denselben mit Salzsäure unter Weingeistzusatz zu kochen, durch Ammoniak aus der Lösung nach Entfernung des Baryts Vanad- und Chromoxyd abzuschneiden (blaugrüner Niederschlag) und die getrockneten Oxyde mit Salpeter zu schmelzen, worauf die gewöhnliche Trennung durch Salmiak folgte.

Auf diese Weise gewann ich, ohne dass sich die Lösung völlig entfärbte, farblose theils, mehr aber hellgelbe kleine Kryställchen, welche auf Platinblech erhitzt unter Ammoniakentwicklung schwarz wurden und dann zu einem dunkelrothen, beim Erkalten in purpurroth schillernden Nadeln erstarrenden Glase schmolzen;

welche auf Kohle erhitzt sich theilweise schmelzend in dieselben zogen, theils einen graphitähnlichen Rückstand von Oxydul hinterliessen;

welche der Phosphorsalzperle in der innern Flamme eine braunrothe, beim Erkalten chromgrüne, in der äussern anfangs fast kaum bemerkbare gelbliche, dann urangelbe Färbung ertheilten;

welche mit Ammoniak gekocht sich farblos lösten; die Flüssigkeit wurde durch Säuren gelb gefärbt, durch Gerbsäure dunkelblau gefällt, mit Schwefelammonium wurde die charakteristisch bierfarbene Lösung erhalten.

Die Mutterlage enthielt chromsaures Ammoniak — nach approximativen Gewichtsbestimmungen dürfte in den Bohnerzen vom Staatswald Hardt der Gehalt an Chromsäure nicht 0,05 p. C., an Vanadsäure nicht 0,03 p. C. übersteigen.

Aus einem Gemenge von Bohnerzen aus der Tuttlinger Gegend erhielt ich ferner einen Thonerdeniederschlag, welcher mit Leichtigkeit Phosphorsäure und Arsenik erkennen liess; eine nicht unbedeutende Menge Schwefelsäure fand ich in allen Proben; auf Zink und Titan habe ich nicht geprüft, da ihre Gegenwart durch den Hohofenbetrieb dargethan ist.

4) Ueber das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsaurigen Salzen.

Die borsaurigen Salze zeigen nach H. Rose (Ber. d. Berl. Akademie) eine merkwürdige Analogie mit den entsprechenden kohlen-saurigen Salzen, und namentlich ist der Einfluss des Wassers auf beide ein sehr ähnlicher. Wasser kann aus den Salzen beider schwachen Säuren letztere austreiben; bei der Zersetzung der kohlen-saurigen Salze kann indessen die ausgeschiedene Säure entweichen, während die Borsäure, wenn sie durch den Einfluss des Wassers ausgetrieben worden ist, in der Flüssigkeit bleibt.

Aber die Borsäure kann oft aus ihren Salzen durch das Wasser noch vollständiger ausgeschieden werden, als die Kohlen-säure. Schon vor sehr langer Zeit hat der Verfasser gezeigt, dass der gewöhnliche Borax in seiner concentrirten und in seiner sehr verdünnten Lösung gegen Salzaufösungen, namentlich gegen salpetersaures Silberoxyd sich auf eine ganz andere Weise verhält, und in der verdünnten Lösung scheint das Wasser die Borsäure so gänzlich von dem Natron geschieden zu haben, dass sie wie eine verdünnte Auflösung von Natronhydrat zu betrachten sei, in der gleichzeitig Borsäurehydrat gelöst ist, ohne mit dem Natron verbunden zu sein. Durch neuere Versuche zeigt der Verfasser, wie diese Zersetzung des Borax durch das Verhalten gegen Lackmustinctur durch das Auge sogleich erkannt werden kann. Er geht darauf zu den Analogien über, welche Borsäure und Kohlen-säure in ihren Salzen zeigen, namentlich gegen Ammoniaksalze, gegen Auflösungen von Quecksilberchlorid, gegen Schwefel und gegen die Sulphide des Arseniks und des Antimons.

5) Untersuchungen über die Gallussäuregährung.

Von Robiquet.

(Compt. rend. XXXV, 19.)

Die Galläpfel enthalten ausser Gerbsäure und verschiedenen von den Chemikern schon beschriebenen Stoffen Pektose und Pektase. Dieses letztere Ferment, welches in löslichem und unlöslichem Zustande darin existirt, wirkt zugleich auf die Pektose und den Gerbstoff ein, erstere in Pektin, letzteren in Gallussäure überführend. Die Gegenwart von Wasser und eine Temperatur von 25—30° sind nothwendig zu dieser Reaction, welche in allen Punkten den gewöhnlichen Gährungsphänomenen ähnlich ist. Die gewöhnliche durch Aether dargestellte Gerbsäure enthält Pektase genug, um sich bei Gegenwart von Wasser freiwillig in Gallussäure zu verwandeln; wenn man sie aber reinigt oder ihre Lösungen einige Minuten zum Kochen erhitzt, erfolgt die Metamorphose nicht mehr.

Die Synaptase, die Hefe, Pflanzeneiweiss, thierisches Eiweiss, Legumin haben eine sehr unbestimmte Einwirkung auf die Gerbsäure, und verzögern vielmehr ihre Umwandlung in Gallussäure, statt sie zu beschleunigen.

Es ist eben so leicht, des Pektin der Früchte mittelst aus den Galläpfeln dargestellter Pektase in Pektinsäure überzuführen, als die Gerbsäure durch Pektase aus dem Saft frischer Wurzeln, vorzüglich der Rüben, in Gallussäure zu verwandeln.

Diese Erscheinung kann mit dem Namen der *Gallussäuregährung* bezeichnet werden; man darf aber nicht vergessen, dass sie mit der Pektinsäuregährung zusammenfällt.

Die syrupartige Flüssigkeit, welche man bei der Darstellung der Gerbsäure nach der Methode von Pelouze erhält, darf nicht als ein Gerbsäureäther betrachtet werden, sondern als eine Mischung von Wasser, Gerbsäure und Aether in veränderlichen Mengen. Es muss, damit eine Verbindung dieser Art stattfinde, eine der folgenden Bedingungen erfüllt sein: entweder muss man die Galläpfel hinreichend lange Zeit der Feuchtigkeit aussetzen, damit sich die Gerbsäure direct mit Wasser verbinde, und nachher mit wasserfreiem Aether ausziehen, oder man muss gewaschenen Aether anwenden, welcher Wasser genug enthält, um zu demselben Resultat zu gelangen.

6) *Gefärbte Seiden-Cocons.*

Roulin hat (*Compt. rend. XXXV, 149*) *rosenrothe Cocons* erhalten, indem er die Seidenraupen mit Maulbeerblättern fütterte, die mit *Chica* bestreut waren.*) Die erhaltenen Producte waren von intensiverer Farbe, als die blauen, welche der Verf. früher auf dieselbe Weise durch Anwendung von Indigo erhalten hatte; auch hofft der Verf. noch viel günstigere Resultate zu erhalten. Bei dem angestellten Versuche waren die Blätter nicht so oft gewechselt worden, als wünschenswerth ist, die grosse Hitze war den Thieren auch nicht zuträglich, so dass ungefähr der vierte Theil umkam, ehe sie sich verpuppten; da ferner die *Chica* von geringer Qualität und auch in so kleiner Menge angewendet worden war, dass die Raupen die letzten 4 oder 5 Tage nichts mehr davon erhalten konnten, so war das Resultat immerhin als günstig anzusehen.

 L i t e r a t u r.

Grundriss der Chemie. Zunächst bearbeitet für technische Lehranstalten von Dr. G. Wittstein. Erste Abtheilung. (Allgem. Theil und unorganische Chemie.) München 1852. J. Palm's Hofbuchhdlg.

Handbuch der Chemie von Leopold Gmelin. Vierte umgearbeitete Auflage. 35—36. Lieferung. (Enthaltend V. Bd. Bogen 45.—Ende.) Heidelberg bei K. Winter. 1852.

*) Eine Arbeit von Boussingault über diesen aus der *Bignonia chica* erhaltenen Farbstoff findet sich in *Ann. de chim. et de phys.* 1824. Eine Untersuchung desselben, mit welcher ich seit längerer Zeit beschäftigt bin, wird in einigen Monaten in diesem Journal erscheinen.

Erdmann.

XIX.

Untersuchungen über das Stibmethylum und seine Verbindungen.

Von

Hs. Landolt.

Zweite Abhandlung,

(Aus No. 72, 73 und 74 der Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich vom Verfasser mitgetheilt).

In der letzten Abhandlung über das Stibmethyl*) wurde dargethan, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antimonkalium nicht allein das Stibmethyl StMe_3 , sondern auch noch ein anderer Körper, StMe_4 , welchen ich Stibmethylum genannt habe, in Verbindung mit Jod gebildet werden kann, und welches Jodstibmethylum durch Vereinigung von 1 At. Stibmethyl mit 1 At. Jodmethyl entsteht. Es wurde gezeigt, dass dieses Stibmethylum ganz wie ein organisches Radikal sich verhält, und mit O, S, Chl, Jd, den Säuren etc. Verbindungen bilden kann, welche vollständig mit den entsprechenden Kalium- oder Ammoniumverbindungen verglichen werden können. Eine vollständigere Untersuchung dieser Stibmethylumverbindungen soll nun Gegenstand vorliegender Abhandlung sein.

Als Material zur Darstellung der Stibmethylumverbindungen dient das Jodstibmethylum, welches auf folgende Weise erhalten wird: Ein Gemenge von fein gepulvertem Antimonkalium und Quarzsand wird in kleine Kolben gebracht, und darauf soviel Jodmethyl**) gegossen, als dient, um die Masse

*) S. dies. Journ. LII, 385.

**) Das Jodmethyl wird sehr leicht durch Einwirkung von Jod und Journ. f. prakt. Chemie. LVII. 3.

gehörig zu durchfeuchten. Bringt man sodann den Kolben, welcher sich immer mehr oder weniger stark erhitzt, mit dem von den Herren Prof. Löwig und Schweizer in ihrer Abhandlung über das Stibäthyl beschriebenen Apparat, durch welchen vorher längere Zeit Kohlensäure geleitet wird, in Verbindung, so geht zuerst überschüssiges Jodmethyl über, und nachher beim Erhitzen des Kolbens Stibmethyl. Diese Operation wird mit weitem Kolben wiederholt. In der Vorlage finden sich dann zwei Flüssigkeiten, die untere ist Stibmethyl (StMe_3), die obere Jodmethyl (MeJd), nach kurzer Zeit aber vereinigen sich beide, und bilden Jodstibmethylum (StMe_4Jd) als weisse krystallinische, oft steinharte Masse. Man löst diese in warmem Wasser, trennt das gewöhnlich noch beigemengte überschüssige Jodmethyl, und lässt die Lösung langsam auf dem Wasserbade verdampfen, wobei das Jodstibmethylum in ausgezeichnet schönen, grossen Krystallen herauskrystallisirt.

Stibmethylum.

Das reine Radikal konnte bis jetzt noch nicht mit Gewissheit dargestellt werden. Um es zu erhalten, sind folgende Versuche, die jedoch aus Mangel an Material unterbrochen werden mussten, angestellt worden: Fein geriebenes Jodstibmethylum wurde mit einem Ueberschuss von gepulvertem, und mit etwas

Phosphor auf Holzgeist erhalten. Der Holzgeist muss etwas wasserhaltig sein, indem sonst durch die zu starke Erhitzung ein grosser Theil von Jodmethyl verloren geht. Lässt man den Kolben dann stehen, so sammelt sich das Jodmethyl unten an; die überstehende Flüssigkeit, welche noch Holzgeist enthält, kann abgegossen und aufs neue mit Jod und Phosphor behandelt werden. Man destillirt hierauf mit Wasser, und setzt zu dem Destillat so lange Jod, als noch eine Entfärbung eintritt. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Rectificiren über Chlorcalcium erhält man dann das Jodmethyl rein. Zu bemerken ist, dass es nicht nothwendig ist, ein vollkommen reines Jodmethyl zur Darstellung des Jodstibmethylums anzuwenden; eine geringe Menge Xylit, Aceton etc. im Holzgeist hat den Erfahrungen zufolge keinen Einfluss auf die Reinheit der Stibmethylumverbindungen. Das angewandte Jodmethyl zeigte folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	8,7	9,4
Wasserstoff	2,2	2,3
Jod	89,1	88,3
	100,0	100,0

Quarzsand vermischtem Antimonkalium in einem Kolben durcheinander geschüttelt, wobei die Luft sorgfältig abgehalten werden musste, indem sonst eine Entzündung eintrat. Hierauf brachte man den Kolben mit demselben Apparat, welcher zur Darstellung des Jodstibmethyliums benutzt worden war, in Verbindung und erhitze. Es ging zuerst Wasser über, welches von Antimonkalium herrührte, das dasselbe während des Pulverns an sich gezogen hatte, und nachher beim stärkern Erhitzen eine ölige, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden der Vorlage ansammelte.

Das erhaltene ölige Produkt zeigte viele Aehnlichkeit mit dem Stibmethyl. Es war wie dieses schwerer als Wasser und schien darin in geringem Grade löslich zu sein. Wurde es mit der Luft in Berührung gebracht, so trat momentan eine Entzündung ein, unter Abscheidung eines weissen Rauchs, welcher bei der Verdichtung ein weisses, in Wasser theilweise lösliches Pulver gab. Die Lösung reagierte schwach alkalisch. Der Geruch dieser Flüssigkeit war ebenfalls dem des Stibmethyls vollkommen ähnlich. Zu einer entscheidenden Elementaranalyse reichte die geringe Quantität, welche erhalten wurde, nicht hin.

Die Zusammensetzung des Stibmethyliums ergibt sich aus den Analysen seiner Verbindungen. Es besteht aus:

8 At. Kohlenstoff	48	25,40
12 At. Wasserstoff	12	6,35
1 At. Antimon	129	68,25
	189	100,00

Seine Formel ist: $\text{StC}_8\text{H}_{12} = \text{StMe}_4$.

Verbindungen des Stibmethyliums.

Das Stibmethylium erscheint in seinen Verbindungsverhältnissen so vollständig wie ein Metall, wie Kalium oder Ammonium, dass eine grössere Analogie kaum möglich ist. Es verbindet sich mit 1 At. S, Chl, Br, Jd, giebt mit 1 At. O eine Basis, welche an alkalischen Eigenschaften in der Mitte zwischen Kali und Ammoniak steht; diese Basis bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, die zum Theil sogar mit den entsprechenden Kali- oder Ammoniaksalzen isomorph zu sein scheinen. Eine Unterscheidung der Stibmethyliumverbindungen von den Kalium- oder Ammoniumverbindungen ist auf nassem Wege kaum möglich. Mit Ausnahme des Schwefelstibmethyliums sind alle

Verbindungen geruchlos; ihre Löslichkeitsverhältnisse sind die gewöhnlichen, in Wasser sind sie sämmtlich leicht, in Weingeist etwas schwerer, und in Aether beinahe ganz unlöslich, nur das Doppelsalz von Chlorstibmethylum mit Chlorplatin ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Sämmtliche Verbindungen besitzen einen bittern Geschmack. Mehrere der Salze enthalten Krystallwasser, wie z. B. das neutrale schwefelsaure und das oxalsaure Salz; wasserfrei sind die Haloidsalze; einige ziehen Wasser aus der Luft an und zerfliessen, so das kohlen-saure und oxalsaure Salz. Die Basis kann aus den Salzen nur durch Kali oder Natron ausgeschieden werden, was daran erkannt wird, dass wenn man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab über die Oberfläche der Flüssigkeit hält, sich weisse Nebel bilden, da das Stibmethylumoxyd etwas flüchtig ist. Ammoniak wirkt nicht mehr ein, im Gegentheil scheint durch eine Lösung von Stibmethylumoxyd das Ammoniak aus seinen Salzen ausgeschieden zu werden, da ein mit Salzsäure benetzter Glasstab über einer solchen Flüssigkeit weit stärkere Nebel erzeugt, als über einer Lösung von Stibmethylumoxyd. Das Verhalten der Stibmethylumverbindungen gegen Reagentien stimmt ebenfalls ganz mit dem der Kaliumverbindungen überein, denn in keiner derselben lässt sich das Antimon durch Reagentien nachweisen, sie müssen ganz zerstört werden, ehe dasselbe mit seinen Eigenschaften hervortritt. Nur durch sehr lange dauernde Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas entsteht ein schwacher Niederschlag von Schwefelantimon; auch wenn Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, hierauf etwas Stibmethylumsalz zugesetzt, und das aus einer Spitze hervorströmende Wasserstoffgas angezündet wird, erscheint an einer in die Flamme gehaltenen Porcellanschale ein schwacher Antimonspiegel, sonst aber ist das Antimon durch kein anderes Reagens, selbst concentrirte Salpetersäure nicht ausgenommen, nachweisbar. Der bittere Geschmack und das Verhalten beim Erhitzen sind daher beinahe die einzigen Unterscheidungszeichen der Stibmethylumverbindungen von den Kalium- oder Ammoniumverbindungen.

Die Stibmethylumsalze sind im Allgemeinen sehr beständig, man kann sie einer Temperatur von 100° bis 140° aussetzen, ohne dass sie eine Veränderung erfahren; nur wenn sie sehr lange in dieser Temperatur sich befinden, scheinen sie eine

Zersetzung zu erleiden, indem dann ein dem Stibmethyl ähnlicher Geruch auftritt. Ausser dem kohlen-sauren Salz ist in dieser Beziehung eine der am wenigsten beständigen Verbindungen noch das Jodstibmethylum. Wird dasselbe aus Wasser mehrere Male umkrystallisirt, so fängt es an zu riechen und es scheidet sich eine kleine Menge eines gelben, in Wasser schwer löslichen Körpers aus, welcher wahrscheinlich Jodstibmethyl (StMe_2Jd_2) ist. Aus diesem Grunde stimmen die Analysen dieses Stoffes und einiger anderer Verbindungen, welche nicht gleich aus frisch bereitetem Jodstibmethylum dargestellt worden waren, weniger gut.

Erhitzt man die Salze trocken, so fangen sie bei 180° bis 200° an zu rauchen, und entzünden sich dann unter Bildung einer grossen weissen Flamme. Wendet man ein am untern Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen an, so entwickelt sich ein weisser Dampf, welcher sich zum Theil an den Wänden des Röhrchens verdichtet, zum grössern Theil aber an der Mündung sogleich von selbst entzündet.

Was die Wirkung der Stibmethylumsalze auf den thierischen Organismus betrifft, so sind hierüber im hiesigen physiologischen Institut einige Versuche angestellt worden, welche zeigten, dass in diesen Verbindungen das Antimon seine Wirksamkeit auf den Organismus ganz verliert, auf ähnliche Weise wie das Arsenik in den Kakodylverbindungen, was auch mit der Erscheinung, dass in den Stibmethylumsalzen das Antimon durch Reagentien nicht nachweisbar ist, in vollstem Einklange steht. Einem Kaninchen wurde 5,4 Gramm einer 2,1 procentigen Lösung von Chlorstibmethylum, mithin beinahe 2 Gran desselben - in die Drosselblutader eingespritzt, ohne dass sich irgend ein auffallendes Symptom zeigte; später nahm ich selbst 2 Gran Chlorstibmethylum in ungefähr 2 Drachmen Wasser gelöst, ohne auch nur die mindeste Wirkung zu verspüren. 8 Gran Jodstibmethylum einem Hunde innerlich gegeben, brachten ebenfalls kein Erbrechen hervor. Wenn dieses oder eines der andern Stibmethylumsalze Wirksamkeit besitzt, so ist dieselbe ohne Zweifel ähnlich der der entsprechenden Kalisalze, jedenfalls zeigt aber keines derselben brechenerregende Eigenschaften.

Stibmethylumoxyd.

Wird eine wässrige Lösung von Jodstibmethylum mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd behandelt, so bildet sich momentan Jodsilber, und in der Auflösung hat man Stibmethylumoxyd. Man filtrirt hierauf schnell, und verdunstet die Lösung neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe, wo dann eine weisse krystallinische Masse zurückbleibt, welche ohne Zweifel Stibmethylumoxydhydrat darstellt. Dieser Körper verhält sich in allen Beziehungen vollständig wie Kalihydrat, er ist ungemein ätzend, bewirkt zwischen den Fingern dasselbe schlüpfrige Gefühl wie Kali, und zerfließt an der Luft, indem er Kohlensäure und Wasser anzieht. In Wasser und Weingeist ist er leicht löslich, in Aether unlöslich; die wässrige Lösung besitzt einen laugenartigen Geruch und Geschmack, rothes Lackmuspapier bläut sie momentan. Wird dieselbe der Luft ausgesetzt, so zieht sie Kohlensäure an, und braust dann stark auf mit Säuren. Setzt man zu dem gebildeten kohlensauren Salz Kalkwasser, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk, und die reine Basis befindet sich wieder in der Auflösung. Das Stibmethylumoxyd scheint in geringem Grade flüchtig zu sein, denn hält man über die Auflösung desselben einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, so entstehen weisse Nebel; man kann jedoch die Lösung wiederholt unter der Luftpumpe abdampfen, ohne dass ein Verlust bemerkbar wird. Erhitzt man das Stibmethylumoxyd in einer Probirrhöhre, so entstehen Dämpfe, welche sich an der Luft unter Abscheidung von Antimonoxyd und metallischem Antimon entzünden; bei sehr vorsichtiger Erhitzung kann ein Theil der Basis ohne Zersetzung sublimirt werden.

Die wässrige Lösung des Stibmethylumoxyds zeigt gegen die Lösungen verschiedener Metallsalze folgendes Verhalten:

Setzt man zu der Lösung eines Ammoniaksalzes Stibmethylumoxydlösung, so wird Ammoniak ausgetrieben, ohne dass man nöthig hat zu erhitzen.

Baryt, Strontian und Kalk werden aus ihren Lösungen sogleich gefällt.

In Magnesia und Thonerdesalzen entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag.

In Chromoxydsalzen entsteht ein grüner, voluminöser Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von Stibmethylumoxyd löslich ist, durch Kochen jedoch wieder ausgefällt werden kann.

Eisenoxydul und Eisenoxyd werden aus ihren Lösungen sogleich ausgeschieden.

Manganoxydul wird als weisser, schnell braun werdender Niederschlag gefällt.

In Kobaltoxydsalzen entsteht ein blauer, nachher sich grün färbender Niederschlag, welcher durch Kochen nicht mehr verändert wird.

Zinkoxyd wird als weisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag präcipitirt.

In der Lösung eines Zinnoxidulsalzes bildet sich ein weisser voluminöser Niederschlag, der sich beim Erhitzen braun färbt.

Platinchlorid giebt mit Stibmethylumoxyd einen gelben, schwer löslichen Niederschlag.

Bleioxyd wird sogleich gefällt.

Kupfersalze geben einen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welcher im Ueberschuss von Stibmethylumoxyd nicht mehr löslich ist.

Quecksilberoxydul wird aus seinen Lösungen schwarz, Quecksilberoxyd gelb präcipitirt.

In Silbersalzen entsteht ein brauner Niederschlag.

Wird eine concentrirte wässrige Lösung des Stibmethylumoxyds mit Schwefel gekocht, so erhält man eine gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von verdünnten Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefelmilch ausgeschieden wird.

Setzt man Jod in kleinen Quantitäten zu einer wässrigen Stibmethylumoxydlösung und schüttelt, so verschwindet dasselbe und man erhält eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Krystalle von Jodstibmethylum giebt. Daneben scheidet sich noch eine kleine Menge eines schwarzen, undurchsichtigen, schwerflüssigen Körpers aus, welcher wie geschmolzenes Jod aussieht, in Wasser unlöslich ist, und beim Erhitzen zuerst Joddämpfe ausstösst, sich dann aber unter Zurücklassung von Jodantimon entzündet. Von Kalilauge wird er nur sehr langsam

aufgelöst. Möglich, dass dieser Körper jodsaures Stibmethylumoxyd ist.

Die Zusammensetzung des Stibmethylumoxyds ergibt sich aus den Analysen seiner Salze. Es besteht aus:

8 At. Kohlenstoff	48	24,37
12 At. Wasserstoff	12	6,09
1 At. Antimon	129	65,48
1 At. Sauerstoff	8	4,06
	<hr/>	
	197	100,00

Formel (StMe₄)O.

Einfach Schwefelstibmethylum.

Diese Verbindung wird am leichtesten auf folgende Weise erhalten: Eine weingeistige oder wässrige Lösung von Stibmethylumoxyd wird in zwei gleiche Hälften getheilt, der eine Theil vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und hierauf der andere zugesetzt. Dampft man dann die Flüssigkeit bei abgehaltener Luft, am besten in einer Retorte, schnell ab, so bleibt die Verbindung als amorphes Pulver von grüner Farbe zurück. Es besitzt einen starken mercaptanähnlichen Geruch, und wird von Wasser und Weingeist leicht aufgenommen; in Aether ist es unlöslich. Die Lösungen sind farblos, und geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag. Es scheint ziemlich flüchtig zu sein, denn wird eine wässrige oder weingeistige Lösung desselben destillirt, so findet man im Destillat nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelstibmethylum. Beim Erhitzen in einem Röhrchen schmilzt es zuerst, und wird nachher unter Bildung sich entzündender Dämpfe zersetzt, zurück bleibt ein gelbrother Beschlag von Schwefelantimon.

Bringt man das Schwefelstibmethylum mit der Luft in Berührung, so oxydirt es sich sehr schnell, und verwandelt sich in ein gelbes, nach und nach weiss werdendes Pulver, welches in Weingeist ganz, in Wasser jedoch nicht mehr vollständig löslich ist. Die Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen anfangs braunen, bald aber schwarz werdenden Niederschlag. Mit Aether übergossen verwandelt er sich in eine weiche schmierige Masse, löst sich jedoch nicht. Erhitzt man dieses weisse Oxydationsproduct auf dem Platinbleche, so färbt es sich anfangs schön dunkelgrün, welche Färbung beim Erkalten wieder ver-

schwindet, beim stärkern Erhitzen wird es wieder weiss, und entzündet sich dann.¹

Die Schwefelbestimmung konnte wegen der leichten Oxydirbarkeit der Verbindung nur annähernd ausfallen. Eine in einem verschlossenen Gefässe gewogene Menge von Schwefelstibmethylum wurde schnell in einem Kölbchen in Wasser gelöst, und sogleich eine Lösung von essigsauerm Bleioxyd zugesetzt. Es bildete sich ein gelbrother flockiger Niederschlag, welcher nach einiger Zeit verschwand, wofür sich schwarzes Schwefelblei ausschied. Dieses wurde auf einem Filter gesammelt, mit Salpetersäure vollständig oxydirt, und die Lösung des salpetersauren Bleioxyds mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure eingedampft und geglüht.

0,1395 Grm. Substanz gaben:

0,1175 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 8,86 p. C. Schwefel.

8 At. Kohlenstoff	48	23,41	
12 At. Wasserstoff	12	5,85	
1 At. Antimon	129	62,93	
1 At. Schwefel	16	7,81	8,86
	<hr/>	<hr/>	
	205	100,09	

Formel (StMe₄)S.

Aus dem Umstande, dass eine mit Schwefel gekochte Lösung von Stibmethylumoxyd beim Vermischen mit einer Säure Schwefelmilch giebt, lässt sich schliessen, dass auch noch höhere Schwefelungsstufen des Stibmethylums erhalten werden könnten.

Jodstibmethylum.

Die Darstellung dieser Verbindung ist vorn angegeben. Das Jodstibmethylum krystallisirt im hexagonalen System, es bildet ausgezeichnet schöne sechsseitige Tafeln, deren Säulenflächen sich alle unter 120° schneiden, und deren Endflächen gerade sind. Der Querdurchmesser der Tafeln betrug 10 bis 15 Millimeter. Die Krystalle sind meist treppenförmig übereinander gelagert; sie führen mechanisch eingeschlossenes Wasser, und decrepitiren daher beim Erhitzen. Es ist dieses Salz in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. 1 Theil Jodstibmethylum löst sich in 3,3 Th. Wasser von 23°; in Aether ist er schwer löslich. Der Geschmack ist salzig, hinterher bitter. Wird die Verbindung in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so zerfällt sie erst zu Pulver, und fängt dann bei 200° an, sich zu

zersetzen, wobei sie nach und nach vollständig verschwindet. Hierbei bilden sich dicke weisse Dämpfe, welche den Geruch des Stibmethyls besitzen, und sich theils an der Röhre als Beschlag anlegen, zum grössern Theil aber an der Mündung entzünden, wobei sich jedesmal Ringe von Rauch bilden, ähnlich wie bei Phosphorwasserstoffgas. Von dem Beschlag in der Röhre löst sich durch Kochen mit Wasser nur wenig auf; wird die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher aus Jodsilber und metallischem Silber besteht. Die Reduction des salpetersauren Silberoxyds geschieht ohne Zweifel durch reines Stibmethyl oder Stibmethylum, welches bei der Zersetzung frei werden muss. Da auch noch Jodsilber gefällt wird, scheint ein kleiner Theil von Jodstibmethylum dabei unverändert zu sublimiren.

Das Jodstibmethylum kommt in seinen übrigen Verhältnissen mit dem Jodkalium vollständig überein. Salzsäure zersetzt dasselbe unter Bildung von Chlorstibmethylum; Chlor, Brom und Salpetersäure scheiden augenblicklich Jod aus. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickeln sich ganz wie bei Jodkalium Dämpfe von Jodwasserstoffsäure, während Jod frei wird unter Bildung von schwefliger Säure. Das Jodstibmethylum in seiner wässrigen Lösung hat die Eigenschaft, Jodquecksilber in der gelben Modification in nicht unbeträchtlicher Quantität aufzulösen; wendet man rothes Jodquecksilber an, und kocht, so verwandelt sich dasselbe in die gelbe Modification, und löst sich dann erst auf. Lässt man hierauf die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein grosser Theil desselben und zwar immer in der gelben Modification wieder aus.

Das Jodstibmethylum zeigt gegen den electricischen Strom ein ganz merkwürdiges Verhalten. Wird eine wässrige Lösung desselben der Electrolyse unterworfen, so scheidet sich am negativen Pol Jod, und ausserdem eine kleine Menge von Sauerstoffgas aus, an der positiven Electrode tritt dagegen eine reichliche Gasentwicklung ein, während zugleich die Flüssigkeit milchig wird, eine alkalische Reaction annimmt, und nach Stibmethyl zu riechen beginnt. Das am positiven Pol entwickelte Gas, welches an Volum ungefähr das Zehnfache des am andern Pol ausgeschiedenen Sauerstoffgases beträgt, ist antimonhaltig, es besitzt den Geruch des Stibmethyls in einem ausgezeichneten Grade,

und lässt sich leicht unter Abscheidung eines weissen Rauchs entzünden. Wird dasselbe mit einer alkoholischen Jodlösung geschüttelt, so verschwindet die Farbe derselben, und es tritt eine Volumverminderung des Gases ein. Diese Verhältnisse führen auf die Vermuthung, dass der gasförmige Körper reines Stibmethylum sein könnte, obschon seine physikalischen Eigenschaften von denjenigen der durch Destillation von Jodstibmethylum mit Antimonkalium erhaltenen Verbindung abweichend sind. Die nähere Untersuchung musste leider wegen Mangel an Material unterbleiben. Da am einen Pol Sauerstoffgas erscheint, findet zugleich noch Wasserzersetzung statt.

Wird Stärkekleister mit Jodstibmethylum versetzt, und damit Filtrirpapier bestrichen, so verhält sich ein solches Papier gegen Ozon ganz auf die gleiche Weise wie mit Jodkalium bereitetes, es scheint sogar noch empfindlicher zu sein. Uebergiesst man Natriumamalgam mit wässriger Jodstibmethylumlösung, so entstehen fortwährend kleine Explosionen, welche von einer Feuererscheinung begleitet sind; dabei wird metallisches Antimon abgeschieden.

In der allgemeinen Uebersicht über die Verbindungen des Stibmethylums ist schon angeführt worden, dass eine wässrige Lösung von Jodstibmethylum sich durch wiederholtes Abdampfen allmählich zersetzt, indem dabei eine kleine Menge eines gelben, in Wasser unlöslichen Körpers gebildet wird, welcher jedoch nicht näher untersucht werden konnte. Gleichzeitig tritt dann immer der Geruch nach Stibmethyl auf. Dieser gelbe Körper erscheint auch, jedoch nicht immer, wenn festes Jodstibmethylum dem Sonnenlicht ausgesetzt wird.

Die Verbrennung der Verbindung geht mit Kupferoxyd ganz leicht von statten. In den vordern Theil der Verbrennungsröhre werden Kupferspähne gebracht, um das Jod zurückzuhalten. Die Jodbestimmung des zuvor unter dem Exsiccator getrockneten Salzes geschah auf die gewöhnliche Weise durch salpetersaures Silberoxyd. Man findet hiebei immer 1 p. C. Jod mehr, als der Formel entspricht, was ausser dem Umstande, dass bei Jodbestimmungen gewöhnlich zu viel Jod erhalten wird, noch davon herrühren kann, dass zu diesen Bestimmungen nicht mehr frisches Jodstibmethylum genommen werden konnte.

1. 0,562 Grm. Substanz gaben:
0,3139 Grm. Kohlensäure = 15,23 p. C. Kohlenstoff.
0,2123 „ Wasser = 4,19 „ Wasserstoff.
2. 0,918 Grm. Substanz gaben:
0,521 Grm. Kohlensäure = 15,48 p. C. Kohlenstoff.
0,333 „ Wasser = 4,03 „ Wasserstoff.
3. 1,005 Grm. Substanz gaben:
0,5822 Grm. Kohlensäure = 15,79 p. C. Kohlenstoff.
0,3710 „ Wasser = 4,10 „ Wasserstoff.
4. 0,669 Grm. Substanz gaben:
0,384 Grm. Kohlensäure = 15,65 p. C. Kohlenstoff.
5. 0,436 Grm. Substanz gaben:
0,3296 Grm. Jodsilber = 40,84 p. C. Jod.
6. 0,598 Grm. Substanz gaben:
0,5975 Grm. Jodsilber = 41,18 p. C. Jod.
7. 0,715 Grm. Substanz gaben:
0,546 Grm. Jodsilber = 41,26 p. C. Jod.
8. 0,546 Grm. Substanz gaben:
0,418 Grm. Jodsilber = 41,36 p. C. Jod.

		Gefunden:				
8 At. Kohlenstoff	48	15,17	15,23	15,48	15,79	15,65
12 At. Wasserstoff	12	3,79	4,19	4,03	4,10	
1 At. Antimon	129	40,86	39,74	39,31	38,85	
1 At. Jod	127	40,18	40,84	41,18	41,26	41,36
	316	100,00	100,00	100,00	100,00	

Formel: $(\text{StMe}_4)\text{Jd}$.

Bromstibmethylum.

Diese Verbindung wird am leichtesten durch Zersetzung von Jodstibmethylum mit einer heissen Lösung von Bromquecksilber erhalten. Filtrirt man hierauf vom Jodquecksilber ab und dampft ein, so erhält man ein schönes, in Wasser und Weingeist leicht lösliches, in Aether unlösliches Salz, dessen Form nicht genau bestimmt werden konnte. Sein Geschmack ist salzig bitter. Wird es erhitzt, so liefert es weisse, an der Luft sich entzündende Dämpfe, eine Ausscheidung von Brom wird dabei nicht beobachtet. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen augenblicklich bromwasserstoffsäure Dämpfe; Salpetersäure scheidet Brom aus. Gegen Metallsalze verhält sich eine Lösung von Bromstibmethylum ganz wie Bromkalium.

Das Bromstibmethylum wurde wie die Jodverbindung analysirt.

1. 0,448 Grm. Substanz gaben:
0,3022 Grm. Kohlensäure = 18,39 p. C. Kohlenstoff.
0,2036 „ Wasser = 5,05 „ Wasserstoff.
2. 0,1775 Grm. Substanz gaben:
0,1230 Grm. Bromsilber = 29,49 p. C. Brom.
3. 0,2496 Grm. Substanz gaben:
0,173 Grm. Bromsilber = 29,51 p. C. Brom.

		Gefunden:		
8 At. Kohlenstoff	48	17,84	18,39	
12 At. Wasserstoff	12	4,46	5,05	
1 At. Antimon	129	47,96	47,07	
1 At. Brom	80	29,74	29,49	29,51
	269	100,00	100,00	

Formel: $(\text{StMe}_4)\text{Br}$.

Chlorstibmethylum.

Man erhält diese Verbindung am besten, wenn zu einer wässrigen Lösung von Jodstibmethylum genau so lange eine heisse Sublimatlösung gesetzt wird, als noch ein Niederschlag von Jodquecksilber*) erfolgt. Filtrirt man hierauf, und verdunstet die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Krystallisation, so scheidet sich das Chlorstibmethylum in weissen, dem hexagonalen Systeme angehörenden Krystallen aus. Sechseckige Tafeln, wie sie beim Jodstibmethylum vorkommen, konnten ganz deutlich beobachtet werden. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, eben so in Weingeist, fast unlöslich in Aether. Ihr Geschmack ist bitter und salzig. Erhitzt man das Salz in

*) Bemerkenswerth ist, dass wenn man heisse Sublimatlösung in eine kalte Jodstibmethylumlösung giesst, oft ein gelbes voluminöses Jodquecksilber erhalten wird, welches sich nur sehr schwer in die rothe Modification überführen lässt. Reiben, Erhitzen etc. hat fast gar keinen Einfluss auf dasselbe. Wendet man aber sonst eine der zwei Lösungen oder beide kalt oder warm an, und giesst die Sublimatlösung in die Jodstibmethylumlösung oder umgekehrt, so erhält man, einzig jenen obigen Fall ausgenommen, zwar auch das Jodquecksilber in der gelben Modification, die sich jedoch dann immer mehr oder weniger schnell von selbst in die rothe umwandelt.

einem Röhrchen, so bläht es sich auf, und verschwindet beim stärkern Erhitzen nach und nach vollständig, unter Entwicklung sich an der Luft entzündender Dämpfe. In dem weissen Beschlag, welcher sich an den kältern Theilen der Röhre absetzt, ist Chlorantimon enthalten.

Das Chlorstibmethylum scheint nicht wie der Salmiak mit den Magnesiumsalzen Doppelverbindungen zu geben, denn versetzte man eine Lösung eines Bittererdesalzes mit Chlorstibmethylum, und fügt hierauf Stibmethylumoxydlösung oder Ammoniak hinzu, so erfolgt dennoch ein Niederschlag von Bittererdehydrat.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem Chlorstibmethylum sogleich chlorwasserstoffsäures Gas.

Die Chlorbestimmung geschah durch salpetersäures Silberoxyd.

1. 0,1835 Grm. Substanz gaben:
0,1158 Grm. Chlorsilber = 15,60 p. C. Chlor.
2. 0,1645 Grm. Substanz gaben:
0,1045 Grm. Chlorsilber = 15,70 p. C. Chlor.

8 At. Kohlenstoff	48	21,37		
12 At. Wasserstoff	12	5,35		
1 At. Antimon	129	57,46		
1 At. Chlor	35,5	15,81	15,60	15,70
	224,5	100,00		

Formel: $(\text{StMe}_4)\text{Chl}$.

Chlorplatin-Chlorstibmethylum.

Wird eine wässrige Lösung von Chlorstibmethylum mit Platinchlorid versetzt, so bildet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher auf Zusatz von Wasser und Kochen gelöst werden kann. Beim Erkalten scheiden sich dann kleine Krystalle des Doppelsalzes aus, welche zwischen Papier getrocknet werden.

Das Chlorplatin-Chlorstibmethylum bildet ein schön orange-gelbes krystallinisches Pulver. Es ist die am schwersten lösliche Stibmethylumverbindung, welche bis jetzt bekannt ist, und steht in Beziehung auf seine Löslichkeit in Wasser zwischen Kaliumplatinchlorid und Natriumplatinchlorid. Mit vielem Wasser übergossen, färbt es dasselbe gelb, löst sich jedoch erst beim Kochen vollständig. In Weingeist und Aether ist es ganz unlöslich, schwer löslich in Alkalien, leichter dagegen in Salzsäure. Erhitzt man das Doppelsalz, so färbt es sich schwarz und ent-

zündet sich sehr bald; zurück bleibt eine zu Kugeln zusammengesmolzene Legirung von Platin mit Antimon, aus welcher sich das letztere durch Kochen mit Königswasser nur unvollständig entfernen lässt.

Der Gehalt an Platin wurde auf folgende Weise zu bestimmen versucht: 1 Theil der Verbindung wurde mit 2 Theilen gepulvertem Salpeter innig gemengt, darauf $\frac{1}{2}$ Theil Kalihydrat zugesetzt, und das Ganze in einem Porcellantiegel eine halbe Stunde lang in Fluss erhalten. Die Masse wurde sodann mit Wasser behandelt, das ausgeschiedene rostfarbene Platinoxydkali auf einem Filter gesammelt, getrocknet und schwach geglüht. Den Rückstand kochte man hierauf mit Salzsäure oder Salpetersäure, und brachte das erhaltene metallische Platin auf ein Filtrum, wo es gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht wurde. Noch feucht darf das Platinoxydkali nicht mit Salzsäure behandelt werden, indem es sich langsam darin auflöst, auch die Zersetzung durch Schwefelsäure ist in der Kälte nicht vollständig.

1. 0,4211 Grm. Substanz gaben:

0,1042 Grm. Platin = 24,75 p. C.

2. 0,5425 Grm. Substanz gaben;

0,1390 Grm. Platin = 25,62 p. C.

8 At. Kohlenstoff	48	12,18		
12 At. Wasserstoff	12	3,04		
4 At. Antimon	129	32,72		
1 At. Platin	98,7	25,02	24,75	25,62
3 At. Chlor	106,5	27,02		
	394,2	100,00		

Die Formel ist daher: $(\text{StMe}_4)\text{Chl} + \text{PtChl}_2$.

Cyanstibmethylum.

Setzt man zu einer Lösung von Jodstibmethylum eine Lösung von Cyanquecksilber, so entsteht anfangs ein gelblicher Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Jodquecksilber besteht, und der sich bald, ohne dass man zu erwärmen braucht, wieder löst. Dabei entwickelt sich, besonders beim Erhitzen, ein schwacher Geruch nach Blausäure. Dampft man ab, so erhält man harte glänzende Krystalle, welche ohne Zweifel aus Jodquecksilber und Cyanstibmethylum, entsprechend den Verbindungen des Jodquecksilbers mit Cyankalium, bestehen. Die Untersuchungen über diese Verbindung konnten wegen Mangel an Material nicht weiter fortgesetzt werden,

Stibmethylumoxydsalze.

Neutrales schwefelsaures Stibmethylumoxyd.

Dieses Salz erhält man am besten auf die Weise, dass eine wässrige Lösung von Jodstibmethylum mit einer heissen Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd genau so lange versetzt wird, als noch ein Niederschlag von Jodsilber erfolgt. Filtrirt man hierauf und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Krystallisation ein, so erhält man farblose Krystalle, welche zwischen Papier gepresst und an der Luft trocknen gelassen werden. Die Form derselben scheint rhombisch zu sein, es fanden sich darunter schwerspathähnliche Formen.

Diese Krystalle sind wasserhaltig, sie entsprechen der Formel $(\text{StMe}_4)\text{O}, \text{SO}_3 + 5 \text{ aq.}$ An der Luft verwittern sie nicht, bringt man sie aber unter den Exsiccator, so verlieren sie einen Theil ihres Wassers, und zerfallen zu einem weissen Pulver, der letzte Rest geht jedoch erst durch Erhitzen auf 100° weg. Wird das Salz in einem Chlorzinkbade stärker erhitzt, so fängt es bei 120 bis 130° an langsam sich zu zersetzen, wobei der Geruch nach Stibmethyl auftritt, es schmilzt dann bei 150° , und in noch höherer Temperatur, bei 180° findet vollständige Zerlegung mit Feuererscheinung statt. Auch schon durch längeres Erhalten in einer Temperatur von 100° scheint eine allmähliche Zersetzung vor sich zu gehen.

Das wasserfreie und wasserhaltige schwefelsaure Stibmethylumoxyd ist in Wasser sehr leicht löslich; übergiesst man das wasserfreie Salz mit Wasser, so erhitzt es sich heftig. In Weingeist sind beide Verbindungen ebenfalls löslich, in Aether unlöslich. Ihr Geschmack ist bitter salzig.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Salz in Wasser gelöst, und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt. Zu Nr. 1 wurde wasserfreies Salz angewandt, zu Nr. 2 die wasserhaltigen Krystalle, und die Schwefelsäure dann auf die wasserfreie Verbindung berechnet.

1. 0,2963 Grm. wasserfreie Substanz gaben:

0,1475 Grm. schwefelsauren Baryt = 17,09 p. C. Schwefelsäure.

2. 0,2620 Grm. krystallisirte Substanz, entsprechend
0,2222 Grm. wasserfreies Salz, gaben:

0,1086 Grm. schwefelsauren Baryt = 16,78 p. C. Schwefelsäure.

Das wasserfreie schwefelsaure Stibmethylumoxyd besteht demnach aus:

8 At. Kohlenstoff	48	20,25		
12 At. Wasserstoff	12	5,06		
1 At. Antimon	129	54,43		
1 At. Sauerstoff	8	3,38		
1 At. Schwefelsäure	40	16,88	17,09	16,78
	237	100,00		

Formel: $(\text{StMe}_4)\text{O}, \text{SO}_3$.

Wasserbestimmungen.

1. 0,3494 Grm. Substanz verloren durch Trocknen auf dem Wasserbade 0,0531 Grm. Wasser = 15,20 p. C.

2. 0,6842 Grm. Substanz verloren 0,1070 Grm. Wasser = 15,64 p. C.

Die Zusammensetzung des krystallisirten wasserhaltigen Salzes ist demnach:

		Gefunden:			
1 At. $(\text{StMe}_4)\text{O}, \text{SO}_3$	237	84,04	84,36	84,80	
5 At. Wasser	45	15,96	15,64	15,20	
	283	100,00	100,00	100,00	

Formel: $(\text{StMe}_4)\text{O}, \text{SO}_3 + 5 \text{ aq}$.

Es wurde auch versucht, einen Alaun durch Vermischen von 1 At. schwefelsaurem Stibmethylumoxyd mit 1 At. schwefelsaurer Thonerde darzustellen, was aber nicht gelang. Die beiden Salze krystallisirten unverändert neben einander wieder heraus.

Zweifach schwefelsaures Stibmethylumoxyd,

Um dieses Salz darzustellen, bringt man zu einer wässrigen Lösung von 1 At. neutralem schwefelsaurem Stibmethylumoxyd genau 1 At. Schwefelsäurehydrat, und erhält dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren schöne harte durchsichtige Krystalle, worunter vierseitige Tafeln mit schief abgestumpften Ecken vorkommen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Weingeist schwerer, und in Aether beinahe ganz unlöslich. Es besitzt einen stark sauren, und hinterher bitteren Geschmack. Beim Erhitzen verhält es sich ganz wie die neutrale schwefelsaure

Verbindung. Wird das Salz in wenig Wasser gelöst, mit Weingeist versetzt und durch Aether wieder ausgefällt, so erhält man durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation zuletzt das neutrale schwefelsaure Stibmethylumoxyd. In dieser Beziehung verhält es sich also ganz wie das saure schwefelsaure Kali.

Krystallwasser enthält das Salz keines. Das basische Wasser konnte wie beim sauren schwefelsauren Kali durch Erhitzen auf 120° nicht ausgetrieben werden.

Die Analyse der Verbindung geschah auf die gewöhnliche Weise.

1. 0,671 Grm. Substanz gaben:

0,421 Grm. Kohlensäure = 16,98 p. C. Kohlenstoff.

0,268 „ Wasser = 4,43 „ Wasserstoff.

2. 0,4118 Grm. Substanz gaben:

0,3360 Grm. schwefelsauren Baryt = 28,01 p. C. Schwefelsäure.

3. 0,178 Grm. Substanz gaben:

0,146 Grm. schwefelsauren Baryt = 28,15 p. C. Schwefelsäure.

				Gefunden:	
8 At. Kohlenstoff	48	16,78		18,98	
13 At. Wasserstoff	13	4,55		4,43	
1 At. Antimon	129	45,11			
2 At. Sauerstoff	16	5,59			
2 At. Schwefelsäure	80	27,97		28,01	28,15
		286	100,00		

Formel: $(\text{StMe}_4)\text{O}$, $\text{HO} + 2\text{SO}_3$.

Salpetersaures Stibmethylumoxyd.

Eine wässrige Jodstibmethylumlösung wird so lange mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis kein Niederschlag von Jodsilber mehr erfolgt, sodann abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Die Krystalle sind wasserfrei. Die Form derselben konnte nicht genau bestimmt werden, lässt man aber einen Tropfen der wässrigen Lösung des Salzes auf einer Glasplatte unter dem Mikroskop verdunsten, so bemerkt man ganz die gleichen grobstrahligen Formen wie bei Salpeter. In Wasser ist das salpetersaure Stibmethylumoxyd sehr leicht löslich, in Weingeist und Aether schwer. Es besitzt einen bitteren und zugleich herben

Geschmack; kühlend kann er nicht genannt werden. Erhitzt man das Salz, so stösst es anfangs weisse Dämpfe aus, welche sich bald entzünden, und dann verpufft die ganze Masse schnell mit grosser weisser Flamme, ganz ähnlich wie ein Gemenge von Salpeter mit Kohle. Es scheint dieses Salz sehr beständig zu sein, denn man kann es mit concentrirter Salpetersäure kochen, ohne dass eine Zersetzung erfolgt.

Die Salpetersäurebestimmung ist auf folgende Weise vorgenommen worden: Die Verbindung wurde in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Barytwasser versetzt, und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockniss eingedampft. Der Rückstand wurde mit Weingeist behandelt, und in die Flüssigkeit Kohlensäuregas geleitet, um eine etwaige in Weingeist lösliche Verbindung von Baryt mit Stibmethylumoxyd zu zersetzen, welche sich aber nicht zu bilden scheint, da sich kein kohlenaurer Baryt ausscheidet. Der Weingeist wurde abgegossen, der Rückstand in Wasser gelöst, durch Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, und hierauf aus der vom kohlenaurer Baryt abfiltrirten Lösung des salpetersauren Baryts der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

1. 0,6054 Grm. Substanz gaben:

0,2730 Grm. schwefelsauren Baryt = 20,91 p. C. Salpetersäure.

8 At. Kohlenstoff	48	19,13	
12 At. Wasserstoff	12	4,78	
1 At. Antimon	129	51,39	
1 At. Sauerstoff	8	3,19	
1 At. Salpetersäure	54	21,51	20,91
	251	100,00	

Formel: $(\text{StMe}_4)\text{O}, \text{NO}_5$.

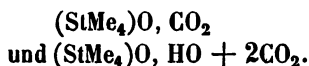
Kohlensaures Stibmethylumoxyd.

Das *einfach kohlenaurer Salz* erhält man durch Zersetzung einer wässrigen Lösung von Jodstibmethylum mit frisch gefälltem kohlenaurer Silberoxyd. Wird die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt eine undeutlich krystallisirte, etwas gelblich gefärbte durchsichtige Masse zurück, welche an der Luft sehr leicht zerfliesst, alkalisch reagirt, und in Wasser und Weingeist leicht, in Aether sehr schwer löslich ist. Ihr Geschmack ist bitter und laugenartig. Die Verbindung ist sehr

unbeständig, indem sie bald nach Stibmethyl zu riechen anfängt. Beim Erhitzen verhält sie sich wie die übrigen Stibmethylumverbindungen; Krystallwasser scheint sie keines zu enthalten.

Leitet man in die Lösung des einfach sauren Salzes oder in eine Stibmethylumoxydlösung Kohlensäuregas, und dampft nachher ab, so erhält man das *zweifach kohlen saure Stibmethylumoxyd*. Dasselbe krystallisirt schwer in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln, welche an der Luft zerfließen, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich. Es reagirt alkalisch und besitzt einen bitteren Geschmack. In fester Form aufbewahrt, zersetzt es sich wie die einfach kohlen saure Verbindung ebenfalls sehr bald. Die wässrige Lösung dieses Salzes entwickelt beim Erhitzen Kohlensäuregas, und giebt mit neutralen Bittererdesalzen keinen Niederschlag.

Diese beiden Verbindungen konnten ihrer Zerfliesslichkeit und leichten Zersetzbarkeit wegen nicht analysirt werden, sie entsprechen aber ohne Zweifel den Formeln:



Essigsaures Stibmethylumoxyd entsteht durch Zersetzung von Jodstibmethylum mit essigsaurem Silberoxyd. Diese Verbindung ist noch unbeständiger als das kohlen saure Salz; wird die wässrige Lösung derselben eingedampft, so erhält man eine dunkel gefärbte, syrupdicke, nach Stibmethyl riechende Masse, welche nicht vollständig zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Saures weinsaures Stibmethylumoxyd ist in Wasser viel leichter löslich, als das saure weinsaure Kali.

Oxalsaures Stibmethylumoxyd erhält man, wenn eine Lösung von Stibmethylumoxyd mit Oxalsäure neutralisirt wird. Wird die Flüssigkeit abgedampft, so resultirt ein deutlich krystallisirtes, beständiges Salz, welches in Wasser leicht, in Weingeist schwerer löslich ist, an der Luft allmählich zerfließt, und eine bedeutende Quantität Krystallwasser enthält.

XX.

Ueber das Stannäthyl.

Von

A. Cahours und *A. Riche*.

(Compt. rend. XXXV, 91.)

Die schönen Untersuchungen Frankland's über die Isolirung der Alkoholradikale haben gezeigt, dass man bei der Einwirkung des metallischen Zinks auf die Jodwasserstoffäther bei 150° ausser diesen Radikalen verschiedene Verbindungen des Zinks mit Wasserstoff-Carbureten erhält, welche die Zusammensetzung des Methyls, Aethyls und Amyls haben. Am Schlusse seiner Arbeit bemerkt Frankland, dass Arsenik, Zinn und Kalium die Zersetzung des Jodwasserstoffäthers leicht bewirken, während Eisen, Blei, Quecksilber und Kupfer nicht auf ihn einwirken, wenigstens innerhalb einer Temperatur von 150—200°.

Nach diesem war es wahrscheinlich, dass man bei der Einwirkung verschiedener Metalle auf die Jodwasserstoffäther in mehreren Fällen zu Resultaten gelangt, welche eine mehr oder weniger nahe Analogie mit denen des Zinks darbieten. Wir unternahmen daher diesen Gegenstand betreffende Untersuchungen und haben für das Zinn folgende Resultate erlangt.

Erhitzt man in einem Oelbade bei einer Temperatur von 160—180° Zinnfeile mit Jodwasserstoffäther in zugeschmolzenen Röhren, so sieht man die Flüssigkeit allmählich sich vermindern und nach 20 — 24 Stunden erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer aus grossen Krystallen gebildeten Masse. Diess feste Product ist ein Gemisch von unveränderter Zinnfeile, gelbem und rothem Jodzinn und einem in farblosen Nadeln krystallisirten Körper, der sich in Wasser, besser in Alkohol löst, wodurch er von andern Substanzen getrennt werden kann. Zieht man die feste Masse mit concentrirtem Alkohol aus, filtrirt die Lösung und überlässt sie der freiwilligen Verdampfung, so scheiden sich lange sehr glänzende Nadeln aus von rübenähulichem Geruch und durch Zersetzung einer geringen Menge der Mischung gelblich gefärbt, besonders dann, wenn das Gefäss mit der Lösung von den Sonnenstrahlen getroffen wurde. Durch Auspressen

zwischen Fliesspapier werden die Krystalle farblos und verlieren ihren Geruch fast vollständig.

So gereinigt schmilzt der Körper bei 38° und erhält dann das Ansehen eines sehr flüssigen Oeles; stärker erhitzt giebt er farblose Dämpfe, die sich an den Wänden des Gefässes in farblosen langen Nadeln absetzen; nur eine sehr geringe Menge des Products zersetzt sich.

Kaltes Wasser löst die Substanz in kleiner Menge; in heissem Wasser schmilzt sie und fällt darin in Form eines farblosen Oeles nieder, welches sich allmählich darin löst. Sie löst sich reichlich in Alkohol, besonders in heissem. Der wasserfreie Aether löst sie noch leichter.

Die Analyse dieses Products gab folgende Resultate:

I.	0,382	Grm. Substanz	gaben	0,086	Wasser,	0,154	Kohlensäure.
II.	0,377	„	„	„	0,406	Jodsilber.	
III.	0,399	„	„	einer zweiten Menge	0,094	Wasser und	0,161
							Kohlensäure.
IV.	0,396	„	„	derselben	„	0,087	Wasser und
							0,160
							Kohlensäure.
V.	0,396	„	„	„	„	0,428	Jodsilber.
VI.	0,405	„	„	einer dritten	„	0,090	Wasser und
							0,166
							Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	IV.
Kohlenstoff	10,98	—	11,02	12,09	—	11,17
Wasserstoff	2,52	—	2,57	2,44	—	2,43
Zinn	—	—	—	—	—	—
Jod	—	58,10	—	—	58,34	—

und stimmen mit der Formel:



welche erfordert:

C ₄	24	11,21
H ₅	5	2,32
Sn	59	27,57
J	126	58,80
	<hr/>	<hr/>
	214	100,00

Die Lösung dieses Körpers verhält sich zu Metalllösungen genau wie die löslichen Jodüre; sie giebt in Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen dieselben Niederschläge wie Jodkalium.

Giesst man tropfenweise salpetersaures Silber in eine Lösung dieser Verbindung, so fällt Jodsilber nieder; die filtrirte Lösung lässt bei dem Verdampfen ein weisses krystallisirtes Produkt absetzen, welches zufolge der Analyse die Formel hat:



Schwefelsaures Silber giebt auf dieselbe Weise ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirtes Salz, von der Formel



Giesst man Ammoniak in die Lösung der genannten Salze, so bildet sich ein weisser, schwerer, amorpher Niederschlag, welcher sich leicht in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure löst, unter Bildung der vorstehenden Salze. In Essigsäure ist er auflöslich und giebt damit eine krystallisirbare Verbindung. Chlorwasserstoffsäure löst ihn gleichfalls und giebt beim Verdampfen ein in weissen Nadeln krystallisirtes Salz von grosser Schönheit.

Der durch Ammoniak entstandene amorphe Niederschlag wird durch die Formel dargestellt:



Die durch Salzsäure erzeugte Verbindung hat daher die Formel



Eine genauere Betrachtung dieser verschiedenen Verbindungen führt zur Annahme einer ternären Gruppe $\text{C}_4\text{H}_5\text{Sn}$, welche sich wie ein wahres Radical analog dem Kakodyl und Stibäthyl verhält und dem wir den Namen Stannäthyl geben. Es giebt demnach

$\text{C}_4\text{H}_5\text{Sn}$ Stannäthyl.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{SnO}$ Stannäthyloxyd.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{SnS}$ Stannäthylsulfür.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{SnCl}$ Stannäthylchlorür.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{SnJ}$ Stannäthyljodür.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{SnO}, \text{NO}_5$, Salpetersaures Stannäthyloxyd.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{SnO}, \text{SO}_3$, Schwefelsaures Stannäthyloxyd.

Jodmethyl giebt unter den nämlichen Umständen analoge Resultate, man erhält eine entsprechende Verbindung,



welche das Radical Stannmethyl enthält, doch gelang der Versuch weniger gut.

Jodamyl zeigt keine bemerkbare Veränderung, selbst nach 10—12 Tagen.

Nimmt man mit Regnault an, dass die einfachen Aether alle aus einem Kohlenwasserstoff C_4H_6 durch Substitution von 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor, Jod, Schwefel für 1 Aeq. Wasserstoff entstehen, indem diese Elemente als integrirendes Molekül in die Verbindung eintreten, welche Ansicht mit dem passiven Verhalten dieser Verbindungen in Gegenwart zur Nachweisung von Chlor, Jod, Schwefel geeigneter Reagentien, vollkommen in Uebereinstimmung steht, und das man sich nicht zu erklären wüsste, wenn sie Verbindungen von Chlor, Jod, Schwefel mit dem Radical Aethyl wären, so muss man die Verbindung C_4H_5Sn als dem Chlorwasserstoffäther entsprechend betrachten, indem Cl ersetzt ist durch Sn. Aber da das Zinn viel ausgeprägtere positive Eigenschaften besitzt, als der Wasserstoff, welchen es in der Verbindung C_4H_6 ersetzt, so begreift man, wie das Stannäthyl C_4H_5Sn sich wie ein wahres Radical zu verhalten vermag.

XXI.

Ueber die Gutta-Percha.

Von

Payen.

(Compt. rend. XXXV, 109.)

Bekanntlich ist das von asiatischen Inseln zu uns kommende Produkt, die Gutta-Percha, in dem absteigenden Saft der *Isanandra Percha (Hooker)*, *Fam. der Sapoteen (Dodecandria Monogynia)* enthalten. Dieser Baum wird sehr gross, bis zu 1 Met. Durchmesser und 20 Met. Höhe. Sein Holz ist weich, faserig und zu Bauholz unbrauchbar; seine Früchte liefern fettes Oel.

Ein gefälltter Baum soll 18 Kilogr. Gutta Percha oder festes Gummi geben. Der in dünnen, übereinander liegenden Schichten getrocknete Saft, bildet unregelmässige, mehr oder weniger dicke Massen, von rothgelber oder graulicher Farbe, wovon seit 1845 jährlich ziemlich beträchtliche Quantitäten in Europa und Amerika eingeführt werden.

Von den Eingeborenen wurde die Gutta-Percha schon seit Jahrhunderten fast ausschliesslich zu Beilstielen angewendet, die in der Kälte eine gewisse Biogsamkeit und sehr grosse Widerstandsfähigkeit besitzen.

Jetzt reinigt man sie zu vielen und nützlichen Zwecken, indem man sie durch eine Art von Zerreibung in kaltem Wasser vertheilt, das zum grossen Theil die organischen Materien und löslichen Salze aufnimmt und die Trennung von Holzüberresten und erdigen Substanzen erleichtert.

Man vollendet die Reinigung in lauwarmem Wasser, trocknet sie dann und ballt das Produkt in eine teigartige Masse zusammen durch Erhitzen bis zu 110° in einem durch Dampf erhitzten Kessel mit doppeltem Boden.

So präparirt wird sie hinreichend weich und adhäsiv, um kneubar zu werden. In Platten oder in Streifen von jeder Dicke geformt, zu Röhren von verschiedenem Durchmesser ausgezogen, in alle Formen gebracht, besitzt sie, nachdem sie langsam erkaltet ist, sehr grosse Festigkeit und Zähigkeit. Aber eine geringe Menge Wasser genügt, um die Adhärenz zwischen seinen Theilchen zu verhindern und die Haltbarkeit der Verbindungsstellen aufzuheben.

Eigenschaften der käuflichen Gutta-Percha. — Die fabrikmässig gereinigte Gutta-Percha ist von rothbrauner Farbe, sie wird durch Reiben schnell elektrisch und ist ein schlechter Leiter für Elektrizität und Wärme.

Bei gewöhnlicher Temperatur, von $0-25^{\circ}$, besitzt sie eine fast eben so grosse Zähigkeit wie dickes Leder, doch eine geringere Biogsamkeit; sie erweicht und wird fast teigartig bei 48° , bleibt aber dabei noch consistent. Ihre Dehnbarkeit ist bei $45-60^{\circ}$ der Art, dass man sie bequem in dünne Platten formen, zu Fäden oder Röhren ausziehen kann; ihre Biogsamkeit, eben so ihre Dehnbarkeit vermindern sich in dem Grade, als die Temperatur abnimmt. Sie besitzt bei keiner Temperatur die elastische Dehnbarkeit des Caoutchouk's. In weichem Zustande lässt sie sich in Formen pressen und nimmt die feinsten Züge und den Glanz der Formen an. Eine Stunde lang einer Temperatur von -10° ausgesetzt vermindert sich ihre Biogsamkeit nur wenig. Sie besitzt in ihren verschiedenen Formen eine eigene Porosität; ein Tropfen ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff hinterlässt beim

freiwilligen Verdampfen auf einer Glasplatte eine weissliche Lamelle, die unter dem Mikroskop beobachtet zahlreiche Cavitäten deutlich wahrnehmen lässt, wovon sie ganz siebartig erscheint. Man kann diese Cavitäten durch einen Tropfen Wasser noch sichtbarer machen; die Flüssigkeit dringt allmählich ein, indem sie die Wände ausdehnt und bald erscheint die ganze Masse undurchsichtig; unter dem Mikroskop zeigen sich die Cavitäten vergrössert.

Man erhält ähnliche Resultate, wenn man dünne Lagen, die durch Verdampfen einer Gutta-Perchalösung in der Wärme erhalten werden, lange im Wasser eingetaucht hält.

Die vorstehenden Beobachtungen führen mich zu der Ansicht, dass diese Substanz vermöge ihrer Porosität, da sie in der grossen Menge kleiner Luftbläschen Luft zurück hält, eine scheinbar geringere Dichtigkeit als Wasser besitze, die man zu 0,979 angenommen hat.

Zieht man die getrocknete Gutta-Percha unter einem starken Drucke aus, zerschneidet die so erhaltenen Riemen in sehr kleine Stücke und wirft sie in Wasser, so sieht man die meisten der Fragmente im Gefäss zu Boden sinken, einige sofort, andere erst nachdem sie eine gewisse Menge Wasser eingesogen haben. Das nämliche Resultat erhält man auch, wenn man sehr dünne auf verschiedene Weise dargestellte Blättchen einen Monat lang in luftfreies Wasser taucht; ihre Poren füllen sich nach und nach mit Flüssigkeit, werden dann schwerer als Wasser und sinken zu Boden. Ueberdiess wird sie um so schwerer, je länger sie namentlich in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt war.

Die poröse Structur der Gutta-Percha verändert sich in ein fasriges Gewebe, wenn man sie auf das Doppelte ihrer Länge ausdehnt; nachdem sie dann wenig dehnbar geworden, erträgt sie, bevor sie reisst, mehr als das Doppelte der zu ihrer ersten Ausdehnung angewendeten Kraft *). Die gewöhnliche Gutta-Percha

*) Ein sehr dünnes Blättchen von 20 Centim. Länge, 3,6 C.M. Breite und 0,03 M.M. Dicke einer gradweisen Ausdehnung unterworfen, indem immer 10 Grm. zugesetzt wurden, dehnte sich bis zu 43 C.M. aus bei 1098 Grm.; die Dehnung nahm um die kleinere Hälfte $43+22=65$ C.M. bei dem fast doppeltem Gewichte von 2098 Grm. zu. — Zerreiſsung erfolgte bei 2128 Grm., nachdem noch eine Ausdehnung um 1 C.M. statt-

widersteht dem kalten Wasser, der Feuchtigkeit, so wie den Einflüssen welche Gährung erregen; aber unter dem Einflusse der Sommerwärme erweicht sie und erleidet eine Art oberflächlicher Schmelzung.

Alkalische Lösungen, selbst kaustische und concentrirte, wirken nicht auf sie ein; Ammoniak, die verschiedenen Salzlösungen, Kohlensäure haltiges Wasser, die verschiedenen Pflanzen- und verdünnten Mineralsäuren sind ohne Einwirkung auf dieselbe; von den Getränken von geringem Alkoholgehalt (Bier, Cider, Wein) wird sie nicht angegriffen; Branntwein löst nur Spuren. Olivenöl scheint sie in der Kälte nicht anzugreifen, löst sie aber in geringem Verhältniss in der Wärme und scheidet sie beim Erkalten wieder aus.

Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasser färbt sie braun und zersetzt sie unter merkbarer Entwicklung von schwefliger Säure.

Concentrirte Salzsäure greift sie bei 20° langsam an, färbt sie mehr und mehr dunkel braun und macht sie endlich brüchig.

Höchst concentrirte Salpetersäure wirkt sehr lebhaft auf sie ein, unter Aufbrausen und Entwicklung reichlicher Dämpfe von Untersalpetersäure; die Masse zertheilt sich, färbt sich rothbraun orange, wird teigig, allmählich fest und bröcklich.

In der Kälte, selbst in der Wärme, löst sich nur ein Theil (0,15—0,22) in wasserfreiem Aether und Alkohol.

Benzol und Terpenthinöl lösen sie in der Kälte zum Theil, fast vollständig aber in der Wärme.

Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen sie in der Kälte; die Lösungen können unter einer gut verschlossenen Glocke, welche die Verdampfung verhindert, filtrirt werden; auf dem Filter bleiben die röthlichbraun gefärbten fremden Materien zurück, während die Lösung klar und fast farblos abläuft. —

Die filtrirte Flüssigkeit in einer Schale an der Luft verdampft, hinterlässt weisse Gutta-Percha in einem mehr oder weniger dicken Blättchen, welches sich in dem Maasse, als die Flüssigkeit verdampft, zusammenzieht.

Die Färbung ausgenommen, welche sie verloren hat, zeigt die Gutta-Percha dann die Eigenschaften der käuflichen Gutta-Percha.

gefunden; es hatte sich um 4,5 C.M. zusammengezogen. Dieser Versuch wurde bei 19° Temp. vorgenommen.

Bei allmählich steigender Temperatur erweicht sie, schmilzt und kann ohne sich merklich zu färben zum Kochen gebracht werden; die durchscheinende Flüssigkeit giebt reichliche, zu einer öligen, fast farblosen Flüssigkeit sich verdichtende Dämpfe. Die letzten destillirten Portionen sind orange-braun gefärbt; zurück bleibt ein kohliges, in dünner Lage an den Gefässwänden haftender Absatz.

Analyse. — Wie angeführt lösen Alkohol und Aether nur einen Theil der Gutta-Percha auf, indem diese Substanz, wie schon in einer frühern Abhandlung angegeben wurde, aus 3 verschiedenen Substanzen besteht, deren Trennung ziemlich schwierig war, obwohl sie sich durch mehrere Eigenschaften sehr bestimmt von einander unterscheiden.

Wenn man die Gutta-Percha in dünnen Blättchen mit der 15—20fachen Menge wasserfreiem Alkohol in der Kälte zusammenbringt und die Temperatur in einem Wasserbade langsam bis zum Siedepunkte (78°) erhöht, die Flüssigkeit nach mehrstündiger Digestion in einem verschlossenen Gefässe kochend heiss in eine verschliessbare Flasche filtrirt, so setzen sich nach 24—36 Stunden an den Wänden des Gefässes und auf dem Niveau der Lösung weisse opalisirende Körner, getrennt oder in Gruppen, ab; ihre Menge nimmt nach etlichen Tagen allmählich zu.

Diese Körner zeigen unter dem Mikroskop die Formen von durch die Wände des Gefässes abgeschnittenen Kügelchen. Ihre Oberfläche ist glatt oder rauh von sehr kleinen durchsichtigen, blättrigen länglichen Krystallen. Einige oberflächliche Risse scheinen anzudeuten, dass diese Kügelchen von einer Art gelblich durchscheinendem, mit einer weissen Hülle bedeckten Kerne gebildet werden.

Ihre krystallinische Structur ist sehr eigenthümlich. Wasserfreier Alkohol löst in der Kälte die gelbe innere Substanz der Kügelchen auf, während die Hüllen, in deren Innern die feste Kugel durch Alkohol ersetzt ist, weisser und weniger durchsichtig werden.

Nachdem die alkoholische Lösung während mehrerer Tage diese Krystalle abgesetzt hat, kann man durch wiederholtes Erhitzen und Erkalten neue Quantitäten derselben erhalten. Man vollendet die Extraction, indem man so lange kochenden Alkohol auf die Gutta-Percha giesst, bis sich nichts mehr löst. —

Die feste Substanz, welche der Einwirkung des Lösungsmittels widerstand, besitzt, einige Abweichungen abgerechnet, die Haupteigenschaften der rohen Gutta-Percha, ich habe sie daher *reine Gutta* oder *Gutta* genannt. Die andern zwei organischen Stoffe sind ein *gelbes Harz* und ein *weisses krystallinisches Harz*, wovon das erstere in kaltem Alkohol viel mehr löslich ist als das andere.

Diese verschiedene Löslichkeit erlaubt die drei Grundstoffe in vollständiger Reinheit darzustellen. Auch kann man die Trennung durch Einwirkung von Aether auf sehr fein zertheilte Gutta-Percha bewirken; dieser löst eine grössere Menge dieser zwei Harze als Alkohol, die man dann weiter mit Alkohol behandelt*).

Die Neigung des weissen Harzes, strahlige Gruppen von Lamellen zu bilden, zeigt sich in einem ziemlich merkwürdigen, leicht zu erzeugenden Umstande: man bringt in eine Röhre dünne aus einem dünnen Blatte brauner gewöhnlicher Gutta-Percha geschnittene Streifen, taucht sie in absoluten Alkohol und überlässt dann die verschlossene Röhre sich selbst.

Nach 20—30 Tagen erscheinen einige weissliche Punkte an verschiedenen Stellen der Streifen, nachher auch an den Wänden der Röhre. Diese allmählich sich vergrössernden Punkte werden von krystallinischen Strahlenbüscheln des weissen Harzes gebildet.

So wird dieser Stoff unmittelbar in der Kälte getrennt, selbst wenn die Lufttemperatur sich allmählich erhöht, wenn man z. B. im Frühjahr oder in den ersten Tagen des Sommers arbeitet.

Das weisse krystallinische Harz, durch Auswaschen mit Alkohol vollständig gereinigt und dann in wasserfreiem Alkohol gelöst, setzt sich beim freiwilligen langsamen Verdampfen an der Luft in strahligen blättrigen Krystallen ab, die bisweilen symmetrisch zu Sternen geordnete Büschel bilden.

Die *reine Gutta* bildet mindestens 75—82 p. C. der im Handel vorkommenden Masse; sie ist weiss, durchscheinend bei 100°, bei welcher Temperatur alle ihre Theile an einander haften, in der Kälte undurchsichtig oder halbdurchsichtig, indem sie dann die Structur annimmt, welche eine Zwischenlagerung von Luft oder eine mit einem von dem ihrigen verschiedenen Brechungs-

*) Durch Einwirkung von Aether auf sehr dünne Blättchen von Gutta-Percha wird mit den zwei Harzen etwas reine Gutta aufgelöst.

vermögen begabte Flüssigkeit bedingt. Diese Structur scheint hier noch deutlicher zu sein, als bei der natürlichen, alle drei Substanzen enthaltenden Masse.

In dünnen Blättern und bei der Temperatur von $10-30^{\circ}$ ist sie weich, zäh, dehnbar, wenig elastisch. Bei 50° wird sie weich, zieht sich zusammen und wird mehr und mehr adhäsiv und durchscheinend, je nachdem die Temperatur zunimmt, indem sie eine Art teigiger Schmelzung erleidet, welche noch deutlicher bei $100-110^{\circ}$ eintritt. Weiter erhitzt, schmilzt sie, kommt zum Sieden und destillirt unter Bildung eines brenzlichen Oels und Kohlenwasserstoffgases.

Die reine Gutta, so wie die zwei andern Körper, wird durch Reiben schnell elektrisch und ist ein schlechter Wärmeleiter; gewöhnlich schwimmt sie auf dem Wasser, sinkt aber unter, sobald sich ihre Poren mit Flüssigkeit gefüllt haben.

In Alkohol und Aether ist sie unlöslich, fast ganz unlöslich in Benzol von 0 Grad, löslich bei 25° und je nachdem sich die Temperatur steigert, mehr und mehr löslich. Die bei 30° gesättigte Lösung verwandelt sich in eine halbdurchscheinende Masse, wenn man sie unter 0 Grad erkaltet; Alkohol fällt sie aus ihrer Lösung in Benzol.

In Terpenthinöl löst sich bei 0 Grad nur wenig Gutta, während sie sich in der Wärme zertheilt und leicht löst.

Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen sie in der Kälte.

Nachdem die in den dünnen Blättchen der weissen Gutta-Percha eingelagerten zwei Harze mit Aether ausgezogen, und die letzten Spuren des Aethers an der Luft verdampft worden waren, hatten die in einem Gefässe verschlossenen Blättchen nach zwei Monaten bei einer Temp. von $20-28^{\circ}$ eine Veränderung erlitten, welche von ihrer Porosität, der Einwirkung der Luft und von dem in ihren Poren zurückgehaltenen Aether abzuhängen schien.

Wie dem auch sei, diese Blättchen hatten neue Eigenschaften angenommen; sie waren spröde, entwickelten einen pikanten sehr deutlichen Geruch; durch überschüssigen wasserfreien Aether wurden sie zum Theil gelöst; der lösliche Theil, durch Verdampfen des Aethers und Trocknen bei 90° erhalten, war leimartig und durchscheinend und wurde beim Erkalten bis auf -10° undurchsichtig und hart.

Der in Aether unlösliche Theil mit Schwefelkohlenstoff zu-

sammengebracht, wurde schnell davon durchdrungen, blähte sich sehr auf, wurde biegsam, durchscheinend, löste sich nur zum Theil und behielt sein vierfach vergrössertes Volumen bei.

Der Schwefelkohlenstoff, welcher in 6 Tagen dreimal erneuert und nach zweitägiger Berührung mit der Substanz verdampft worden war, hinterliess ein weisses und weiches Blättchen.

Der nicht gelöste, aufgeblähte, durchsichtige Theil schien sich selbst nach einer zehntägigen Berührung mit Schwefelkohlenstoff nicht geändert zu haben.

Diese Art von freiwilliger Umwandlung würde vielleicht vollständig werden, wenn man ihr die nöthige Zeit dazu lässt; ein gründliches Studium derselben wird viel Zeit erfordern, sie wird aber zur Auffindung gewisser, bei einigen aus Gutta-Percha gefertigten Artikeln beobachteter Veränderungen führen. Ich habe bereits gefunden, dass dünne in feuchter Luft dem Sonnenlichte ausgesetzte Blättchen nach acht Tagen sich entfärbten, wobei ein grosser Theil ihrer Substanz in Aether löslich wurde.

Concentrirte Schwefelsäure färbt die reine Gutta braun, und zersetzt sie langsam unter Entwicklung von schwefeliger Säure; nach achttägiger Einwirkung wird die Flüssigkeit tief dunkelbraun, trübt sich mit Wasser verdünnt, und lässt Flocken einer braunen Materie fallen.

Höchst concentrirte Salpetersäure greift die reine Gutta unter heftigem Aufbrausen und Entwicklung orangerother Dämpfe von Untersalpetersäure an.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift die zu dünnen Blättchen geformte Gutta allmählich an und färbt sie dunkelbraun; nach acht Tagen wird sie bröcklich. Die Reaction der Salzsäure ist ein unterscheidendes Kennzeichen mehr für diese Substanz.

Weisses krystallinisches Harz. Auf die eben beschriebene Weise dargestellt, erscheint es als eine pulverige undurchsichtige Masse, welche unter dem Mikroskop eben die durchscheinenden blättrigen Krystalle erkennen lässt.

Von 0—100 Grad zeigt es keine merkbare Veränderung; bei 160° beginnt die Schmelzung, bei 175—180° bildet es eine ölarartige und vollkommen durchsichtige Flüssigkeit, von keiner beträchtlichen Färbung; beim Erkalten wird es fest, zieht sich

zusammen und zerreisst, bleibt aber durchsichtig und etwas dichter als Wasser.

In Terpenthinöl ist es sehr löslich, ebenso in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform; bei der freiwilligen Verdampfung der zwei letzten Lösungsmittel krystallisirt es in langen, schmalen und dünnen perlmutterglänzenden Blättchen, die, strahlenförmig um gemeinschaftliche Mittelpunkte vereinigt, getrennte Gruppen bilden.

In absolutem Alkohol löst es sich ziemlich reichlich bei 75°, so dass beim Erkalten zu Gruppen vereinigte Blätter herauskrystallisiren, die nach einigen Tagen sich vergrössern; überlässt man die von der ersten Krystallisation abgegossene Lösung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt der Körper in grössern Blättchen.

Diese Krystalle werden von kaltem oder kochendem Wasser, so wie von den Lösungen kaustischer Alkalien, von Ammoniak und von verschiedenen verdünnten Säuren nicht angegriffen und nur schwer davon benetzt.

Die ersten Hydrate der Schwefelsäure und Salpetersäure wirken kräftig ein unter Erzeugung von Phänomenen, die denen ähnlich sind, welche bei ihrer Einwirkung auf reine Gutta entstehen.

Chlorwasserstoffsäure dagegen greift es nicht an. Mehrere seiner Eigenschaften nähern es dem von Scribe aus dem Ica-Harze dargestellten Brean; es dürfte wohl angemessen sein, diese zwei Produkte einem vergleichenden Studium zu unterwerfen.

Gelbes Harz. Dieses amorphe, citronengelbe, durchscheinende oder leicht orangegelbe Harz ist in Folge seiner Dichte etwas schwerer als Wasser; bei 0 Grad fest, hart und spröde, wird es allmählich biegsam, je nachdem sich die Temperatur erhöht; bei 50° erleidet es eine teigartige Schmelzung, nur bei 100—110° ist es vollkommen flüssig. Weiter erhitzt kann es zum Sieden kommen, erleidet dann aber eine durchgreifende Veränderung, bräunt sich, entwickelt saure Dämpfe und Kohlenwasserstoffe.

Dieses Harz hält etwas Alkohol hartnäckig zurück; man kann es davon trennen durch Erhitzen auf 100° in der Leere bis zum gänzlichen Verschwinden der Blasen.

Es ist in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol, Terpenthinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich; alle diese Flüssigkeiten lassen nach dem Verdampfen amorphes Harz zurück.

Verdünnte Säuren, concentrirte Alkalien und Ammoniak sind ohne Einwirkung.

Die ersten Hydrate der Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es lebhaft an, wobei sich ähnliche Phänomene erzeugen, wie sie bei den zwei übrigen Substanzen beobachtet worden sind*).

Concentrirte Salzsäure wirkt selbst bei 20° nicht ein.

Die wichtigste Eigenschaft dieses Harzes ist sein Vermögen, unter den angegebenen Umständen diese kugligen, von einem andern Harze mit einer Hülle bedeckten Krystalle zu bilden.

S c h l ü s s e .

Man sieht, dass die Gutta-Percha, abgerechnet einige in geringer Menge vorkommende Stoffe**), aus drei deutlich charakterisirten Substanzen besteht. Die in der grössten Menge darin enthaltene mit den Haupteigenschaften der ursprünglichen Masse ausgezeichnete Substanz nenne ich *reine Gutta* oder *Gutta*, die zwei andern sind indifferente Harze.

Die zweite in weissen Krystallen erhaltene Substanz nenne ich *Kristalban* oder *Alban*; die dritte gelbe Substanz, welche bei niedriger Temperatur schmilzt und flüssig wird — *Fluavil*.

Die im Handel vorkommenden Varietäten, welche von mir untersucht wurden, gaben folgende Verhältnisse.

<i>Gutta</i> . . .	75—82.
<i>Alban</i> . . .	16—14.
<i>Fluavil</i> . . .	6—4.

*) Die Reaction der Salpetersäure, welche dem Anschein nach bei allen drei Substanzen ähnlich ist, scheint bei einer jeden verschieden zu sein. Wenn man die behandelte Substanz auswäscht und nachher mit überschüssigem verdünnten Ammoniak übergiesst, so erhält man mit reiner *Gutta* eine citronengelbe Lösung; mit weissem krystallisirten Harz eine gelbe Lösung, in welcher sich die nicht gelöste Substanz roth-orangefarbig absetzt; mit dem gelben Harze eine Lösung von dunkel-orange-rother Farbe.

**) Lösliche und unlösliche Salze, stickstoffhaltige organische Materien, eine Fettsubstanz, ein flüchtiges Oel, ein Farbstoff und Eisenoxyd

In dem zweiten Theile dieser Abhandlung werde ich die Elementar-Zusammensetzung dieser Stoffe anführen und die Hauptanwendungen der Normal-Substanz.

XXII.

Beiträge zur Kenntniss der Hefe.

Von

Dr. *Alexander Müller* in Chemnitz.

I. Hefeconservation.

In den Ländern, welche eine bei Weitem grössere Menge Lagerbier als obergähriges Bier liefern und vorzüglich ungesäuertes Backwerk verbrauchen, hat sich nach den billigen Hefenpreisen des Winters der Mangel an Ferment während der Sommermonate und mehr noch beim Wiederbeginn der Lagerbierbrauerei recht fühlbar gemacht.

Dieser Umstand veranlasste mich zu einigen Versuchen der Conservation, und wenn sie auch nicht den gewünschten Erfolg hatten, so glaube ich dieselbe doch mittheilen zu dürfen, um Andern Versuche in dieser Richtung zu ersparen.

Die leitenden Grundsätze waren folgende;

Die conservirte Hefe sollte sich kaum von der frischen Winterhefe unterscheiden, sie sollte gleich stark gährungserregend wirken und den Producten, zu welchen man sie verwendet, sei es dem Bier oder Backwerk, keinen unangenehmen Geschmack verleihen, noch viel weniger ihren Genuss nachtheilig machen; die Aufbewahrung sollte eine möglichst einfache und billige sein.

Zur Erreichung dieses Zweckes wurden die gewöhnlichen Mittel der Conservation versucht, welche theils Luftabschluss, theils Wasserentziehung bewirken; ferner wurden Stoffe angewendet, welche direct die Gährung verhindern, ohne doch die Hefe zu tödten, und welche nach Erreichung des Zweckes leicht entfernt werden können, wenn sie den Genuss unangenehm oder schädlich machen.

Die Versuchshefe war Unterhefe aus einer berühmten Brauerei entnommen, auf's Beste gewaschen; durch starkes Pressen mög-

lichtst entwässert; als Gefässe dienten Blechbüchsen von circa $1\frac{1}{2}$ Centner Inhalt, welche durch aufgelötheten Deckel verschlossen wurden.

No. 1. enthielt reine Hefe, fest eingestampft; wurde nach dem Verlöthen 3—4 Minuten der Einwirkung des siedenden Wassers ausgesetzt.

No. 2. enthielt Hefe wie oben, nur dass auf den Boden des Gefässes einige Tropfen Aether gegossen, auf die Hefe süßes Dextrin in circa 10 Mm. Höhe gedrückt und darauf wieder Aether geträufelt wurde; eine Erhitzung fand nicht statt.

No. 3. enthielt Hefe, welche mit Amylon gepresst war; nach dem Zusammenreiben mit trockenem Amylon wurde sie ganz mehlig, fühlte sich kaum feucht an; beim Einsetzen erfuhr sie gleiche Behandlung wie No. 2. nur mit Vertauschung des Dextrins gegen Amylon.

No. 4. enthielt reine Hefe, welche mit getrocknetem Dextrin gemischt, sonst wie No. 3. behandelt wurde; beim Dextrinzusatz gewann sie eine teigige Beschaffenheit und zeigte die Anfänge der Gährung.

No. 5. enthielt Hefe, welche mit 2 Loth trockenem Seifenpulver gemengt, eingeschlossen und dann wie No. 1. erhitzt wurde. Durch den Seifenzusatz nahm sie eine teigige Consistenz an.

No. 6. enthielt Hefe, welche sich von No. 5. durch einen Zusatz von 1 Loth Kalkhydrat statt des Seifenpulvers unterschied, sonst gleiche Behandlung und Erweichung erfuhr.

Nachdem die Gefässe 7 Wochen in einem Kellerraum von $5-6^{\circ}$ Temperatur gestanden und dabei den Schlussdeckel mehr oder weniger nach aussen aufgebaucht hatten, zeigte sich der Inhalt bei der Eröffnung, nach Geruch und Geschmack zu urtheilen, in angehender Zersetzung; die Gährung erregende Fähigkeit war um ein Bedeutendes verringert.

Es wurden darauf neue Versuche gemacht:

No. 7. enthielt Hefe, welche gut gepresst und mit 0,1 p. C. Terpenthinöl innig gemengt fest eingedrückt wurde.

No. 8. enthielt Hefe, welcher beim Eindrücken gegen 0,5 p. C. Aether zugesetzt wurde.

No. 9. enthielt Hefe, bei welcher Chloroform die Stelle des Aethers vertrat.

No. 10. enthielt Hefe, welche durch Weingeist stark angefeuchtet war.

Auch bei diesen Proben zeigte sich nach wenigen Tagen durch Ausbauchung der Schlussplatte eine Gasentwicklung; bei bei einigen Büchsen löste sich sogar der Deckel stellenweise und liess Bläschen von unangenehmem Geruche hervortreten, und als nach Verlauf von 2 Monaten die Gefässe geöffnet wurden, zeigte sich der Inhalt sämmtlicher in Fäulniss übergegangen. An Stelle der eingesetzten stärkeartigen Hefe war eine hellgelb bis dunkelbraun gefärbte, theils nach menschlichen Fäces, theils nach faulem Käse riechende Flüssigkeit entstanden, in welcher sich kleine Körner und Krystallfragmente abgesetzt hatten. — Ueber die Natur derselben alsbald ein Näheres.

Von dem Versuch, Hefe mit Zucker einzusetzen, hielt mich, ausser den ungünstigen, in Frankreich gewonnenen Resultaten, besonders die Kostbarkeit des Mittels ab, welches in grosser Menge verbraucht wurde; ich bemühte mich nun, die Hefe durch Austrocknen vor Verderbniss zu schützen.

No. 11. Es wurde Hefe bei 90° im luftleeren Raum getrocknet; obwohl sie durch Pressen möglichst vom Wasser befreit war, wurde sie doch dünnflüssig und hinterblieb endlich als braune durchscheinende hornartige Masse von angenehmem Brodgeruch und schwachem Hefegeschmack, aber ohne Gährung erregende Kraft.

No. 12. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelte sich die Hefe, während 24 Stunden im luftleeren Raume über Schwefelsäure gestellt, in eine harte bräunliche bröckliche Masse, welche der frischen Hefe etwas mehr ähnelte, aber doch bedeutend an Wirksamkeit verloren hatte. Mit Wasser befeuchtet nehmen die Hefekügelchen wohl die frischere Gestalt wieder an, allein sie sind todt; das Absterben scheint einzutreten, wenn die fast trockne Hefe plötzlich wieder erweicht und sich bräunt *).

*) Seit einigen Jahren wird das Geheimniss der Hefenconservation zum Verkauf in den Zeitungen ausgedoten — wie viel davon zu halten ist, geht aus einer Untersuchung verkäuflichen Hefepulvers hervor.

Es war ein hellgraulich braunes Pulver, nach angegangener Hefe riechend und schmeckend, gab an Weingeist etwas Stärkezucker ab, ward durch Jodlösung tiefblau gefärbt (Amylum); lieferte ein saures gelbes Destillat, enthielt nach zwei Analysen mit Natronkalk 1,5 p. C. Stickstoff. Gährung erregende Kraft war kaum zu bemerken.

Für die einzige Möglichkeit, Hefe zu conserviren, halte ich die Aufbewahrung der gut gereinigten und trocknen Hefe bei 0°; bei der allgemeineren Verbreitung überirdischer Eisbehälter würde dieses Mittel ein leicht anwendbares sein. Bis jetzt habe ich hierüber nur unzureichende Erfahrung, indem ich in Ermangelung eines Eiskellers die Versuche nur während kurzer Zeiträume anstellen konnte, und wie befriedigend sie auch waren, so glaube ich doch daraus noch nicht für längere Zeiten ein unfehlbar günstiges Resultat folgern zu dürfen. Der nächste Winter soll mir darüber Aufschluss geben.

II. Hefenconcretionen.

Die oben erwähnten Concretionen, welche sich in der fauligen Hefenflüssigkeit abgesetzt hatten, zeigten, nachdem sie durch Abspülen und Aufschlännen mit Wasser von Hefetheilchen, Pechstückchen und zufälligen Pflanzenresten befreit waren, verschiedene Gestalten und verschiedenes Ansehen. In überwiegender Menge fanden sich kreideweisse Kügelchen; sie waren untermischt mit milchweiss durchscheinenden Kügelchen, ungefähr zum vierten Theil; endlich waren, jedoch in sehr geringer Menge, perlmutterartige Splitter zu erkennen.

1) *Perlmutterartige Splitter.* Auf dem Platinblech nahmen sie erhitzt vorübergehend eine schwarze Farbe an und hinterliessen eine reichliche Menge zusammengesinterter Asche von graulicher Farbe, welche Phosphorsäure und Magnesia enthielt. In Wasser lösten sich die Splitter nicht, ebenso wenig in Aether und Weingeist; mit Kali gekocht entwickelten sie Ammoniak, lösten sich leicht in Salzsäure. Unzureichend für eine quantitative Untersuchung, und nicht vollkommen genug für eine krystallographische Beurtheilung, sind sie dennoch wohl hinlänglich als krystallisirte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde charakterisirt.

2) *Milchweiss durchscheinende Kügelchen.* Auf trockenem und nassem Wege verhielten sie sich ganz wie No. 1; die beim Zerdrücken erhaltenen Splitter hatten, unter dem Mikroskop betrachtet, grosse Aehnlichkeit mit den eben erwähnten Concretionen:

0,3050 Grm. dieser Kügelchen, welche längere Zeit an einem trocknen Ort gestanden hatten, gaben

0,1405 „ Glührückstand — 45,73 p. C.

Die wasserhaltige phosphorsaure Ammoniak-Talkerde $2\text{MgO} + \text{NH}_4\text{O} + \text{PO}_5 + 12 \text{ aq.}$ giebt 45,50 p. C.

Nach längerer Digestion mit Schwefelsäure gab die Lösung des Glührückstandes keinen Niederschlag mit essigsäurem Ammoniak, ebenso wenig mit Oxalsäure, dagegen wurde sie vollständig ausgefällt durch Uebersättigen mit Aetzammoniak. Der pulvrig krystallinische Niederschlag, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen ergab ein Gewicht von 0,138 Grm. pyrophosphorsaurer Talkerde.

3) *Kreideartige Kügelchen.* Auf dem Platinblech erhitzt verflüchtigten sie sich unter Ausstossung dichter, nach verbranntem Horn riechender Dämpfe; zurückblieb wenig Kohle und nach deren Verbrennung eine Spur weisser Asche.

Im Glasrohr erhitzt gaben sie eine brenzliche Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten schön krystallinisch erstarrte; nebenbei entwichen stark ammoniakalische Gase, welche einen intensiven Geruch nach menschlichen Fäces verbreiteten.

In Wasser lösten sich selbst beim Kochen nur Spuren; fast weniger noch in Aether und Weingeist.

In Salzsäure lösen sie sich mit blass violetter Farbe wie Proteinsubstanzen; die abgedampfte Lösung überzieht das Uhrglas mit einer reichen Krystallisation, ähnlich gefrorenen Fenstern.

In Natronlauge lösen sie sich fast vollständig unter kaum merklicher Ammoniakentwicklung; durch Essigsäure entsteht eine starke Fällung von mikroskopischen sternförmig gruppirten Nadeln, welche aus heisser Salzsäure in linienlangen plattgedrückten Prismen, vollkommen durchsichtig und farblos, krystallisiren.

In Salpetersäure backt das Pulver anfänglich harzartig zusammen und giebt sodann unter schwacher Entwicklung von Stickoxyd eine orangene, später grüne, endlich bräunliche Lösung, welche abgedampft kleine Nadelchen ausscheidet. Die mit chloressigsaurem Kali vollständig oxydirte Flüssigkeit enthält eine Spur Phosphorsäure, keine Schwefelsäure.

Mit Millon's Reagens gaben die Kügelchen eine intensiv rothe Lösung, die allmählich gelb wird.

Quantitative Bestimmungen. Wassergehalt. Im Luftbad bei 100° erhitzt gaben die Kügelchen keinen constanten Gewichtsverlust; je nachdem sie vorher längere oder kürzere Zeit in einem trocknen Raum gestanden hatten, verloren sie 2,17 p. C.

—3,18 p. C. Wasser — Erhitzung auf 120° war ohne weiteren Einfluss. Sehr hygroskopisch erwies sich das Pulver, indem es nach kurzem Verweilen an der Luft 7,05 p. C. Wasser anzog.

Fettbestimmung.

1,4625 Grm. des getrockneten Pulvers wurde mit Aether und Weingeist gekocht, auf einem gewogenen Filtrum entsprechend ausgewaschen und bei 100° wieder getrocknet; sie wogen

1,4300 Grm. und hatten somit verloren

0,0325 „ — 2,22 . . . p. C.

Die abgedampfte Lösung gab Fettaugen, welche beim Erkalten farblos erstarrten, aromatisch rochen, mit Natronlauge sich leicht verseiften und aus der Lösung durch Säuren leicht wieder schmelzartig konnten ausgeschieden werden.

Aschenbestimmung.

0,513 Grm. der getrockneten Kügelchen gaben

0,010 „ reinweisse Asche = 1,949 p. C.

Da 0,513 Grm. gleich 0,501699 . . . Grm. entfetteter Substanz sind, so enthält diese 1,993 p. C. Asche.

Der Glührückstand löst sich leicht in Salzsäure, enthält eine Spur Eisen, keinen Kalk, keine Schwefelsäure, sondern ist pyrophosphorsaure Talkerde, entstanden aus eingemengter phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

Stickstoffbestimmung.

a) 0,287 Grm. der getrockneten Kügelchen gaben

0,3510 „ Chlorplatin-Chlorammonium = 7,671 p. C. Stickstoff.

b) 0,2165 Grm. der mit Aether und Weingeist behandelten Substanz

0,2690 „ Chlorplatin-Chlorammonium = 7,7935 p. C. Stickstoff.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

a) 0,2317 Grm. ursprünglicher Substanz gaben

0,1371 „ Wasser = 0,01523 Grm. Wasserstoff = 6,57 p. C.

0,4981 „ Kohlensäure = 0,135845 Grm. Kohlenstoff = 58,61 p. C.

- b) 0,2791 Grm. der entfetteten Substanz gaben
 0,1620 „ Wasser = 0,018 Grm. Wasserstoff =
 6,449 p. C.
 0,5973 „ Kohlensäure = 0,1628999 Grm. Kohlenstoff
 = 58,36 p. C.

Wenn es erlaubt ist, dem hier beobachteten Fett die Formel des Margarins unterzulegen (der Fehler wird sehr unbedeutend sein), und die daraus folgenden Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff von den Resultaten a abzuziehen, so giebt die *aschenfreie* und *fettfreie* Concretion

nach a) 59,38 p. C. Kohlenstoff;	nach b) 59,54 p. C. Kohlenstoff
6,57 „ Wasserstoff	6,58 „ Wasserstoff
8,00 „ Stickstoff	7,95 „ Stickstoff

im Mittel:

59,46 p. C. Kohlenstoff
6,575 „ Wasserstoff
7,975 „ Stickstoff
25,99 „ Sauerstoff
<hr/> 100,000 p. C.

Nach alle diesem, Zahlen und Verhalten, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die fraglichen Concretionen fast reines Tyrosin sind. Zwar stimmen die Procente nicht genau mit denen nach der Formel $C_{18}H_{11}NO_6$ berechneten überein, doch spricht eben diess für die Richtigkeit der Behauptung; der Ueberschuss des Stickstoffs rührt von der beigemengten phosphorsauren Ammoniak-Talkerde her, welche sich hier wie bei dem Graham'schen Versuch dürfte verhalten haben (Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. II., pg. 241); aus gleicher Quelle stammt das Mehr im Wasserstoffgehalt, wie auch aus dem Umstand, dass in einem feuchten Laboratorium die Schwierigkeiten, das Kupferoxyd vor Wassergasabsorption zu schützen, fast unüberwindlich sind.

Die Frage, ob die abgehandelten Concretionen nur ein zufälliges Produkt jener Conservationsversuche, vielleicht bedingt durch die Beimischungen, gewesen sind, oder ob sie ein constantes Fäulnisprodukt der Hefe bilden, glaube ich durch zwei im Verlauf des Sommers angestellte Versuche auf das Befriedigendste beantwortet.

1) *Oberhefe*, gut gewaschen und möglichst trocken (durch Abtropfenlassen), wurde in einer geräumigen Flasche gut verschlossen und kühl gestellt; sie zerfloss allmählich unter Gas-

entwicklung und nach Verlauf von 3 Monaten hatten sich eine Menge der Tyrosinkügelchen in der sauren Flüssigkeit abgesetzt — von den Concretionen der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde war keine Spur vorhanden.

2) *Unterhefe*, gut gewaschen und abtropfen gelassen, ging, im offenen Gefäss der Sommerwärme ausgesetzt, alsbald in stinkende Fäulniss über; als sie nach 8 Tagen gleichfalls auf Flaschen gefüllt wurde, blieb sie eine braune, dicke, flüssige, höchst übelriechende Masse, welche nach drei Monaten mit Wasser verdünnt nur äusserst wenig eines kreideartigen Pulvers von Tyrosin absetzte; die filtrirte alkalische Flüssigkeit dagegen gab eine reichliche Krystallisation von Tyrosin. — Leucin konnte ich noch nicht bemerken.

Ich behalte mir vor, die bis jezt jedenfalls einfachste Methode der Tyrosingewinnung aus Hefe in Bälde ausführlicher zu besprechen und einige Versuche über die Constitution des durch Liebig, Warren de la Rue, Bopp, Hinterberger, Strecker, Piria so interessant gewordenen Körpers anzureihen.

XXIII.

Ueber die Gerbsäuren und Glucosamide.

Von

Aug. Laurent.

(*Compt. rend. XXXV, 161.*)

Es giebt in der ganzen Chemie keine weniger genau gekannten, mehr verwickelte Verbindungen, als die, welche man mit dem Namen der Gerbsäuren bezeichnet, so wie die meisten derer, welche sich in Zucker und in andere zusammengesetzte Körper umwandeln.

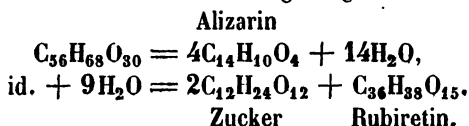
Bekanntlich haben die Arbeiten von Liebig und Wöhler über das Amygdalin und von Piria über das Salicin, Populin, Helicin etc. die Umwandlung dieser verschiedenen Substanzen in Zucker und in Benzoesäure und Cyanwasserstoffsäure, in Saligenin, Salicylwasserstoff etc. vollkommen erklärt. Ebenso hat

Strecker gefunden, dass sich die Eichengerbsäure in Zucker und Gallussäure zerlegt.

Es bleibt nur noch übrig, die Reactionen kennen zu lernen, welche eintreten, wenn sich Rhodeoretin, Rubian, Ruberythrin-säure und die Gerbsäure der China nova in Zucker umwandeln, und welche Beziehungen die verschiedenen Gerbsäuren unter einander und mit den vorstehenden Substanzen haben.

Nimmt man die für diese verschiedenen Körper aufgestellten Formeln an, so lassen sich die Reactionen nicht erklären, und die Gleichungen, welche man in etlichen Fällen gegeben hat, sind von der Art, dass es mir unmöglich ist, sie mit dem Versuche für übereinstimmend zu halten.

Die Umwandlung des Rubians in Zucker, Alizarin und Rubiretin hat man durch die Gleichung ausgedrückt:



Ich muss alle diese Formeln verwerfen, weil sie nicht mit dem Gesetz der paaren Zahlen übereinstimmen.

Um die Zusammensetzung der Gerbsäuren und deren Zersetzungsproducte aufzuklären, gehe ich von der Hypothese aus, dass alle Gerbsäuren eine analoge Zusammensetzung haben, ihre Zersetzungsproducte der Gallussäure ähnlich sind und dass die Gleichungen, welche ihre Reactionen ausdrücken, einem und demselben Typus angehören $A + 4B - 6a$.

Da die Gallussäure 5 At. Sauerstoff enthält, so nehme ich an, dass die ähnlichen Säuren ebensoviel und folglich alle Gerbsäuren 26 At. Sauerstoff enthalten.

Von dieser Hypothese ausgehend, schlage ich folgende Formeln vor:

	Angenommen:	Ich setze dafür:
Aspertansäure	$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_{37}$	$\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{O}_{26}$
Rubichlorsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9$	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$
Gewöhnliche Gerbsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_{12}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_{26}^*)$
Gallussäure	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$

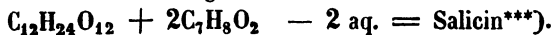
*) Von Strecker aufgestellte Formel.

Katechugerbsäure, geschmolzen	$C_{14}H_{14}O_7$	$C_{48}H_{52}O_{26}$
„ krystallisirt	$C_{14}H_{18}O_9$	$C_{48}H_{52}O_{26} + 4Aq.$
Katechusäure	$C_7 H_8 O_4$	$C_9 H_{10} O_5$
Gerbstoff der china nova	$\left\{ \begin{array}{l} C_{14}H_{16}O_7 \\ C_{16}H_{18}O_5 \end{array} \right\}$	$C_{52}H_{60}O_{26}$
Kaffeegerbsäure	$C_{14}H_{16}O_7$	$C_{10}H_{12}O_5$
Chinaroth	$C_{12}H_{12}O_5$	$C_{10}H_{10}O_4$
Moringerberbsäure	$C_{18}H_{16}O_{10}$	$C_{44}H_{44}O_{26}$
Unbekannte Säure	„	$C_3 H_3 O_5$
Pararhodeoretin	$C_{42}H_{68}O_{18}$	$C_{34}H_{52}O_{14}$
Rhodeoretinol	$C_{30}H_{46}O_8$	$C_{11}H_{16}O_2 + aq.$
Ruberythrinsäure	$\left\{ \begin{array}{l} C_{72}H_{80}O_{40} \\ C_{56}H_{62}O_{31} \end{array} \right\}$	$C_{22}H_{24}O_{12}$
Alizarin	$\left\{ \begin{array}{l} C_{60}H_{36}O_{19} \\ C_{14}H_{10}O_4 \\ C_{30}H_{20}O_9 \end{array} \right\}$	$C_{10}H_6 O_3 *$
Rubian	$C_{56}H_{58}O_{30}$	$C_{32}H_{38}O_{18}$
Rubiretin	$C_{14}H_{12}O_4$	$C_{10}H_8 O_3$
Phlorizin	$C_{42}H_{50}O_{20}$	$C_{42}H_{48}O_{20} **)$
Phlorethin	$C_{30}H_{30}O_{10}$	$C_{30}H_{28}O_{10}$

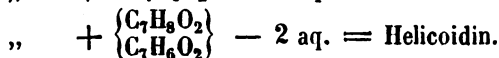
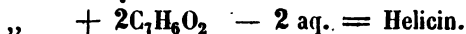
Mit Ausnahme einer einzigen Formel (geschmolz. Katechugerbsäure) stimmen alle von mir aufgestellten Formeln eben so gut und sogar besser mit der Erfahrung, als die bisher angenommenen.

Die folgende Tabelle enthält alle Glucosamide und lässt die Beziehungen, welche unter ihnen stattfinden, erkennen.

Saligenin.



Glucose. Salicylwasserstoff.

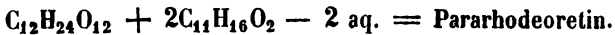


*) Gerhardts und ich haben alle Formeln, welche man für Alizarinsäure, Alizarin aufgestellt hat, verworfen. Wir haben die wahre Zusammensetzung des ersteren dieser Körper erkannt und die zweite ist von Strecker aufgestellt.

***) Formel von Strecker.

***) Formel von Gerhardts.

Rhodeoretinol.



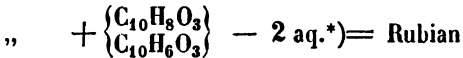
Phlorethin.



Rubiretin.

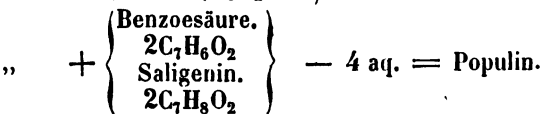
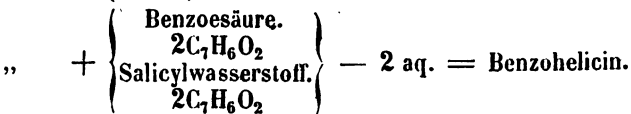
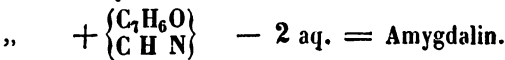


Alizarin.

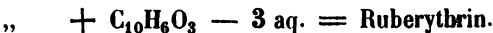


} Krapp

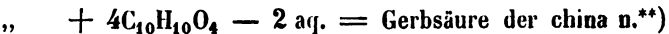
Benzoylwasserstoff.



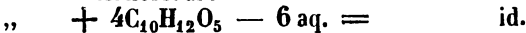
Alizarin.



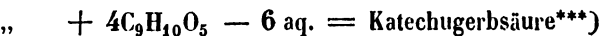
Chinaroth.



Kaffeensäure.



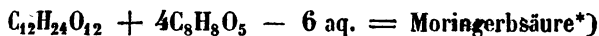
Katechusäure.



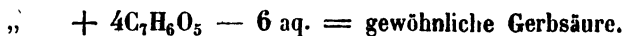
**) Ausser Rubiretin und Alizarin würde Rubian noch geben Rubianin und Verantin; aber die Zusammensetzung dieser unterscheidet sich kaum von der des Rubiretins und Alizarins; ein wenig Wasser macht den ganzen Unterschied aus. Es sind vielleicht unreine Körper.

**) Dieser Gerbstoff giebt Chinaroth und Zucker. Da aber Kaffeegerbsäure sich vom Chinaroth nur durch 1 At. aq. unterscheidet, so müsste man untersuchen, ob es sich durch Einfluss von Basen in Kaffeensäure umwandeln kann.

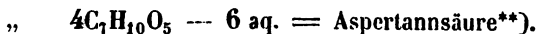
***) Man hat die Bildung von Zucker in dieser Reaction nicht beobachtet. Man weiss bloss, dass die Katechugerbsäure, der Luft ausgesetzt, Katechusäure giebt; aber da sie die nämlichen rothen, braunen



Gallussäure.



Rubichlorsäure.



Man sieht, dass die Kaffeesäure, die Katechusäure und Gallussäure homolog sind, eben so Rhodeoretinol und Saligenin.

Das Chinaroth ist wahrscheinlich den andern rothen Substanzen, welche Gallussäure, Moringersäure etc. geben, ähnlich.

XXIV.

Ueber die Einwirkung des ätherischen Senföls auf die organischen Basen.

Von

N. Zinin.

(*Bullet. de St. Petersbourg.*)

In allen künstlich dargestellten flüchtigen organischen Basen hat sich, was das chemische Verhalten zu verschiedenen Körpern anbetrifft, eine überraschende Analogie mit dem Ammoniak herausgestellt; — sie bilden nämlich Verbindungen, welche den Amiden und dem Harnstoffe entsprechen. Nicht ohne Interesse schien es mir, das Verhalten der organischen Basen, im Allgemeinen, zu dem ätherischen Senföl zu untersuchen, da bekanntlich Ammoniak mit demselben eine basische Verbindung einzugehen vermag. Bei diesen Vrsuchen hat sich ergeben, dass die vorerwähnte Analogie der flüchtigen künst-

und schwarzen Stoffe, wie der gewöhnliche Gerbstoff giebt, ist es daher wahrscheinlich, dass sie auch Zucker enthält.

*) Ihre Zersetzung in der Hitze und durch Salpetersäure und Schwefelsäure, in Phensäure und Oxyphensäure, erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass diese Gerbsäure eine Säure $C_8H_8O_5$, der Gallussäure homolog, enthält.

**) Die Umwandlung wurde noch nicht beobachtet; aber man erhält aus derselben Lösung Aspertannsäure, Rubichlorsäure und Zucker.

lichen Basen mit Ammoniak fortbesteht, mit dem Unterschiede jedoch, dass die entstehenden Verbindungen entweder niemals oder sehr selten basischer Natur zu sein scheinen; wenigstens sind sie neutral von den meisten Basen, welche ich bis jetzt der Einwirkung des ätherischen Senföls unterworfen habe. Im Nachstehenden gebe ich die vorläufige Beschreibung der Verbindungen mit Naphtalidin und Anilin.

Hat man zu einer weingeistigen Auflösung des Naphtalidin Senföl gegossen, so beobachtet man nach einiger Zeit auf der Oberfläche und dem Boden des Gemisches die Bildung weisser, kleiner, flachnadeliger, strahlförmig zu Halbkugeln vereinigter Krystalle, die bald eine starke Kruste in der Flüssigkeit erzeugen.

Nimmt man ungefähr 8 Theile 90 p. C. Weingeist auf einen Theil Naphtalidin, so ist in dieser Kruste der grösste Theil der Verbindung ausgeschieden. Aus 43 Th. Naphtalidin und 30 Th. Senföl hatten sich bei der ersten Krystallisation 51 Th., beim Einkochen der rückständigen Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volumens, noch 18 Th. der Verbindung auskrystallisirt. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löst sich in geringer Menge in kaltem, in grösserer Menge aber in kochendem, starken Weingeiste auf; in Aether ist sie schwer löslich; beim Erhitzen auf 130° C. schmilzt sie zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer weissen, körnig-krystallinischen Masse geseht. Bei vorsichtiger Destillation geht ein grosser Theil des Körpers, ohne merkliche Zersetzung, in Form einer ölartigen, farblosen, oder leicht gelblichen Flüssigkeit über, die beim Abkühlen nur nach langem Stehen, in Folge der Bildung von körnigen Krystallen, erstarrt. Behandlung mit Bleioxydhydrat entzieht diesem Körper seinen Schwefel. Das dabei erhaltene neue Product löst sich leicht in Weingeist auf; aus der heissen, spirituösen Auflösung krystallisirt feinkörnig ein weisser, seidenglänzender Körper, aus der rückständigen Lösung schlägt Wasser eine geringe Quantität einer weichen, salbenartigen, mit den körnigen Krystallen noch vermischten Substanz aus, welche jedoch in Weingeist bedeutend löslicher ist, als die körnigen Krystalle.

Die Elementaranalysen der Verbindung des Naphtalidin-Senföls gaben folgende Zahlen:

- 1) 69,72 p. C. C.; 6,00 p. C. H.;
- 2) 69,60 p. C. C.; 5,90 p. C. H.;

3) 12,98 p. C. S.;

4) 13,02 p. C. S.;

welche der Formel $C_{28}H_{14}N_3S_2 = C_{20}H_9N + C_8H_5NS_2$ entsprechen. Die Verbindung scheint mit Säuren sich nicht zu vereinigen: aus weingeistigen salz- oder schwefelsäurehaltigen Lösungen krystallisirt sie ohne Veränderung; in wässriger, concentrirter Salzsäure löst sie sich sogar in der Hitze nicht mehr als in reinem Wasser auf. In Salpetersäure (1,36 spec. Gew.) löst sie sich bei behutsamem Erhitzen farblos auf, bald aber fängt die Reaction unter heftiger Entwicklung rother Dämpfe an, wobei die Flüssigkeit gelb wird und beim Zugießen von Wasser scheidet sich aus derselben ein harziger, gelber Körper aus. Kocht man aber die saure Auflösung bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe, so giebt sie auf Zusatz von Wasser ein orangegelbes Pulver, welches sich in Weingeist und Salpetersäure leicht, in kochendem Wasser schwerer löst, beim Erhitzen auf Platinblech zu einer bräunlichrothen Flüssigkeit schmilzt, mit Verpuffung verbrennt und viel Kohle hinterlässt.

Giesst man zu einer Lösung von 1 Th. Anilin in ungefähr 4 Th. 90 p. C. Weingeist eine dem Anilin beinahe äquivalente Quantität ätherischen Senföls, so beginnt bald die Verbindung; die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend, der Geruch des Oels wird kaum bemerkbar und es bildet sich während der Abkühlung eine Masse von feinen, blättrigen Krystallen. Nimmt man aber eine weniger concentrirte Lösung von Anilin, so werden die Krystalle, welche vier- und sechsseitige Tafeln sind, bis 4 Millim. lang und $\frac{1}{2}$ Millim. dick. Diese sind vollkommen geschmack-, geruch- und farblos, durchsichtig, in Wasser unlöslich, leicht löslich sogar in kaltem Weingeist und in Aether; sie schmelzen bei 95° C. zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Erhöht man aber die Temperatur bis zum Kochen der Flüssigkeit, so entwickelt sich ein dem Lauche auffallend ähnlicher Geruch und die Flüssigkeit bleibt darauf beim Abkühlen lange zähe ohne zu erstarren; bei der Destillation derselben bekommt man eine ölige Flüssigkeit von demselben knoblauchartigen Geruch, welche aber auf keine Weise zum Erstarren zu bringen ist. Durch Einwirkung des Bleioxydhydrats wird der Verbindung des Anilins mit Senföl ihr Schwefel entzogen; es entsteht dabei eine

in Weingeist sehr leicht lösliche Verbindung, so dass die spirituöse von dem Schwefelblei abgessene Flüssigkeit erst auf Zusatz von Wasser — bis eine bemerkbare Trübung sogar beim Kochen bleibt — beim Abkühlen, lange, seidenglänzende, nadel-förmige Krystalle giebt, die auch in kochendem Wasser sich ein wenig lösen und beim Abkühlen desselben ausgeschieden werden. Wasser schlägt aus der von den nadel-förmigen Krystallen abgessenen Flüssigkeit eine kleine Quantität eines harzigen, zähen, in Weingeist leicht löslichen, nicht krystallisirbaren und in Wasser fast unlöslichen Körpers nieder.

Die Elementaranalysen des Anilin-Senföls ergaben folgende Zahlen:

- 1) 62,80 p. C. C.; 6,50 p. C. H.;
- 2) 62,83 p. C. C.; 6,42 p. C. H.;
- 3) 16,02 p. C. S.;
- 4) 16,30 p. C. S.;

welche der Formel $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_{12}H_4O + C_8H_5NS_2$ entsprechen. Dieser Körper scheint sich mit Säuren auch nicht zu verbinden, löst sich jedoch in concentrirter wässriger Salzsäure leicht beim Erhitzen auf; von Wasser aber wird er aus dieser Lösung unverändert abgeschieden. Aus spirituösen, salz- oder schwefelsäurehaltigen Lösungen krystallisirt er ebenfalls unverändert. Von kalter Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wird er nicht angegriffen; beim vorsichtigen Erhitzen löst er sich darin auf, wobei aber nach kurzer Zeit eine heftige Einwirkung unter Entwicklung von rothen Dämpfen erfolgt; die Flüssigkeit wird gelb und giebt beim Vermischen mit Wasser einen gelben harzigen Niederschlag.

In einer Reihe von Aufsätzen hoffe ich die Eigenschaften, Zusammensetzungen und die bemerkenswerthen Zersetzungsproducte der Verbindungen des Senföls mit verschiedenen Classen organischer Basen mittheilen zu können; hier bemerke ich nur, dass mit Harnstoffen und mit natürlichen nicht flüchtigen organischen Alkaloiden, wie Chinin, Cinchonin, Morphin und Narkotin, bis jetzt keine Verbindungen mit dem Senföl durch Zusammengiessen alkoholischer Lösungen und Erwärmen, zu Stande gebracht wurden; Schwefelkohlenstoff scheint ebenfalls auf diese Basen nicht einwirken zu wollen.

Schliesslich sei es mir vergönnt, noch einige auf meine früheren Arbeiten Bezug habende Worte hinzuzufügen.

Azobenzid verwandelt sich leicht in Benzidin, wenn man seine weingeistige Lösung mit schwefliger Säure behandelt; es schlägt sich dabei sogleich das fast unlösliche schwefelsaure Salz der Base nieder.

Das Azoxybenzid verwandelt sich leicht in Benzidin bei der Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit reducirenden Mitteln.

Es ist mir gelungen, das Seminaphtalidin vollständig farblos darzustellen, und zwar durch wiederholte abwechselnde Krystallisation aus Weingeist und Wasser. Die langen nadelförmigen Krystalle sind sehr glänzend, wenn sie aus Weingeist ausscheiden. Das schwefelsaure Salz dieser Base ist schwer löslicher in Wasser, als die Base selbst; es krystallisirt in kleinen schuppigen Krystallen von weisser Farbe. Bei der Analyse gab es 38,20 p. C. Schwefelsäure; die Formel



verlangt 38,28 p. C. Die kupferrothe Färbung der Base rührte von einer geringen Beimischung eines andern bräunlich-rothen Körpers her, der in Weingeist viel leichter löslich ist als das Seminaphtalidin. Aus wässriger Lösung krystallisirt dieser färbende Stoff in ganz feinen matten Nadeln, welche beim Erhitzen in einem Glasröhrchen erst zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, und dann unter theilweiser Zersetzung destilliren, aber nicht verpuffen.

XXV.

Ueber die sauerstoffhaltigen Radicale.

Von

L. Chiozza.

(Compt. rend. XXXV, 225.)

Die Untersuchungen, welche Gerhardt (D. J. 56. 321.) über die einbasischen wasserfreien Säuren veröffentlicht hat, haben ausser Zweifel gesetzt, dass diese Säuren zweimal die sauerstoffhaltige Gruppe enthalten, welche in der gewöhnlichen Säure präexistirt.

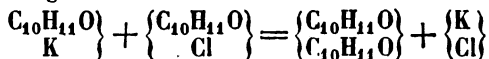
Die Methode, mit Hülfe welcher die wasserfreie Brenzoesäure, Cuminsäure etc. erhalten worden sind, erlaubte die Annahme, dass man die Radicale selbst darstellen könne, wenn man die Chlorüre der sauerstoffhaltigen Gruppen auf die metallischen Verbindungen der Aldehyde einwirken liesse. Die folgenden Versuche bestätigen die von Gerhardt aufgestellte Ansicht vollkommen.

Meine ersten Versuche stellte ich mit Cuminol-Kali an $C_{10}H_{11}KO$, welche Verbindung ich mir mit der grössten Leichtigkeit verschaffen konnte; man erhält sie durch Erhitzen von Cuminol mit Kalium in einem kleinen bedeckten Platintiegel. Das Produkt reinigt man durch Pressen zwischen Fliesspapier und indem man es einige Zeit in die Leere über concentrirte Schwefelsäure bringt, die das freie Cuminol leicht absorbirt.

Bringt man die so gereinigte Substanz mit einer äquivalenten Menge Chlor-Cumyl zusammen, so wird sie sofort flüssig und giebt eine homogene Mischung, die bei geringer Erhöhung der Temperatur teigartig wird, indem sich Chlorkalium abscheidet.

Die Masse wurde zuerst mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelt, und endlich mit Aether geschüttelt. Die ätherische alles Cumyl in Lösung enthaltende Flüssigkeit schied sich sehr schnell auf der Oberfläche ab, sie wurde mit einer Pipette abgehoben und der Aether durch Erwärmen verdampft. Um das Produkt von dem darin enthaltenen Wasser vollständig zu befreien, muss man es bis zum anfangenden Verdampfen erhitzen.

Die Reaction zwischen Cuminol-Kali und Chlor-Cumyl lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Das Cumyl bildet ein dickes Oel, schwerer als Wasser. In der Kälte besitzt es nur einen schwachen Geruch; bei geringem Erhitzen jedoch verbreitet es einen angenehmen dem des Geraniums ähnlichen Geruch. Diesen letzten Charakter theilt dasselbe mit dem ihm homologen Körper, dem von Ettling und Stenhouse bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kupferoxyds erhaltenen Benzoyl $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\}$.

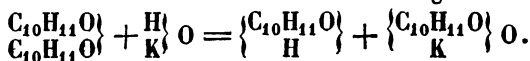
Das Cumyl entzündet sich schwer und brennt mit russender Flamme. Setzt man es einer durch Kochsalz und Eis hervorgebrachten Kälte aus, so verliert es seine Flüssigkeit gänzlich, so dass man das Gefäss umkehren kann. In diesem Zustande ist es vollkommen durchsichtig und zeigt keine Andeutung von Krystallisation; bei gewöhnlicher Temperatur wird es wieder flüssig. —

Es ist in kochendem Alkohol ziemlich löslich, während in kaltem nur wenig gelöst wird.

Bei einer Temperatur von mehr als 300° kommt es ins Sieden und indem es sich in Cuminsäure und andere sauerstoffärmere Produkte zersetzt, bleibt zugleich ein kohligter Rückstand in der Retorte.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit den durch die Theorie verlangten übereinstimmen. Seine Formel ist $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$.

Wenn man Cumyl mit einer kleinen Menge Kalihydrat gelind erhitzt, verwandelt es sich in cuminsaures Salz, indem es zugleich den charakteristischen starken Geruch des Cuminols verbreitet. Diese Reaction erklärt sich durch die Gleichung:



Ich habe einige Versuche zur Darstellung von Cumyl-Benzoyl $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\}$ und Cumyl-Acetyl $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\}$ gemacht; allein es war mir bis jetzt unmöglich, diese zwei Substanzen so rein zu erhalten, dass sie zur Analyse geeignet wären.

Durch Einwirkung von Chlor-Benzoyl auf Cuminol-Kali er-

hält man ein unkrystallisirbares, dem Cumyl ähnliches Oel, das sich in diese letztere Substanz vollständig umwandelt, wenn man sie mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali erhitzt. Das Wasser scheint übrigens allein diese Metamorphose hervorzubringen, welche von keiner Gasentwicklung begleitet ist.

Ich werde das, was bei dieser Reaction geschieht, weiter studiren; bei einer vorläufigen Prüfung erkannte ich, dass die alkalische Lösung dem Cumyl-Benzoyl eine Substanz entzieht, deren Krystallform sich von der der Benzoesäure unterscheidet, und die unter dem Mikroskop in der Gestalt undurchsichtiger Dendriten von glänzendweisser Farbe erscheint.

Das Cumyl habe ich endlich auch erhalten, durch Behandlung des Cuminol-Kalis mit Chlor-Acetyl (C_2H_3, Cl) und Wiederaufnehmen des Produkts in Lösung von kohlen-saurem Kali.

Durch weitere Versuche hoffe ich zur Isolirung des Acetyls und anderer sauerstoffhaltigen Radikale zu gelangen, deren Existenz mir von Wichtigkeit scheint.

XXVI.

Zur qualitativen Bestimmung von Ammoniak.

Von

P. Einbrodt.

Kleine Mengen von Ammoniaksalzen werden bei der qualitativen Analyse leicht übersehen.

Man kann sich zum Auffinden kleiner Mengen von Ammoniak der in II. Rose's „Ausführlichem Handbuche“, Th. 1, p. 24, angedeuteten Methode bedienen: man kocht mit Aetzkali und leitet die Dämpfe in eine Lösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. Allein der Versuch ist zeitraubend; es muss dazu erst ein eigener kleiner Apparat vorbereitet werden, und im Falle eine Flüssigkeit untersucht wird, so bleibt immer ein Zweifel, ob nicht Kali mit den Dämpfen fortgerissen wurde, und die braune Fällung bewirkte. Entwickeln sich die Ammoniakdämpfe in etwas bedeutender Menge, so kann leicht die Quecksilberlösung in die Röhre gesogen werden, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält.

An der gewöhnlichen Prüfung auf kleine Quanta von Ammoniaksalzen, durch Beobachten, ob sich nach Zusatz von Aetzkali zu der untersuchten Flüssigkeit um einen darüber gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten, Glasstab weisse Nebel bilden, ist nichts auszusetzen. Aber ein Jeder, der Unterricht in der Analyse ertheilt hat, wird mir zugeben, dass dieses Verfahren für Anfänger nicht sicher und nicht empfindlich genug ist. Soll es entscheidend sein, so ist bei dem Versuch peinliche Vorsicht, und oft die gespannteste Aufmerksamkeit nöthig. Haben sie zu schwache Salzsäure genommen, oder einen Tropfen Salzsäure in die Flüssigkeit fallen lassen, so übersehen Anfänger leicht selbst bedeutende Mengen von Ammoniaksalzen. Noch öfter finden sie Ammoniak, wo keines vorhanden. Sie lassen sich verleiten, die mit Kali versetzte Flüssigkeit zu erhitzen, und sehen dann Wasserdämpfe für Salmiak an. Oder sie schliessen auf Salmiakbildung aus dem schwachen Rauchen einer zu concentrirten Salzsäure, nachdem sie versäumt, dieselbe für sich zu prüfen.

Um dieser Unsicherheit abzuhelpen, lasse ich bei der qualitativen Untersuchung auf Ammoniak, in welcher Menge es auch vorhanden sein möge, folgende sehr einfache Methode anwenden. Mein Verfahren gründet sich 1) darauf, dass Ammoniak eine schwächere Base ist, als Kali; 2) auf die bekannte Verschiedenheit im Verhalten der fixen Alkalien und des Ammoniaks gegen Einfach-Chlorquecksilber. Man operirt auf folgende Weise:

Ist die Lösung, in welcher man Salze der fixen Alkalien von Ammoniaksalzen zu unterscheiden hat, neutral, so taucht man in dieselbe das mit einer Lösung von Aetzkali benetzte Ende eines Glasstabs.

Ist die Lösung stark alkalisch, oder ist sie sauer, so setzt man so viel Salzsäure oder Kali zu, dass eine schwache alkalische Reaction entsteht.

Wenn in der Lösung Ammoniaksalze vorhanden, so kann jetzt die alkalische Reaction nur durch weniges freies Ammoniak, oder durch seine Salze mit Kohlensäure, Boraxsäure oder Phosphorsäure bedingt sein.

Nun lässt man einen Tropfen Sublimatlösung in die Flüssigkeit fallen. Waren nur fixe Alkalien in ihr aufgelöst, so bildet sich ein gelber, oder bei Gegenwart von Boraten und Carbonaten

ein rothbrauner Niederschlag. War dagegen Ammoniak, wenn auch nur in sehr kleiner Menge vorhanden, gleichviel mit welcher Säure es ursprünglich verbunden gewesen, so ist der Niederschlag weiss. —

Da Borax und das entsprechende Kalisalz aus Sublimatlösung so voluminöse und intensiv gefärbte Niederschläge fällen, und da sie zugleich in verdünnter Lösung alkalische Reaction zeigen, so vermuthete ich, dass möglicherweise geringe Quantitäten von Ammoniaksalzen neben diesen Boraten nach meiner Methode sich nicht würden auffinden lassen. Mit andern Worten, ich hielt es für möglich, dass zugleich mit dem weissen sich ein rothbrauner Niederschlag bilden, und den ersteren einhüllen würde. Der Versuch zeigt aber, dass, wenn wie angegeben verfahren wird, nur weisser Niederschlag gefällt wird, selbst wenn nur Spuren von Ammoniaksalzen zugegen waren. Dies Resultat ist die beste Garantie für die Sicherheit meines Verfahrens.

Die Erscheinung des weissen Niederschlags ist unvergleichlich intensiver, als die von Salmiaknebeln; die Reaction ist also ausserordentlich empfindlich und lässt sich ohne gespannte Aufmerksamkeit wahrnehmen. Nur muss man die Empfindlichkeit des Verfahrens durch allzugrosse Schwächung der alkalischen Reaction nicht auf die Spitze treiben wollen, denn bei äusserster Verdünnung erscheint auch in Kalilösung der von Sublimat bewirkte Niederschlag schillernd weiss; er wird erst dann röther, als ein in äusserst schwacher Ammoniaklösung bewirkter Niederschlag, wenn man ihn durch Kochen auf dem Boden des Reagircyinders gesammelt hat. —

XXVII.

Dass Ammoniak kein Bestandtheil des Runkelrübensaftes sei, bestätigt

von

Michaëlis.

Die so merkwürdige Erscheinung, dass bei den von mir im Monat Mai d. J. angestellten Versuchen durch das Sonnen-

schein'sche Reagens im Saft eingeatheter Runkelrüben kein Ammoniak nachgewiesen wurde, hat mich veranlasst, auch den Saft von während des Wachsens vom Felde genommener Rüben einer Prüfung auf Ammoniak zu unterwerfen.

Nach Kenntniss der Abhandlung des Herrn Dr. Sonnenschein über sein Reagens auf Ammoniak habe ich die anzustellenden Versuche gegen die früheren in der Art abgeändert, dass ich den mit $\frac{1}{9}$ oder $\frac{1}{8}$ seines Volums Bleiessig gefällten Rübensaft mit schwefelsaurem Natron vom Bleie befreite und zu dieser Flüssigkeit, nachdem sie mit unterchlorichtsaurer Natron versetzt und mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden war, das Sonnenschein'sche Reagens hinzusetzte.

Auf diesem Wege habe ich im Saft von Rüben, welche am 8. July, am 11. und 15. August d. J. vom Felde genommen und sofort verarbeitet wurden, niemals Ammoniak auffinden können, während eine Probe von jedem dieser Rübensäfte, wenn sie im Reagirglase auch nur mit einem Tropfen einer Salmiakauflösung versetzt worden war, jedesmal die Gegenwart des Ammoniaks sehr deutlich zu erkennen gab.

Versetzt man Runkelrübensaft, je nachdem es zur völligen Fällung nöthig ist, mit $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{9}$ oder $\frac{1}{8}$ seines Volums Bleiessig, so bleibt aus dem Rübensafte in der Flüssigkeit aufgelöst der grösste Theil der unorganischen Basen, ferner der Zucker und der Extractivstoff. Filtrirt man das Gemenge, so ist in der durch schwefelsaures Natron vom Bleie befreieten und durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Flüssigkeit zu Folge der Prüfung mit dem Sonnenschein'schen Reagens kein Ammoniaksalz enthalten. Es giebt aber ein mit Bleiessig gefällter und mit schwefelsaurem Natron vom Blei befreiter Rübensaft, schon beim Erwärmen bis zum Sieden, durch einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab deutlich Ammoniak zu erkennen. Da der Zucker keinen Stickstoff enthält, so kann die Entwicklung des Ammoniaks aus obiger Flüssigkeit beim Sieden derselben nur von einer Zersetzung des Extractivstoffs des Rübensaftes herrühren.

Die im Rübensafte mit dem Namen Extractivstoff bezeichnete Substanz ist hiernach, da sie kein Ammoniak enthält, wohl aber beim Sieden des Saftes Ammoniak aus sich entwickelt, eine leicht zersetzbare stickstoffhaltige Substanz.

Näheres hierüber wird die Fortsetzung meiner Abhandlung zur Begründung des mir patentirten Verfahrens enthalten; übrigens bestätigen meine Versuche nur die frühern Angaben von Hochstedter über diesen Gegenstand.

XXVIII.

Beitrag zur Analyse der Legirungen von Kupfer und Zink.

Von

H. Spirgatts.

Im LIV. Bd. pag. 203 des Journ. f. prakt. Chemie wurde, entlehnt aus den *Ann. de Chimie et de Phys.* XXXIII. 24, eine Arbeit von Rivot und Bouquet über die Analyse der Legirungen von Kupfer und Zink mitgetheilt. Gestützt auf eine Reihe von Versuchen verwerfen die Verfasser die Trennung des Zinks vom Kupfer durch Schwefelwasserstoff als ungenau und empfehlen dafür, Kali unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaassregeln zu gebrauchen.

Da die Trennungsmethode mittelst Schwefelwasserstoff bisher häufig zur Anwendung gekommen ist, war es interessant, diese Versuche zu wiederholen. Sie lieferten Resultate, welche mit den von Rivot und Bouquet erhaltenen nur zum Theil übereinstimmten.

Allerdings liess sich das Zink nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer scheiden, wenn die Lösung der Oxyde nur schwach sauer war. Hiefür sprechen die Versuche 1 — 5. Sie waren nach der Angabe von Rivot und Bouquet ange stellt, welche die Metalle durch Salpetersäure in Oxyde verwandelten und die salzsaure Lösung dieser Oxyde mit Schwefelwasserstoff behandelten. Das Zink wurde aus dem Filtrate durch kohlen-saures Natron gefällt, und der erhaltene Niederschlag durch Glühen in Oxyd verwandelt. Die zu den Versuchen 1 — 5 angewendeten Oxydlösungen enthielten nur mässige Mengen freier Säure, die indessen nicht genauer bestimmt waren.

1) Ein Gemenge von

Zink = 0,656 Grm.

Kupfer = 0,720 „

lieferte 0,786 Grm. durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zinkoxyd, mithin 0,631 Grm. Zinkmetall; es waren also durch Schwefelwasserstoff gefällt: 0,025 Grm. Zink d. h. 3,81 p. C.

2) Ein Gemisch von

Zink = 0,612 Grm.

Kupfer = 0,852 „

gab 0,754 Grm. durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zinkoxyd, entsprechend 0,605 Grm. Zinkmetall.

Es waren somit durch Schwefelwasserstoff gefällt: 0,007 Grm. Zink, also 1,1 p. C.

3) Ein Gemenge von

Zink = 0,721 Grm.

Kupfer = 0,602 „

lieferte 0,882 Grm. durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zinkoxyd, d. h. 0,708 Grm. Zinkmetall.

Es waren also durch Schwefelwasserstoff gefällt: 0,013 Grm. Zink, entsprechend 1,8 p. C.

4) Ein Gemenge von

Zink = 1,328 Grm.

Kupfer = 0,660 „

lieferte 1,554 Grm. durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zinkoxyd, entsprechend 1,247 Grm. Zink.

Es waren daher durch Schwefelwasserstoff gefällt: 0,081 Grm. Zink, also 6,09 p. C.

5) Ein Gemenge von

Zink = 0,876 Grm.

Kupfer = 0,931 „

gab 0,902 Grm. nicht durch Schwefelwasserstoff gefälltes Zinkoxyd, entsprechend 0,724 Grm. Zinkmetall.

Es waren also durch Schwefelwasserstoff gefällt 0,152 Grm. Zink, d. h. 17,34 p. C.

Bei Anwendung stark saurer Lösungen hingegen liess sich die Trennung beider Metalle recht genau durch Schwefelwasserstoff bewerkstelligen. Das Verfahren war dasselbe, als bei den fünf ersten Analysen. Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag von Schwefelkupfer wurde getrocknet, in Königs-

wasser gelöst und das Kupfer aus der erhaltenen Lösung durch Kalihydratlösung als Oxyd gefällt.

6) Genommen

Zink = 0,768 Grm.

Kupfer = 0,825 „

Die Metalle wurden in Oxyde verwandelt und dann in einer Flüssigkeit gelöst, welche enthielt:

Wasser 100 Grm.

Salzsäure (spec. Gew. 1,128) 30 „

Durch Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff und Bestimmung des nicht gefällten Zinks erhielt ich:

Zinkoxyd = 0,958 Grm., entsprechend 0,769 Grm. metallischem Zink.

Die Bestimmung des Kupfers ergab:

1,031 Grm. durch Kali gefälltes Kupferoxyd, entsprechend 0,823 Grm. metallischem Kupfer.

7) Ein Gemisch von

Zink = 0,652 Grm.

Kupfer = 0,841 „

lieferte nach Lösung der Oxyde in

Wasser = 100 Grm.

Salzsäure = 50 „

nach demselben Verfahren, wie in Versuch No. 6:

Zinkoxyd = 0,808 entsprechend 0,649 metallischem Zink,

Kupferoxyd = 1,052 entsprechend 0,840 Kupfermetall.

8) Ein Gemenge von

Zink = 1,096 Grm.

Kupfer = 0,945 „

ergab nach der Oxydation und Lösung in

150 Grm. Wasser und

40 „ Salzsäure an

Zinkoxyd = 1,356 Grm. entsprechend 1,088 Grm. Zinkmetall,

Kupferoxyd = 1,180 „ entsprechend 0,942 „ Kupfermetall.

9) Eben so gaben

Zink = 1,041 Grm.

Kupfer = 1,100 „

nach der Oxydation und Lösung in

100 Grm. Wasser und

100 „ Salzsäure an

Zinkoxyd = 1,296 Grm. entsprechend 1,040 Grm. Zinkmetall,
 Kupferoxyd = 1,370 Grm. entsprechend 1,094 Grm. Kupfermetall.

10)

Zink = 0,984 Grm.

Kupfer = 1,115 „

lieferte nach der Oxydation und Lösung in

100 Grm. Wasser und

50 „ Salzsäure an

Zinkoxyd = 1,221 Grm. entsprechend 0,980 Zinkmetall,

Kupferoxyd = 1,399 Grm. entsprechend 1,117 Kupfermetall.

Noch wurden einige Analysen nach der von Rivot und Bouquet empfohlenen Methode ausgeführt. Rivot und Bouquet lösen die Legirungen in Salpetersäure, verdünnen mit Wasser und sättigen mit Ammoniak; der ammoniakalischen Flüssigkeit wird ein kleiner Ueberschuss von reinem Kali in Stücken zugefügt und gelinde erhitzt, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist und nicht mehr nach Ammoniak riecht. Hierauf wird filtrirt und das Kupferoxyd mit heissem Wasser ausgewaschen. Das alkalische Filtrat übersättigen sie mit Salzsäure und schlagen das Zink durch kohlen-saures Natron nieder.

Zink = 0,650 Grm.

Kupfer = 0,672 „

lieferte mir nach dieser Methode analysirt:

Zinkoxyd = 0,803 Grm. entsprechend 0,645 Grm. metall. Zink,

Kupferoxyd = 0,858 Grm. entsprechend 0,685 Grm. Kupfermetall.

Es waren somit 0,76 p. C. Zink zu wenig, 1,91 p. C. Kupfer zu viel gefunden worden.

Zine zweite Mischung von

Zink = 0,741 Grm.

Kupfer = 0,932 „

lieferte nach demselben Verfahren:

Zinkoxyd = 0,917 entsprechend 0,736 Zinkmetall,

Kupferoxyd = 1,156 entsprechend 0,923 Kupfermetall.

In diesem Falle waren also 0,67 p. C. Zink zu wenig, 0,96 p. C. Kupfer zu wenig erhalten worden. Rivot und Bouquet fanden bei der Analyse von zwei Legirungen, welche nach derselben Methode ausgeführt war (Journ. f. pr. Chemie Bd. LIV, pag. 208), im ersten Falle das Zink um 0,8 p. C. zu hoch, das

Kupfer um 0,3 p. C. zu niedrig, im zweiten Falle das Zink um 1,8 p. C. zu niedrig, das Kupfer um 1,1 p. C. zu niedrig.

Als ich nach Vorgang von Rivot und Bouquet die Trennung mittelst Kali aus ammoniakalischer Lösung auf das in den Versuchen 1, 2 und 3 erhaltene Schwefelmetall anwendete, erhielt ich nach Lösung des gefällten Schwefelmetalls in Königswasser und Behandlung der ammoniakalisch gemachten Lösung mit Kali:

Für Versuch No. 1.

Kupferoxyd = 0,901 Grm. entsprechend 0,719 Metall,

Zinkoxyd = 0,024 „ „ 0,019 „

als Summe des Zinkmetalls für Versuch 1 also: 0,650 Grm.

Für Versuch No. 2.

Kupferoxyd = 1,061 Grm. entsprechend 0,847 Metall,

Zinkoxyd = 0,008 „ „ 0,006 „

als Summe des Zinkmetalls für Versuch 2 also: 0,611 Grm.

Für Versuch No. 3.

Kupferoxyd = 0,749 Grm. entsprechend 0,598 Metall,

Zinkoxyd = 0,019 „ „ 0,015 „

mithin als Summe des Zinks für Versuch No. 3 0,723 Grm. Zink.

XXIX.

N o t i z e n.

1) Künstliche Fruchtesenzen.

Es wurde in d. Journ. Bd. LV, 189 eine Notiz über künstlich dargestellte ätherische Oele nach Hofmann gegeben. Näheres über die Natur und die Bereitungsart von solchen künstlichen Oelen hat Fehling (Würtemb. Gewerbebl. und Dingl. polytechn. Journ. 1s Maiheft u. 2s Juniheft 1852) mitgetheilt.

Ananasöl ist eine Auflösung von 1 Th. Buttersäureäther in 8 — 10 Theilen Weingeist. Zur Darstellung des Aethers muss man sich zuerst reine Buttersäure durch Gährung des Zuckers nach Bensch's Methode verschaffen. (D. Journ. Bd. XL, 423). Ein Pfund der Säure wird in 1 Pfund starkem Alkohol (95° Tralles) gelöst und mit $\frac{1}{2}$ —1 Loth Vitriolöl gemischt. Das Gemenge wird einige Minuten erhitzt, wobei der Butteräther sich

als eine leichte Schicht abscheidet. Das Ganze wird mit der Hälfte seines Volumens Wasser gemischt und die obere Schicht abgenommen. Die schwere Flüssigkeit wird für sich destillirt, wobei noch mehr Buttersäureäther gewonnen wird. Das Destillat und die abgenommene ölige Flüssigkeit werden mit etwas Wasser gerchüttelt, die leichtere Flüssigkeit getrennt und zuletzt durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und etwas Soda von anhängender Säure befreit.

Zur Darstellung der Ananasessenz wird 1 Pfund des Aethers in 8 — 10 Pfund Weingeist gelöst. 20 — 25 Tropfen der Lösung reichen hin, einem Pfunde Zucker einen starken Ananassgeschmack zu geben, wenn etwas Citronsäure oder Weinsäure hinzugefügt wird.

Birnenöl. Diess ist eine weingeistige Lösung von essigsaurem Amyloxyd und essigsaurem Aethyloxyd. Zur Darstellung wird 1 Pfund reiner Eisessig mit dem gleichen Gewichte von einer durch Waschen mit Soda und Wasser einigermassen gereinigten und dann zwischen 100° und 112° R. überdestillirtes Kartoffelfuselöl gemischt und $\frac{1}{2}$ Pfund Schwefelsäure zugesetzt. Man digerirt die Flüssigkeit einige Stunden bei 100°, worauf sich das essigsaure Amyloxyd, besonders auf Zusatz von etwas Wasser, abscheidet. Das durch Abscheiden und durch Destillation der mit etwas Wasser versetzten schweren Flüssigkeit erhaltene rohe essigsaure Amyloxyd wird zuletzt durch Waschen mit Wasser und Sodalösung gereinigt.

15 Th. essigsaures Amyloxyd werden mit $\frac{1}{2}$ Th. Essigäther gemengt in 100 — 120 Th. Weingeist gelöst.

Bei der Anwendung wird dem zu aromatisirenden Zucker etwas Säure (Weinsäure oder Citronsäure) zugesetzt, wodurch das Arom der Bergamotbirne deutlicher hervortritt und der Geschmack fruchtartiger, erquickender wird.

Aepfelöl ist eine weingeistige Lösung von valeriansaurem Amyloxyd. Man erhält sie unrein als Nebenproduct, wenn man zur Darstellung von Valeriansäure Fuselöl mit rothem chromsauren Kali und Schwefelsäure destillirt. Besser wird sie folgendermaassen dargestellt. Zur Bereitung von Valeriansäure wird 1 Theil Fuselöl nach und nach mit 3 Th. Schwefelsäure gemengt und 2 Th. Wasser zugefügt. Andererseits erhitzt man eine Lösung von $2\frac{1}{4}$ Th. saurem chromsauren Kali mit $4\frac{1}{2}$ Th. Wasser in einer

Tubulatretorte und lässt in diese Flüssigkeit die erste Mischung allmählich einfließen, so dass das Sieden nicht zu heftig wird. Das Destillat wird mit kohlenurem Natron gesättigt und eingedampft, worauf man der Lösung auf 3 Th. verwendetes krystallis. kohlenures Natron 2 Th. concentrirte Schwefelsäure mit gleichviel Wasser verdünnt, zusetzt. Die Valeriansäure scheidet sich als ölige Schicht ab.

1 Gewichtstheil reines Fuselöl wird mit gleichviel englischer Schwefelsäure vorsichtig gemischt. Die erkaltete Lösung wird zu $1\frac{1}{4}$ Theil der obigen Valeriansäure gesetzt, die Mischung wird einige Minuten (nicht zu lange und zu stark) im Wasserbade erwärmt und dann mit etwas Wasser gemischt, wobei das unreine valeriansaure Amyloxyd sich abscheidet, das man mit Wasser und kohlenurem Natron wäscht. Zum Gebrauche wird 1 Th. valeriansaures Amyloxyd in 6 — 8 Th. Weingeist gelöst.

2) Mittel zur Erkennung der Reinheit des Bittermandelöls.

Von Redwood.

(*Journ. de pharm., August 1852.*)

Bekanntlich verfälscht man das Bittermandelöl häufig mit Alkohol, der in einem gewissen Verhältniss zugesetzt den Geruch des Oels nicht verändert. Man kann diese Verfälschung an der Veränderung der übrigen physikalischen Eigenschaften nicht mit Sicherheit erkennen; der Verfasser bemühte sich daher, ein Mittel aufzufinden, das zur sichern Nachweisung des Alkohols, als auch der Reinheit des Oels dienen könne. Nach den Versuchen des Verfassers ist hierzu concentrirte Salpetersäure das beste Mittel.

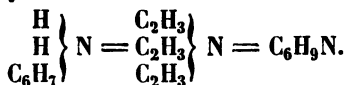
Wird das Oel mit ungefähr dem Doppelten seines Volumens Salpetersäure von 1,420 spec. Gew. vermischt, so findet anfangs gar keine Reaction statt. Der grösste Theil des Oels schwimmt auf der Säure, und ist es rein, so bemerkt man anfangs selbst keine Aenderung in der Farbe; nach drei oder vier Tagen jedoch bilden sich, durch Oxydation des Benzoylwasserstoffs, Krystalle von Benzoesäure, die sich bald so vermehren, dass das Ganze zu einer festen, krystallisirten Masse erstarrt, die allmählich eine

schön smaragdgrüne Färbung annimmt. Diese Reaction ist sehr charakterisch. Enthält das Oel 8 bis 10 p. C. Alkohol, so fängt die Salpetersäure schon nach wenigen Minuten an auf diesen zu reagiren, es erfolgt ein starkes Aufbrausen mit Entwicklung von salpetrigen Dämpfen.

Bei Anwendung einer Säure von 1,5 spec. Gew. kann man eine sehr kleine Menge Alkohol erkennen. Reines Oel mit dieser Säure in gleichen Volumen gemischt, giebt eine klare Flüssigkeit, aus der sich nichts abscheidet und die nur eine geringe Veränderung der Farbe erleidet; ein andres Phänomen findet nicht statt. Die Anwesenheit von 2 bis 3 p. C. Alkohol dagegen genügt, um salpetrige Dämpfe zu geben.

3) Trimethylamin in der Heringslake.

In einem Briefe an Dumas theilt A. W. Hofmann (*Compt. rend. XXXV, 62*) mit, dass er die von Wertheim beschriebene Base *Oenylamin* oder *Propylamin* für identisch halte mit Trimethylamin:



Die interessante, gleichfalls von Wertheim gemachte Beobachtung, dass dieser Körper in der Heringslake in ziemlich beträchtlicher Menge vorkommt, veranlasste einige Versuche, diese Frage auf experimentalem Wege zu entscheiden.

Auf Hofmanns Veranlassung beschäftigte sich Henry Winkles mit dem Gegenstande, und nach dessen Erfahrungen, welche bald mit allen Details veröffentlicht werden sollen, bildet *Trimethylamin* den vorwaltenden Bestandtheil in dem Gemenge mehrerer Basen, welche die Heringslake liefert. Die Identität dieser Substanz mit dem auf synthetischem Wege erhaltenen Trimethylamin hat Hofmann durch direkte Vergleichung beider nachgewiesen und besonders durch die so charakteristische Reaction des Jodmethyls. Mit diesem letztern lieferte die fragliche Basis sofern ein krystallinisches Magma von Tetramethylammonium-Jodür.

Dieses Resultat lässt es mehr als zweifelhaft erscheinen, dass man bis heute das wahre Propylamin erhalten hat. Aus dem

nämlichen Grunde begreift man die Nothwendigkeit, durch Versuche zu zeigen, mit welchem Rechte man dem Petinin den Namen Butylamin gegeben hat.

Die Zersetzungsweise dieses Körpers mit Jodmethyl oder Jodäthyl würde ohne Schwierigkeit zur Lösung dieser Frage führen.

4) Ueber ein Mittel, den von geschmolzenem Silber aus der Luft absorbirten Sauerstoff rein zu erhalten.

Levol berichtet in einem Briefe an Dumas (*Compt. rend. XXXV, 63.*), dass durch einen Zusatz von Gold zu geschmolzenem Silber der absorbirte Sauerstoff in reinem Zustande entwickelt werde. Wird das Gold in hinreichender Menge zugefügt, so entwickelt sich der Sauerstoff sofort so heftig, dass ein wirkliches Aufbrausen stattfindet, und die aufwallende Masse das zwei- bis dreifache des Volumens der beiden Metalle einnimmt.

Abgesehen von dem Beweise, welchen dieser Versuch enthält, gewährt er auch einen sehr sonderbaren Anblick, und dürfte sich deswegen zu einem Collegienversuche eignen.

L i t e r a t u r.

Das krystallochemische Mineralsystem von Gustav Rose. Mit 10 Holzschnitten. Leipzig, Verlag von W. Engelmann. 1852.

Der Führer in die unorganische Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer Beziehungen zur Pharmacie, Medicin und Toxicologie. Von Dr. H. Hirzel, Privatdocent der Chemie an der Universität zu Leipzig, Assistent am Kühn'schen Laboratorium daselbst etc. etc. Leipzig, Verlag von H. Bethmann. 1852.

Aus der Natur. Die neuesten Entdeckungen auf dem Gebiete der Naturwissenschaft. 1. (Galvanoplastik. Galvanische Vergoldung. Photographie. Mosers Thaubilder. Generationswechsel im Thierreiche. Flachsbauwolle.) Leipzig, Verlag von A. Abel. 1852.

XXX.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Pyroxene.

Von

B. Hermann.

Die Pyroxene zeigen rücksichtlich ihrer Form sowohl, als auch ihrer Mischung, Eigenthümlichkeiten, welche die Krystallographen und Chemiker schon vielfältig beschäftigt haben.

Was die krystallographischen Verhältnisse der zu dieser Gruppe gehörenden Mineralien anbelangt, so ist man gegenwärtig wohl allgemein der Ansicht, dass Augit und Hornblende, trotz mancher charakteristischer Eigenthümlichkeiten, doch gleiche Grundform haben.

Dasselbe müsste sich dann auch auf die Gruppen des Salits, Hypersthens, Diallags, Anthophyllits und Talks beziehen, weil die Formen dieser Mineralien entweder mit der des Augits oder mit der der Hornblende übereinstimmen.

Merkwürdig verschieden sind aber alle diese Mineral-Gruppen in ihren Spaltungs-Verhältnissen. Der Augit ist spaltbar nach dem Haupt-Prisma von $87^{\circ}6'$. Dieselbe Spaltungs-Richtung zeigt sich noch ganz deutlich beim Salit und Hypersthen. Beim Diallag dagegen finden sich nur noch Spuren davon. Dagegen tritt, sowohl beim Hypersthen als auch beim Diallag, eine ausgezeichnete Spaltbarkeit in der Richtung der Orthodiagonale auf, während die Hauptspaltungsrichtung des Salits (Malakolits) parallel dem Hemidoma $P\infty$ liegt.

Die Hornblende zeigt Spaltbarkeit nach dem zweiten stumpferen Prisma $\infty P2 = 124^{\circ}30'$. Dieselbe Spaltungsrichtung findet sich auch beim Anthophyllit, wozu bei letzterem Mineral noch ausgezeichnete orthodiagonale Spaltbarkeit tritt. Beim Talk,

an dem Scheerer ebenfalls das Prisma $\infty P2$ aufgefunden hat, ist die Spaltbarkeit in dieser Richtung ganz verschwunden, wogegen ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einer Richtung auftritt, die wahrscheinlich, eben so wie bei den anderen Pyroxenen, der Orthodiagonale entspricht.

Uebrigens ist verschiedene Spaltbarkeit bei gleicher Grundform den Pyroxenen nicht allein eigenthümlich. Dieselbe Erscheinung, die man mit *Heterotomie* bezeichnen könnte, findet sich namentlich auch in der Familie der Peridote, Cordierite, Skapolithe u. s. w.

Da die Heterotomie nicht immer in Zusammenhang mit verschiedener Mischung steht, da sich z. B. Augite und Hornblende vorfinden, die qualitativ und quantitativ gleich zusammengesetzt sind, so muss diese Erscheinung ihren Grund darin haben, dass heterotome Mineralien unter verschiedenen Umständen wahrscheinlich bei verschiedener Temperatur krystallisirten. Beachtenswerth ist es jedoch, dass Pyroxene mit Spaltbarkeit nach $\infty P2$ gewöhnlich mehr Kieselsäure enthalten, als die mit Spaltbarkeit nach dem Hauptprisma, und dass die Pyroxene, bei welchen die Spaltbarkeit in der Richtung der Orthodiagonale am vollkommensten entwickelt ist, gewöhnlich Wasser enthalten.

Was die Eigenthümlichkeiten der Mischung der Pyroxene anbelangt, so werden sie besonders durch Schwankungen der Sauerstoff- Proportionen, durch häufiges Auftreten von Thonerde und durch wechselnden Wassergehalt begründet. Sie beruhen also auf Heteromerie.

Um diese Erscheinungen zu verstehen, müssen wir zuvor die Umstände, unter welchen Heteromerie stattfindet, schärfer ins Auge fassen. Es werden sich dabei einige Sätze von allgemeinerer Geltung herausstellen, die bei ferneren Untersuchungen als Leitfaden dienen können.

Diese Sätze sind:

1) Wenn zwei Verbindungen A und B bei verschiedener Zusammensetzung gleiche Form haben, so können sie, wenn sie sonst Attraction zu einander haben, in den verschiedensten Verhältnissen zusammen krystallisiren. Es entstehen dadurch regelmässig ausgebildete Krystalle, die alle dieselbe Form wie A und B haben werden, deren Mischung aber grossen Schwankungen unterworfen sein wird. Die Sauerstoff- Proportionen solcher he-

teromerer Krystalle werden Reihen bilden, deren Glieder eine Mischung haben, die der Formel $A + xB$ entspricht, wobei x veränderliche, aber zu einander in einfachen Verhältnissen stehende Zahlen bedeutet, während A und B die Sauerstoff-Proportionen der primitiven heteromeren Molecüle ausdrücken.

2) Es giebt Säuren, die trotz verschiedener stöchiometrischer Constitution Verbindungen bilden, deren Formen nahe übereinstimmen. Solche Säuren können sich dann auch, eben so wie isomorphe Säuren, gegenseitig in ihren Verbindungen ersetzen, ohne dass dadurch eine Veränderung der Form eintritt.

3) Salzähnliche Verbindungen derselben oder isomorpher und heteromerer Säuren und Basen haben trotz verschiedener Sättigungsgrade sehr häufig gleiche Form.

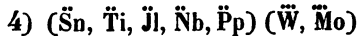
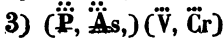
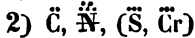
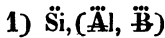
4) Salzähnliche Verbindungen, sowohl einfache als doppelte, können sich mit RCl , RFl , $R\ddot{C}$, $R\ddot{S}$, oder ihren basischen Salzen vereinigen, ohne dass dadurch die Form der ursprünglichen Verbindung eine Veränderung erleidet.

5) Verbindungen haben sehr oft im wasserfreien Zustande oder mit verschiedenen Mengen Wasser vereinigt gleiche Form.

Der erste Satz bedarf weiter keines Commentars.

Zu 2. Säuren, die trotz verschiedener stöchiometrischer Constitution Salze bilden, deren Form nahe gleich ist.

Diese Säuren sind:



Es würde hier zu weit führen, die Heteromerie vorstehender Gruppen von Säuren erst zu beweisen. Es ist diess zum Theil schon in früheren Mittheilungen, zum Theil von andern Forschern geschehen. So hat namentlich Hausmann kürzlich in einer umfassenden Arbeit die Homöomorphie der Carbonate und Sulfate nachgewiesen. Auch ist es längst bekannt, dass Thonerde Kieselsäure vertreten könne.

Zu 3. Salzähnliche Verbindungen, die bei verschiedenen Sättigungsgraden gleiche Form haben.

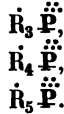
Wir haben hier vorerst einfache Salze und Doppelsalze zu unterscheiden. Die einfachen Salze sind Verbindungen von

\dot{R} oder \ddot{R} , die Doppelsalze dagegen Verbindungen von \dot{R} und \ddot{R} mit irgend einer Säure.

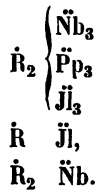
a) *Heteromere einfache Salze.*

Es wurde bereits in früheren Mittheilungen darauf aufmerksam gemacht, dass die zu den Familien des Monazits und Columbites gehörenden Mineralien bei gleicher Form verschiedene stöchiometrische Constitution haben.

Die Monazite bestehen nämlich aus den Molecülen:



Die Columbite dagegen bestehen, insofern man Ytterilmenit und Samarskit zu dieser Familie zählt, aus den Molecülen:

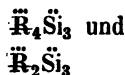


Hierher gehören auch, wie später nachgewiesen werden wird, die wasserfreien Pyroxene.

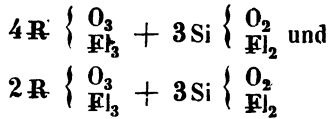
Als einfache Salze mit der Basis \ddot{R} können die Silicate der Thonerde und des Eisenoxyds betrachtet werden. Diese Verbindungen sind trimorph und haben die Formen des Stauroliths, Andalusits und Cyanits.

Auch der Topas und der Pyknit gehören hierher. Der Topas kann nämlich als ein Andalusit betrachtet werden, in dem ein Theil des Sauerstoffs gegen Fluor ausgetauscht ist. Der Pyknit dagegen scheint ein fluorhaltiger Cyanit zu sein.

Die Zusammensetzung aller dieser Mineralien kann auf die Molecüle:



zurückgeführt werden, die bei einem Gehalte an Fluor sich in die Formeln:

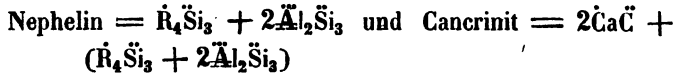
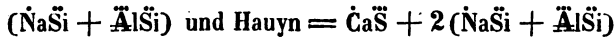
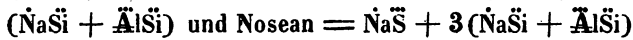
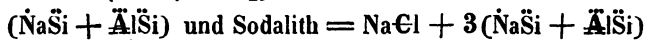
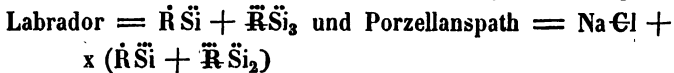


umgestalten.

b) Heteromere Doppelsalze.

Die heteromeren Doppelsalze finden sich besonders unter den Silicaten ungemein häufig vor und spielen in der Natur eine wichtige Rolle. Da bereits in besonderen Abhandlungen die Heteromerie der Feldspathe, Glimmer, Lepidolithe, Pyrophyllite, Margarite, Chlorite, Cordierite, Turmaline, Epidote und Skapolithe nachgewiesen wurde, so wird es hier genügen, auf jene Abhandlungen zu verweisen.

Zu 4. Verbindungen, welche $R\text{Cl}$, $R\text{Fl}$, $\dot{R}\ddot{C}$, $\dot{R}\ddot{S}$ oder deren basische Salze aufgenommen haben, ohne ihre Form zu ändern. Als Beispiel können folgende Mineralien dienen:



Hierher gehören wahrscheinlich auch noch Kupferglimmer und Kupferschaum und viele andere Mineralien.

Zu 5. Mineralien, welche im wasserfreien Zustande oder mit verschiedenen Mengen Wasser verbunden, gleiche Form haben.

Auf den Satz, dass Mineralien im wasserfreien Zustande oder mit verschiedenen Mengen Wasser verbunden häufig gleiche Form haben, wurde schon bei verschiedenen Gelegenheiten aufmerksam gemacht. Deshalb brauchen hier nur folgende Mineralien erwähnt zu werden:

Mikrolith und Hydrochlor,
 Zirkon und Malakon,
 Chrysolith und Villarsit,
 Allanit und Orthit,
 Cordierit und die wasserhaltigen Cordierite,
 Lepolith und Lindsayit,
 Mejonit und Edingtonit,
 Leucit und Analcim u. s. w.

Doch kehren wir zu der Betrachtung der heteromeren Constitution der Pyroxene zurück.

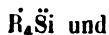
Die Eigenthümlichkeiten der Mischung der Glieder dieser Familie bestehen, wie bereits erwähnt wurde, besonders darin, dass die Pyroxene häufig Thonerde aufnehmen, dass sie eine schwankende stöchiometrische Constitution besitzen und dass es wasserhaltige und wasserfreie Pyroxene giebt.

Das Auftreten von Thonerde in den Pyroxenen, also in Mineralien, die ursprünglich bloss einatomige Basen enthalten, hat die Chemiker schon vielfältig beschäftigt. Doch vereinigte man sich allmählich zu der Annahme, dass die Thonerde in diesen Mineralien Kieselsäure vertrete. Die Chemiker, welche in der Kieselsäure 3 Atome Sauerstoff annahmen, wurden dabei zu der Hypothese gezwungen, dass 2 Atome Si durch 3 Atome Al vertreten würden, während die andere Partei, welche die Kieselsäure nach der Formel Si zusammengesetzt betrachtet, den Vortheil hat, annehmen zu können, dass diese Vertretung Atom für Atom erfolgt.

Gegenwärtig ist die Vertretung der Kieselsäure durch Thonerde kein isolirtes Factum mehr, denn wir kennen bereits eine nicht unbeträchtliche Zahl heteromerer Säuren. Der Thonerde-Gehalt der Pyroxene beruht demnach ganz einfach auf dem ersten der oben aufgestellten Sätze: „Es giebt Säuren, die trotz verschiedener stöchiometrischer Constitution Verbindungen bilden, die gleiche Form haben, und die sich daher, ähnlich wie die isomorphen Säuren, in ihren Verbindungen gegenseitig ersetzen können.“

Ebenso beruht die schwankende stöchiometrische Constitution der Pyroxene auf Heteromerie. Wir wollen vörerst wasserfreie und wasserhaltige Pyroxene unterscheiden.

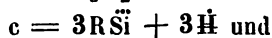
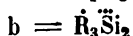
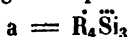
Die Mischung der bisher untersuchten wasserfreien Pyroxene kann auf die primitiven heteromeren Moleküle:



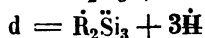
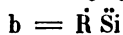
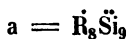
zurückgeführt werden. Man sieht, dass diese Moleküle verschiedene Sättigungsgrade einer salzähnlichen Verbindung sind und dass daher die schwankende Mischung der wasserfreien Pyroxene auf dem zweiten der oben aufgestellten Sätze beruht, nämlich: „Salzähnliche Verbindungen derselben oder isomorpher und heteromerer Säuren und Basen können trotz verschiedener Sättigungsgrade gleiche Form haben.“

Ueber die wasserhaltigen Pyroxene haben die umfassenden Arbeiten Scheerer's kürzlich Licht verbreitet. Es hat mich sehr gefreut, dass die Resultate dieser mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen ganz im Einklange stehen mit meinen Ansichten über die Constitution heteromerer Mineral-Gruppen und dass sie daher als eine neue Bestätigung der Heteromerie betrachtet werden können.

Scheerer fand, dass alle von ihm untersuchten wasserhaltigen Pyroxene aus folgenden primitiven Molekülen bestanden:



Nimmt man nur 2 Atome Sauerstoff in der Kieselsäure an, so gestalten sich diese Formeln wie folgt:



Was die Gleichheit der Form der Moleküle $\dot{R}_8\ddot{Si}_9$ und $\dot{R}\ddot{Si}$ mit der der Moleküle $\dot{R}_4\ddot{Si}_3$ und $\dot{R}_2\ddot{Si}_3$ anbelangt, so beruht sie ebenfalls auf dem schon mehrfach erwähnten Satze, dass salzähnliche Verbindungen auch bei verschiedenen Sättigungsgraden gleiche Form haben können.

Der Wassergehalt der Pyroxene dagegen wird durch die Moleküle $\dot{R}_2\ddot{Si}_3 + 2\dot{H}$ und $\dot{R}_2\ddot{Si}_3 + 3\dot{H}$ bewirkt. Diese sind

aber die Hydrate des uns schon bekannten und unter den wasserfreien Pyroxenen vorkommenden primitiven Moleküls R_2Si_2 . Der Wassergehalt der Pyroxene beruht demnach auf demselben Satze, wie der der Orthite, Cordierite, des Villarsits, Malakons, Analcims u. s. w., nämlich darauf: „Verbindungen haben sehr oft im wasserfreien Zustande oder mit verschiedenen Mengen Wasser vereinigt dieselbe Form.“

Wir haben uns jetzt noch mit der systematischen Eintheilung der so zahlreichen und verwickelten Familie der Pyroxene nach heteromeren Principien zu beschäftigen.

Die durch eigenthümliche Grundform characterisirte Familie der Pyroxene würde zuerst in 2 grosse Unterabtheilungen zerfallen, nämlich in:

- A. Wasserfreie Pyroxene,
- B. Wasserhaltige Pyroxene.

Die wasserfreien Pyroxene sind nach ihren verschiedenen Aggregat-Zuständen einzutheilen in:

- A. Krystallisirte wasserfreie Pyroxene,
- B. Asbestartige wasserfreie Pyroxene,
- C. Dichte wasserfreie Pyroxene.

Die krystallisirten wasserfreien Pyroxene bestehen, je nachdem bei ihnen das Haupt-Prisma ∞P oder das stumpfere Prisma ∞P_2 vorkommt, aus:

- I. Augitischen wasserfreien Pyroxenen,
- II. Amphibolischen wasserfreien Pyroxenen.

Die augitischen wasserfreien Pyroxene zerfallen nach ihrer verschiedenen Spaltbarkeit in:

- 1) Hypersthene,
- 2) Augite,
- 3) Salite,
- 4) Uralite.

Die amphibolischen wasserfreien Pyroxene dagegen enthalten nur die Gruppe:

- 1) Amphibol.

Vorstehende 5 Gruppen von wasserfreien Pyroxenen sind ausserdem, je nach der verschiedenen Natur ihrer Basen, in verschiedene Unterabtheilungen zu bringen, während jede einzelne Species durch ihre heteromere Formel characterisirt wird. Man sieht, dass die nach den Principien der Heteromie definirte

Species stets aus Individuen bestehen wird, die unter sich stöchiometrisch und krystallographisch gleich sein müssen. Leider wird es aber, bei einer so scharfen Begränzung der Species, schwer, sie zu erkennen. Die Feststellung des Begriffs einer Mineralspecies wird daher mehr einen theoretischen als practischen Werth haben.

Die wasserhaltigen Pyroxene können ganz ähnlich wie die wasserfreien eingetheilt werden. Auch sie zerfallen in:

- I. Augitische wasserhaltige Pyroxene, mit dem Prisma ∞P und
- II. Amphibolische wasserhaltige Pyroxene mit dem Prisma $\infty P2$.

Die augitischen wasserhaltigen Pyroxene bestehen nur aus der Gruppe:

1) Diallag.

Dieser aber kann nach seinen verschiedenen Aggregat-Zuständen in:

- A. Krystallinischen Diallag,
- B. Asbestartigen Diallag und
- C. Dichten Diallag

eingetheilt werden. Zum dichten Diallag gehört der Nephrit und der Neolith.

Die amphibolischen wasserhaltigen Pyroxene zerfallen nach ihrer verschiedenen Spaltbarkeit in:

- 1) Anthophyllite und
- 2) Talke,

die hinwiederum in krystallinische, asbestartige und dichte Anthophyllite und Talke eingetheilt werden können.

Zu den krystallinischen Anthophylliten gehören ausser den gemeinen oder Talk-Eisen-Anthophylliten auch der Stellit, der als Talk-Kalk-Anthophyllit und der Pektolith, der als Kalk-Natron-Anthophyllit betrachtet werden kann.

Eben so ist der Krokydolith ein asbestartiger Eisen-Natron Anthophyllit.

In nachfolgendem Schema sind die Details der krystallographischen Verhältnisse, der Sauerstoff-Proportionen und der systematischen Eintheilung der Pyroxene enthalten. Dem krystallographischen Theile wurden grösstentheils die Angaben von Naumann zu Grunde gelegt.

Familie: Pyroxen.

Monoklinoedrisch.

C 72°—75°; ∞ P 86°—87°; ∞ P 2 124°—126°.

Heterotom.

Heteromer.

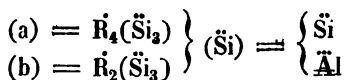
A. Wasserfreie Pyroxene.**A. Krystallisirte wasserfreie Pyroxene.****I. Augitische wasserfreie Pyroxene mit ∞P.****1) Hypersthen.**

∞ P 87°.

Spaltbar ∞P deutlich; orthodiagonal sehr vollkommen;
klinodiagonal undeutlich.

H. 6. G. 3,3—3,4.

Heteromer.

**a) Eisen-Hypersthen oder Paulit.**

(Ṙ < Mg, Fe).

Berechnet. Gefunden.

	Ṙ	Si̇+Al̇	Ṙ	Si̇+Al̇	
$\frac{1}{2}$ Paulit	(6a+b)	1 1,61	1	1,60	Paulit, Paulsinsel. Muir.
$\frac{1}{2}$ do.	(3a+2b)	1 1,87	1	1,89	Hypersthen, Küste Labrador. Damour.
$1\frac{1}{2}$ do.	(a+1½b)	1 2,14	1	2,15	do. Insel Sky. Muir.

b) Kalk-Hypersthen.

(Ṙ < Mg, Ca).

Berechnet. Gefunden.

	Ṙ	Si̇+Al̇	Ṙ	Si̇+Al̇	
$\frac{1}{4}$ Kalk-Hypersthen	(4a+b)	1 1,66	1	1,66	Kalk-Hypersthen aus Gabbro, Gross-Arl. v. Kobell.

2) Augit.

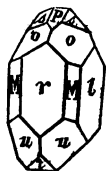
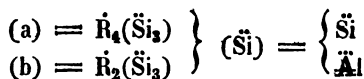
C 74°; ∞P (M) 87°6'; P (s) 20°39'; — P (u) 131°29';

2P (o) 96°37'; P∞ (P) 74°; OP (t); ∞P∞ (r)

(∞P∞) (l)

Spaltbar ∞P vollkommen; orthodiagonal und
klinodiagonal unvollkommen.

Heteromer.



a) Mangan-Augit (Rhodonit).

$$(\dot{R} < \dot{Mn}.)$$

H 5—5,5. G. 3,5—3,6.

Berechnet. Gefunden.

		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	
$\frac{3}{4}$ Rhodonit	(3a+2b)	1	1,87	1	1,90	Kieselmangan, Alger. Ebelmen.
Einfach do.	(a+b)	1	2,0	1	1,97	do. St. Marcell. Ebelmen.
do. do.	—	1	2,0	1	2,09	do. Langbansbyttan. Berzelius.

b) Mangan-Zink-Augit oder Fowlerit-

$$(\dot{R} < \dot{Mn}, \dot{Zn})$$

Berechnet. Gefunden.

		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	
$\frac{3}{4}$ Fowlerit	(3a+2b)	1	1,87	1	1,90	Fowlerit, Franklin, N.-Yersey. Rammelsberg.
Einfach do.	(a+b)	1	2,0	1	1,96	do. Stirling, N. - Jersey. Hermann.

c) Mangan-Zink-Eisen-Kalk-Augit oder Jeffersonit.

$$(\dot{R} < \dot{Mn}, \dot{Zn}, \dot{Fe}, \dot{Ca})$$

G. 3,31.

Berechnet. Gefunden.

		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	
$1\frac{1}{2}$ Jeffersonit	(a+1 $\frac{1}{2}$ b)	1	2,14	1	2,12	Jeffersonit, Stirling, N.-Yersey. Hermann.

u) Eisen-Talk-Augit oder Hedenbergit.

$$(\dot{R} < \dot{Fe}, \dot{Mg})$$

Berechnet. Gefunden.

		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	
Einfach Hedenbergit.	(a+b)	1	2,0	1	1,97	Hedenbergit, Tunaberg. H. Rose,
do.	—	1	—	1	1,98	do. Arendal. Wolf.
$1\frac{1}{2}$ do.	(a+1 $\frac{1}{2}$ b)	1	2,10	1	2,10	do. Champlain-See. Seybert.
do.	—	1	—	1	2,11	do. Dageröe, Finnland. Berzelius.
2fach do.	(a+2b)	1	2,25	1	2,26	do. Insel Pice. Hochstetter.
do.	—	1	—	1	2,28	do. Taberg. H. Rose.

e) Eisen-Kalk-Talk-Augit oder gem. Augit (Breislakit).

$$(\dot{R} < \dot{Fe}, \dot{Ca}, \dot{Mg})$$

Berechnet. Gefunden.

		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	
Einfach Augit	(a+b)	1	2,0	1	1,98	Augit aus Porphy, Zigelon-Berg. Kudernatsch.
do.	(a+b)	1	2,00	1	2,04	Augit, Ternuay, Vogesen. Delesse.

	Berechnet. Gefunden.					
	\ddot{R}	$\ddot{Si} + \ddot{Al}$	\ddot{R}	$\ddot{Si} + \ddot{Al}$		
Einfach Augit	—	—	1	2,06	Augit, Lava, Vesuv. Kudernatsch.	
1½ Augit	(a+1½b)	1	2,10	1	2,08	do. Björngresweden, Dallkarlien. H. Rose.
do.	—	—	—	1	2,10	do. do.
do.	—	—	—	1	2,10	do. Aetna. Kudernatsch.
1½ do.	(a+1½b)	1	2,14	1	2,13	do. aus der Rhön. Kudernatsch.
do.	—	—	—	1	2,15	do. Gillenfelder Maar, Eifel, Kudernatsch.
4fach do.	(a+4b)	1	2,50	1	2,48	Brauner Augit, Pargas. Nordenskiöld.

f) Kalk-Talk-Augit oder Diopsid.

(Baikalit, Fassait, Pyrgom).

$(\ddot{R} < Mg, Ca)$						
Berechnet. Gefunden.						
	\ddot{R}					
	$\ddot{St} + \ddot{Al}$	\ddot{R}	$\ddot{Si} + \ddot{Al}$	\ddot{R}		
¾ Diopsid.	(3a+2b)	1	1,87	1	1,88	Weisser Diopsid, Achmatowsk. Hermann.
do.	—	—	—	1	1,90	Fassait, Fassathal. Wackenroder.
do.	—	—	—	1	1,91	Weisser Diopsid, Orzijerofi. H. Rose.
do.	—	—	—	1	1,91	Augit, Langbanshyttan. Reuterskiöld.
Einfach do.	(a+b)	1	2,0	1	1,95	Diopsid, Tammara, Finnland. Bonsdorf.
do.	—	—	—	1	1,97	do. Langbanshyttan. Hisinger.
do.	—	—	—	1	1,99	do. Reichenstein. Scheerer.
do.	—	—	—	1	2,00	do. Brasilien. Kussin.
do.	—	—	—	1	2,04	do. Langbanshyttan. H. Rose.
1½ do.	(a+1½b)	1	2,10	1	2,12	Bläulich - grüner Diopsid. Pargas. Nordenskiöld.
2fach do.	(a+2b)	1	2,25	1	2,26	Diopsid. Neussa-Alpe. Lauzier.
do.	—	—	—	1	2,27	Weisser Diopsid, Tjötten. Trolle-Wachtmeister.

3) Salit (Malakolith).

Form wie Augit.

Spaltbar ∞ P (M) deutlich; P ∞ (P) vollkommen bis blättrig.

Heteromer:

$$\left. \begin{aligned} (a) &= \ddot{R}_4(\ddot{Si}_3) \\ (b) &= \ddot{R}_2(\ddot{Si}_3) \end{aligned} \right\} (\ddot{Si} = \left\{ \begin{array}{l} \ddot{Si} \\ \ddot{Al} \end{array} \right.$$

($\ddot{R} < Mg, Ca$)

Berechnet, Gefunden.

Einfach Salit.	(a+b)	1	2,0	1	2,02	Salit, Sola. H. Rose.

4) Uralit.

Form wie Augit.

Gew. Comb. $\infty P. P. \infty P\infty. (\infty P\infty).$

Spaltbar $\infty P2 (m).$

Heteromer.

$$\left. \begin{aligned} (a) &= \dot{R}_4(\ddot{Si}_3) \\ (b) &= \dot{R}_2(\ddot{Si}_3) \end{aligned} \right\} (\ddot{Si}) = \left\{ \begin{array}{l} \ddot{Si} \\ \ddot{Al} \end{array} \right.$$

($\dot{R} < \dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{Fe}$)

Berechnet, Gefunden.

3fach Uralit.	(a+3b)	1	2,40	1	2,36	Uralit, Baltjam-See, Ural. Kudernatsch.

II. Amphibolische wasserfreie Pyroxene

mit $\infty P2 (m).$

1) Amphibol.

C 75°10'; OP(t); ($\infty P\infty(l)$); $\infty P2(m) 124^\circ 30'$;
P2(n) 148°30'.

Spaltbar $\infty P2(m)$ sehr vollkommen; orthodiagonal
und klinodiagonal sehr unvollkommen.

H 5—6. G. 2.9—3.4.

Heteromer.

$$\left. \begin{aligned} (a) &= \dot{R}_4(\ddot{Si}_3) \\ (b) &= \dot{R}_2(\ddot{Si}_3) \end{aligned} \right\} (\ddot{Si}) = \left\{ \begin{array}{l} \ddot{Si} \\ \ddot{Al} \end{array} \right.$$

a) Mangan-Amphibol.

($\dot{R} < \dot{Mn}$)

Berechnet, Gefunden.

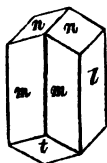
$1\frac{1}{2}$ Mangan-Am- phibol	(a+1 $\frac{1}{2}$ b)	1	2,14	1	2,14	Mangan-Amphibol, Com- mington, N.-O. Hermann.

b) Eisen-Natron-Amphibol oder Arfvedsonit (Aegyrin).

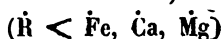
($\dot{R} < \dot{Fe}, \dot{Na}$)

Berechnet, Gefunden.

$1\frac{1}{2}$ Arfvedsonit 4fach do.	(a+1 $\frac{1}{2}$ b)	1	2,10	1	2,11	Aegyrin, Brevig. Plantamour. Arfvedsonit, Grönland. v. Kobell.
	(a+4b)	1	2,40	1	2,43	



c) *Eisen-Kalk-Talk-Amphibol oder Hornblende.*
(Carinthin, Pargasit, Kalamit, basaltische Hornblende, gem.
Hornblende).

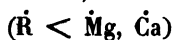


Berechnet. Gefunden.

		\bar{R}	$\bar{\text{Si}} + \bar{\text{Al}}$	\bar{R}	$\bar{\text{Si}} + \bar{\text{Al}}$	
$\frac{1}{2}$ Hornblende	(3a+b)	1	1,71	1	1,73	Carinthin, Sausalpe, Clausbruch.
Einfach do.	(a+b)	1	2,0	1	2,04	Paragasit, Pargas. Bonsdorf.
do.	—	—	—	1	2,05	Hornblende aus Diorit, Kalmajaewa, Ural. Henry.
do.	—	—	—	1	2,05	do. Cernosin, Böhmen. Göschten.
$1\frac{1}{2}$ do.	(a+1 $\frac{1}{2}$ b)	1	2,10	1	2,08	do. Slettmyran, Fahlun. Hisinger.
$1\frac{1}{2}$ do.	(a+1 $\frac{1}{2}$ b)	1	2,14	1	2,13	do. Zsidowacz, Ungarn. Kussin.
do.	—	—	—	1	2,15	Basaltische Hornblende, Vogelsberg. Bonsdorf.
$1\frac{2}{3}$ do.	(a+1 $\frac{2}{3}$ b)	1	2,18	1	2,16	Hornblende, Kienrudgrube. Kongsberg. Kudernatsch.
do.	—	—	—	1	2,19	do. Nordmark. Bonsdorf.
2fach do.	(a+2b)	1	2,25	1	2,24	do. Kimito. Moberg.
do.	—	—	—	1	2,24	do. Lindbo. Hisinger.
do.	—	—	—	1	2,25	Basaltische Hornblende. Bilin. Hermann.
do.	—	—	—	1	2,26	Hornblende aus Gabbro. Veltlin. Kudernatsch.
3fach do.	(a+3b)	1	2,40	1	2,36	do. aus Gneiss. Helsingfors. Pipping.
do.	—	—	—	1	2,38	do. Nora, Westmannland. Klaproth.
do.	—	—	—	1	2,39	do. Haavi, Fiellesfeld. Suckow.
9fach do.	(a+9b)	1	2,62	1	2,68	do. Garpenberg. Hisinger.

e) *Kalk-Talk-Amphibol oder Grammatit.*

(Strahlstein, Tremolit.)



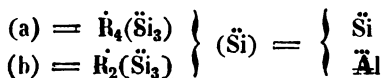
Berechnet. Gefunden.

		\bar{R}	$\bar{\text{Si}} + \bar{\text{Al}}$	\bar{R}	$\bar{\text{Si}} + \bar{\text{Al}}$	
2fach Grammatit	(a+2b)	1	2,25	1	2,21	Strahlstein, Pennsylvanien. Seybert.
do.	—	—	—	1	2,23	Grammatit, Gulsjöe. Bonsdorf.
do.	—	—	—	1	2,23	do. Cziklowa. Beudant.
$2\frac{1}{2}$ fach do.	(a+2 $\frac{1}{2}$ b)	1	2,33	1	2,28	Tremolit, St. Gotthardt. Damour.
do.	—	—	—	1	2,31	do. do. Scheerer.
do.	—	—	—	1	2,32	Grammatit, Fahlun. Bonsdorf.
do.	—	—	—	1	2,33	do. Åcker, Bonsdorf.
do.	—	—	—	1	2,34	do. Taberg, Bonsdorf.

B. Asbestartige wasserfreie Pyroxene oder gemeine Asbeste.

Parallel- auch untereinanderlaufend-fasrige Structur.

Heteromer.



a) Eisen-Asbest.

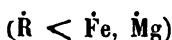


G. 3,74.

Berechnet. Gefunden.

	\dot{R}	$\ddot{Si} + \ddot{Al}$	\dot{R}	$\ddot{Si} + \ddot{Al}$	
$\frac{3}{8}$ Eisen-Asbest	$(3a+2b)$	1 1,87	1 1,90	Eisen-Asbest, Fundort (?)	
				Gruner.	

b) Eisen-Talk-Asbest.



Berechnet. Gefunden.

	\dot{R}	$\ddot{Si} + \ddot{Al}$	\dot{R}	$\ddot{Si} + \ddot{Al}$	
$\frac{1}{2}$ Eis.-Talk-Asb.	$(4a+b)$	1 1,66	1 1,66	Asbest, Pitkäranda, Hess.	
$\frac{1}{3}$ do.	$(a+1\frac{1}{3}b)$	1 2,10	1 2,08	do. Koruk, Grönland. Lappe.	
$\frac{1}{2}$ do.	$(a+1\frac{1}{2}b)$	1 2,18	1 2,19	do. aus Serpentin, Tschossewaja, Ural. Heinze.	

c) Talk-Kalk-Asbest oder Kymatin.



Berechnet. Gefunden.

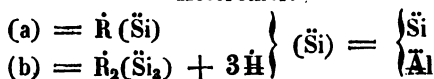
	\dot{R}	$\ddot{Si} + \ddot{Al}$	\dot{R}	$\ddot{Si} + \ddot{Al}$	
Einf. Kymatin	$(a+b)$	1 2,0	1 2,03	Asbest, Zillerthal. Meizendorf.	
$\frac{1}{3}$ do.	$(a+1\frac{1}{3}b)$	1 2,18	1 2,19	do. Tarantaise. Bonsdorf.	
2fach do.	$(a+2b)$	1 2,25	1 2,22	Kymatin, Kuhnsdorf, Voigtland. Rammelsberg.	

B. Wasserhaltige Pyroxene.

I. Augitische wasserhaltige Pyroxene mit ∞P .

1) Diallag.

Heteromer.



A. Krystallisirte Diallage.

Monoklinoëdrisch.

C. 72° ungefähr; ∞P 86° ungefähr (Mohs).

Spaltbar orthodiagonal höchst vollkommen, klinodiagonal und ∞P undeutlich.

H. 4—5. G. 3—3,5.

a) Eisen-Talk-Diallag oder Bronzit.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$(\dot{R} < \dot{Mg}, \dot{Fe})$			$(\dot{R} < \dot{Mg}, \dot{Fe})$			
		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	
$\frac{1}{4}$ Bronzit	(24a+b)	1	2,07	0,11	1	2,01	0,10	Bronzit, Ultenthal. Regnault.
$\frac{1}{8}$ do.	(18a+b)	1	2,10	0,15	1	1,98	0,14	do. Gulsen. Regnault.

b) Kalk-Talk-Diallag.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$(\dot{R} < \dot{Mg}, \dot{Ca})$			$(\dot{R} < \dot{Mg}, \dot{Ca})$			
		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	
$\frac{1}{4}$ Kalk-Talk-Diallag	(24a+b)	1	2,07	0,11	1	2,11	0,11	Diallag, Prato bei Florenz. Köhler.
$\frac{1}{8}$ do.	(18a+b)	1	2,10	0,15	1	2,10	0,14	do. Salzburg. Köhler.
$\frac{1}{8}$ do.	(12a+b)	1	2,14	0,21	1	2,01(?)	0,21	do. Traunstein. Regnault.
$\frac{1}{8}$ do.	(5a+b)	1	2,28	0,42	1	2,27	0,46	Stellit (?) Forth und Clyde-Kanae. Thomson.

c) Talk-Diallag.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$(\dot{R} < \dot{Mg})$			$(\dot{R} < \dot{Mg})$			
		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	
$\frac{1}{8}$ Talk - Di- allag	(5a+b)	1	2,28	0,42	1	2,28	0,43	Talk-Diallag, Presnitz, Böhmen. Scheerer.
$\frac{1}{4}$ do.	(4a+b)	1	2,33	0,50	1	2,34	0,52	do. Gastein. Scheerer.

A. Asbestartiger Diallag.

Fasrige Structur.

a) Asbestartiger Kalk-Talk-Diallag.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$(\dot{R} < \dot{Mg}, \dot{Ca})$			$(\dot{R} < \dot{Mg}, \dot{Ca})$			
		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	
$\frac{1}{8}$ Kalk-Talk-Di- allag Asbest	(18a+b)	1	2,10	0,15	1	2,07	0,13	Asbestartiger Diallag, Reichenstein. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,14	0,15	do. Tyrol. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,13	0,15	Bergkork, Tyrol. Scheerer.

C. Dichter Diallag.

Dicht.

a) Dichter Kalk-Talk-Diallag oder Nephrit.



		Berechnet.			Gefunden.			
		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	
$\frac{1}{14}$ Nephrit	(18a+b)	1	2,10	0,15	1	2,10	0,15	Nephrit, Türkei, Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,14	0,15	do. Neuseeland, Scheerer,

b) Dichter Talk-Diallag oder Neolith.



		Berechnet.			Gefunden.			
		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	
$\frac{1}{13}$ Neolith	(12a+b)	1	2,14	0,21	1	2,11	0,21	Dichter Talk - Diallag, Kl.-Bernhardt, Berthier.
$\frac{1}{3}$ do.	(9a+b)	1	2,18	0,27	1	2,16	0,26	Lichter Neolith, Arendal, Scheerer.
$\frac{2}{3}$ do.	(9a+2b)	1	2,30	0,46	1	2,27	0,45	Dunkler do. Arendal, Scheerer.
—	—	—	—	—	1	2,30	0,45	Neolith. Eisenach, Scheerer.
$\frac{1}{2}$ do.	(2a+b)	1	2,50	0,75	1	2,40	0,82	Spadait, Capo di Bove, v. Kobell.

II. Amphibolische wasserhaltige Pyroxene mit ∞P_2 .

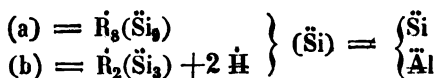
1) Anthophyllite.

A. Krystallinische Anthophyllite.

$\infty P_2(m)$ 125°36' (Scheerer).

Spaltbar ∞P_2 deutlich; orthodiagonal sehr vollkommen bis blättrig; klinodiagonal unvollkommen.

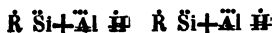
Heteromer.



a) Eisen-Talk-Anthophyllit.



Berechnet. Gefunden.



$\frac{1}{4}$ Anthophyllit	(2a+b)	1	2,33	0,11	1	2,23	0,11	Anthophyllit, Kongsberg, Vopelius.
----------------------------	--------	---	------	------	---	------	------	------------------------------------

b) *Kalk-Talk-Anthophyllit oder Stellit.*

$(R < Mg, Ca)$

		Berechnet.			Gefunden.			
		R	Si+Al	H	R	Si+Al	H	
Einfach Stellit	(a+b)	1	0,20	0,20	1	2,31	0,22	Stellit, Bergen-Hill. N.-Yersey. Beck.
do.	—	—	—	—	1	2,38	0,24	Anthophyllit (?) Perth. Thomson.
do.	—	—	—	—	1	2,38	0,24	do. Reichenstein. Scheerer.

c) *Kalk-Natron-Anthophyllit oder Pektolith.*

$(R < Ca, Na)$

		Berechnet.			Gefunden.			
		R	Si+Al	H	R	Si+Al	H	
Einfach Pektolith	(a+b)	1	2,40	0,20	1	2,24	0,28(?)	Pektolith, Monte-Baldo. v. Kobell.
do.	—	—	—	—	1	2,51	0,22	do. Bergen-Hill, N.-Yersey. Whitney.
do.	—	—	—	—	1	2,72(?)	0,22	do. Isle Royal, Obersee. Whitney.

B. Asbestartige Anthophyllite.

Fasrig.

a) *Asbestartiger Eisen-Natron-Anthophyllit oder Krokydolith.*

$(R < Fe, Na)$

		Berechnet.			Gefunden.			
		R	Si+Al	H	R	Si+Al	H	
1½ Krokydolith	(a+1½b)	1	2,45	0,27	1	2,42	0,25	Krokydolith, Oranje River, Afrika. Klaproth.
2fach do.	(a+2h)	1	2,50	0,33	1	2,59	0,34	do. Stromeyer (a).
3fach do.	(a+3b)	1	2,57	0,42	1	2,57	0,48	do. Stromeyer (b).

2) Talk.

$$\left. \begin{aligned} (a) &= R_8(\dot{S}i_9) \\ (b) &= R_2(\dot{S}i_3) + 2H \end{aligned} \right\} (\dot{S}i) = \left\{ \begin{aligned} \dot{S}i \\ \bar{A}l \end{aligned} \right.$$

A. Krystallinischer Talk.

∞P2(m) 105°50' (Scheerer),

Spaltbar orthodiagonal (?) höchst vollkommen bis blättrig;

Spuren nach anderen Richtungen.

H. 1. G. 2,56—2,75.

a) *Gemeiner Talk.*

$(R < Mg)$

		Berechnet.			Gefunden.			
		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	
A-Talk	(a)	1	2,25	—	1	2,27	—	Talk, Chamounithal. Marignac.
$\frac{1}{2}$ do.	(4a+b)	1	2,29	0,06	1	2,30	0,06	do. Raschkina, Ural. Hermann.
Einfach do.	(a+b)	1	2,40	0,20	1	2,44	0,21	do. strahliger, St. Gotthardt. Scheerer.
$1\frac{1}{2}$ do.	(a+1 $\frac{1}{2}$ b)	1	2,45	0,27	1	2,49	0,26	do. gemeiner, Rhode Island. Delesse.
2fach do.	(a+2b)	1	2,50	0,33	1	2,51	0,32	do. Tyrol. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,52	0,34	do. YttreSogn. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,54	0,35	do. Røraas. Scheerer.
do.	—	1	2,50	0,33	1	2,48	0,35	Talk, Roubjerg. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,48	0,36	do. Tyrol. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,51	0,33	do. Wallis. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,50	0,33	do. Mautern. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,50	0,34	do. St. Gotthardt. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,51	0,33	do. Fenestrelles. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,51	0,32	do. Glocknitz. Scheerer.
3fach do.	(a+3b)	1	2,57	0,42	1	2,55	0,44	do. Fahlun. Scheerer.

B. Asbestartiger Talk.

Fasrig.

a) Talk-Asbest.

($\dot{R} < \dot{Mg}$)

		Berechnet.			Gefunden.			
		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	
Einfach Talk-Asbest	(a+b)	1	2,40	0,20	1	2,39	0,19	Talk-Asbest. St. Gotthardt. Scheerer.

C. Dichter Talk oder Speckstein.

(Meerschaum, Topfstein).

(Dicht).

a) Talk-Speckstein.

($\dot{R} < \dot{Mg}$)

		Berechnet.			Gefunden.			
		\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	\dot{R}	$\dot{Si} + \dot{Al}$	\dot{H}	
2fach Speckstein	(a+2b)	1	2,50	0,33	1	2,51	0,33	Speckstein, China. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,52	0,33	do. Wunsiedel. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,53	0,34	do. Parma. Scheerer.
3fach do.	(a+3b)	1	2,57	0,42	1	2,53	0,41	Topfstein, Zöblitz. Scheerer.
12fach do.	(a+12b)	1	2,81	0,75	1	2,84	0,77	Meerschaum, Türkei. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,84	0,77	do. Griechenland. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,94	0,79	do. Fundort (?). Scheerer.

XXXI

Ueber die Zusammensetzung der bei der Porzellanfabrikation in China angewendeten Substanzen.

Von

Ebelmen und **Salvétat**.

(Im Auszuge aus *Ann. de chim. et de phys.* XXXV, 312.)

Zweite Abhandlung

Im ersten Theile dieser Abhandlung*) haben die Verfasser die Resultate der Untersuchung über die zur Bereitung des Porzellans von den Chinesen angewendeten Stoffe veröffentlicht; in diesem zweiten Theile folgen die Resultate ihrer Versuche über die zur Verzierung dienenden Substanzen.

In Europa bedient man sich zur Verzierung des Porzellans verschiedener Verfahren; entweder wendet man verschieden gefärbte Massen an, oder mischt den färbenden Stoff mit der Glasur, oder trägt die Farben auf die Oberfläche des weissen Porzellans auf. Die beiden ersten Methoden erfordern einen Temperaturgrad, der eben so hoch ist, wie der zum Porzellanbrennen selbst erforderliche (*Scharffeuerfarben-coleurs de grand feu.*) Malt man aber auf die Oberfläche des Porzellans, so wendet man Farben an, die zu ihrer Verglasung eine weniger hohe Temperatur verlangen; diese Farben nennt man *Muffelfarben*.

Die Farben, deren sich die Chinesen bedienen, lassen sich mit den europäischen *Scharffeuerfarben* und *Muffelfarben* vergleichen. Unter den erstern befinden sich nur einige, welche auf europäischem Porzellan noch nicht hervorgebracht werden konnten, vorzüglich eine hell bläulich grüne Farbe (*céladon*), die bald ins Orange, bald ins Violette ziehenden rothen durch Kupferoxyd hervorgebrachten Gründe, das Türkis-Blau, ein Violett; sie zeichnen sich alle durch grosse Zartheit, oder grossen Glanz aus, so dass es von grösstem Interesse wäre, sie nachahmen zu können.

*) D. Journ. 52, 487.

Die Verfasser behandeln hier nur die Muffelfarben. Das zur Untersuchung verwendete Material ist theils der Sammlung des Pater Ly, theils der Sammlung der *Ecole de Mines*, und dem *Musée ceramique* entnommen; diese Farben werden insbesondere in King-te-tching angewandt. Ferner benutzten sie die zu Canton gebräuchlichen Farben, die theils durch Hrn. Itier, theils durch den brittischen Gesandten in Shang-Hai, Hrn. Rutherford-Alcock gesammelt waren.

Die von Itier eingesandten Farben von Canton sind von dem Tische eines chinesischen Malers, der eben mit Malen beschäftigt war, genommen; ihre Aechtheit ist demnach verbürgt. Die von Rutherford-Alcock dem *Musée ceramique* zu Sèvres geschenkten Farben scheinen derselben Art zu sein, wie die, welche im Krystallpalast ausgestellt waren.

In Europa und namentlich in Sèvres mischt man die färbenden Metalloxyde mit einem Flusse, dessen Zusammensetzung sich je nach der Natur der Farbe ändert. Der am häufigsten angewendete Fluss ist der *Graufluss (fondant aux gris)*, der für Grau, Schwarz, Roth, Blau und Gelb dient und durch Zusammenschmelzen von

Mennige	6 Th.
Quarzsand	2 „
Geschmolzener Borax	1 „

erhalten wird.

Die Farben werden meist so erhalten, dass man 3 Theile Fluss auf 1 Theil Metalloxyd nimmt, so dass sie im Allgemeinen folgende Zusammensetzung haben:

Kieselsäure	16,7
Bleloxyd	50,0
Borax	8,3
Färbendes Oxyd	25,0
	<hr/> 100,0

Die Mischung der Oxyde mit dem Flusse wird nun vor der Anwendung entweder geschmolzen oder gefrittet, oder die Oxyde werden mit dem Flusse einfach gemischt. Wenn die Farbe durch eine Verbindung des Oxydes mit dem Flusse erzeugt werden soll, so müssen beide vor der Anwendung geschmolzen werden, damit sie den zum Gebrauche geeigneten Farbenton habe. Ist aber die Farbe dem Oxyde selbst eigenthümlich, so darf man dieses vorher nicht mit dem Flusse schmelzen, weil sie dadurch

beträchtlich verändert würde; zu dieser Art von Farben gehört das Eisenoxyd in seinen Nüancen. Alle Farben müssen aber beim Brennen gleichzeitig schmelzen und einen glatten, gleichförmigen Ueberzug bilden: diese Bedingung ist unerlässlich. —

Die chinesischen Malereien erfüllen nun keineswegs diese Bedingungen der Gleichförmigkeit in der Dicke und in den Farben; die einen sind glänzend, vollkommen geschmolzen und in einer solchen Dicke aufgetragen, dass sie auf der Oberfläche hervorragten, wie z. B. die rothen, blauen, grünen und gelben; andre, wie das Eisenroth und Schwarz, erscheinen fast immer trübe oder sind nur an schwachen Stellen wenig verglast und immer schwächer als jene aufgetragen.

Die chinesischen Malereien haben übrigens einen von den unsrigen ganz verschiedenen Charakter; weder die Figuren noch andre Gegenstände sind modellirt, sondern rothe oder schwarze Züge bilden alle Contouren; die Farben stufen sich nicht ab. Sie werden in gleichförmigen Schichten aufgetragen und auf diese entweder dieselbe oder andere Farben oder Metalle aufgesetzt. Die Mischung auf der Palette scheint bei den Chinesen nicht in Gebrauch zu sein. Ihre Gemälde, genauer betrachtet, erinnern vielmehr an die Mosaikarbeiten.

Schon bei Betrachtung der Dicke der Farben und ihrer geringen Intensität konnte man auf den Schluss geführt werden, dass sie eine viel geringere Menge färbender Substanzen enthalten, als unsre Farben. Sie sind, wie auch die Versuche der Verfasser bestätigen, *emailartig*.

Die chinesischen Namen oder sonstige Bezeichnungen, welche den angewandten Proben beigegeben waren, sind von Stanislas Julien übersetzt worden. Die Farben sind entweder mechanisch zur Anwendung noch gar nicht verarbeitet, sie bilden mehr oder weniger grosse Fragmente und sind mit dem generellen Namen *Seng* bezeichnet; oder sie sind pulverisirt und zur Malerei vollständig vorbereitet; diese führen den Namen *Si*.

1. Ueber einige Rohstoffe und isolirte Oxyde.

Sy-chy-mo d. i. feines Steinpulver. — Dies ist ein kiesel-säurehaltiges Pulver, amorph, grau, sich weiss brennend. Mit der Loupe bemerkt man einige Glimmerblättchen darin. Vor dem Löthrohre unschmelzbar. Es zeigt alle Eigenschaften wie

Kieselsand, dessen wir uns zur Erzeugung von Krystallglas und Glasflüssen bedienen. Die Analyse gab:

Glühverlust	0,40
Thonerde	0,15
Eisenoxyd	0,45
Kalk u. Magnesia	Spuren.
Kieselsäure	98,70
	<hr/> 99,70.

Den Sy-chy-mo benutzen die Chinesen wahrscheinlich zur Erzeugung ihrer gefärbten Emails. Nach Pater Ly sollen sie damit die schon zubereiteten Farben härten, wenn sie zu leicht flüssig sind.

Yuen-feng, d. i. Bleimehl. Vier verschiedene Proben dieses Stoffes haben sich durch die Analyse als Bleiweiss erwiesen. Dies Bleiweiss löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure unter Zurücklassung einiger Flocken Kieselsäure; es enthält nur Spuren von Kupferoxyd und keine Spur Essigsäure.

Fan-hong. Ist ein rothes, an den Fingern haftendes, leichtes, in siedender Salzsäure und Schwefelsäure lösliches Pulver, von Salpetersäure sehr schwer angreifbar. Die Verfasser analysirten zwei verschiedene Sorten, a) aus der Sammlung der *Ecote des Mines*, b) aus der Sammlung des *Musée ceramique*, deren Zusammensetzung war:

	a.	b.
Feuchtigkeit	1,00	1,20
Kieselsäure	3,90	3,12
Thonerde	Spuren	3,00
Eisenoxyd	95,00	92,14
Kalk	Spuren	Spuren.
Magnesia	Spuren	—
Verlust	0,10	0,14
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die Chinesen scheinen dieses Eisenoxyd durch Glühen natürlich abgesetzter gelber Ockerarten zu bereiten; doch ist dies nicht mit Sicherheit zu bestimmen, da nach Angaben von Pater d'Entrecolles den Chinesen der Vitriol, welchen sie *Tsao-fan* nennen, und auch der feste Rückstand bei seiner Destillation genau bekannt ist. Sie benutzen diese Farbe mit Bleiweiss oder Bleisilikat gemischt zur Erzeugung verschiedener Arten von Roth.

Thsing-hoa-tao. Es giebt davon verschiedene Sorten. Alle diese sind dasselbe Material in verschiedenem Zustande der Zubereitung; die eine ist das Rohmaterial, so wie es aus der Grube

kommt, andere sind dasselbe, nur mehr oder weniger fein gepulvert.

Pater Ly hatte dasselbe Material unter dem Namen *Ching-lan*, d. i. Dunkelblau, eingesandt.

Das rohe Material bildet unregelmässige, cavernöse Fragmente, ist dunkelbraun, ins Grünliche, giebt ein bräunliches, an den Fingern haftendes Pulver. Beim Erhitzen giebt es Wasser und wird nach längerem Glühen mehr grün; der Glühverlust beträgt 20,0 p. C. Es enthält Mangan- und Kobaltoxyd, aber diese Oxyde bilden nicht die ganze Masse der Stücke. Salzsäure lässt ein Thonerdesilikat zurück, das ungefähr 40,0 p. C. der Masse ausmacht. Die Lösung in Salzsäure erfolgt unter Chlor-entwicklung und enthält die Metalle gelöst. Die Analyse des rohen, a, und des gepulverten Minerals, b, hat gegeben:

	a.	b.
Glühverlust (Wasser und Sauerstoff)	20,00	4,00
Kieselsäure, unlöslicher Rückstand	37,46	27,00
Kupferoxyd	0,44	2,00
Thonerde	4,75	
Manganoxyd	27,50	65,00
Kobaltoxyd	5,50	
Eisenoxyd	1,65	
Kalk	0,60	1,00
Magnesia	Spuren.	Spuren.
Arsenige Säure	Spuren.	1,00
Nickeloxyd, Schwefel	Spuren.	„
	<hr/> 97,90.	<hr/> 100,00.

Vor dem Löthrohre giebt das Pulver mit Borax eine rosenrothe, schwach blaugefärbte Perle. Auf einem Stück Porzellan von Sèvres mit dem Pinsel aufgetragen, dann glasirt und im Scharffeuer gebrannt, gab dieser Körper dünn aufgetragen Blau, stärker aufgetragen Grau-Blau. Die Chinesen bedienen sich dieses Körpers zur Erzeugung der blauen Malereien unter der Glasur; oder auch, ist das Material an Kobaltoxyd reich genug, zur Bereitung der blauen Muffelfarben und selbst zur Bereitung des Schwarz.

Alle Proben stammen aus der Provinz Yun-Nan, wo man das Erz auf dem Gipfel eines Berges gräbt. Vor der Anwendung wird es zerkleinert und geröstet.

2. Die rohen und präparirten Farben.

Die Sammlung der Farben, welche die Verfasser untersuchten, enthält fast immer das rohe Material, und dasselbe mecha-

nisch zubereitet und zum Malen fertig neben einander. Bei der mechanischen Zubereitung fügt man, indem man sie zerreibt, gleich den *Yuen-feng* hinzu, wenn die Farbe leichtflüssig werden soll, oder den *Sy-chy-mo*, wenn man sie strengflüssig machen will. Im ersten Falle muss die rohe Farbe dieselbe Zusammensetzung haben, wie die präparirte, im zweiten Falle eine Verschiedenheit stattfinden.

Die rohen Farben sind im Allgemeinen unregelmässige, gläserige Stücke, bald durchscheinend, bald undurchsichtig; sie haben alle dieselbe Farbe, wenn die Farbe einfach ist, und verschiedene Färbungen, wenn sie aus zwei oder mehreren Farben gemischt sind. Die Verhältnisse, in welchen man den *Yuen-feng* den Farben, die diesen Zusatz bedürfen, hinzusetzt, sind verschieden, selbst für ein und dieselbe Farbe. Es ist dies auch in einem Lande nicht anders möglich, in welchem das Rohmaterial aus sehr entlegenen Distrikten kommt, wo die Farben nicht von demselben Fabrikanten zubereitet werden und die Temperatur des Brennens der Malereien ganz von der Willkür des Malers abhängt. —

Die chinesischen Farben haben folgende gemeinsame Eigenschaften. In kalten Säuren lösen sie sich langsam, in heissen leicht auf. Die Lösungen enthalten: Bleioxyd, Alkalien und das färbende Oxyd. Dabei scheidet sich Kieselsäure aus, die mit Chlorblei gemischt ist, wenn Salzsäure zur Lösung angewendet wurde. Die Leichtigkeit der Zersetzung hängt von der Natur des färbenden Stoffes ab.

An feuchter Luft überziehen sie sich in gepulvertem Zustande mit kohlensaurem Bleioxyd, das man durch verdünnte Salpetersäure hinwegnehmen kann. Frisch zerriebene Stücke mit kalter, verdünnter Salpetersäure behandelt, zeigen kein Aufbrausen und es wird kein Blei daraus aufgelöst.

1. *Weiss*. Die Chinesen haben verschiedene Sorten Weiss, die nach ihrer Güte als 1., 2., 3. u. s. w. Qualität unterschieden werden. Die Verf. haben folgende in der Sammlung zu Sèvres aufbewahrte Sorten untersucht:

Po-ly-pé, d. h. wörtlich Glas-Weiss erster Qualität.

Chang-pé, Weiss zweiter Qualität.

Pon-pé.

Die übrigen rohen Weiss (*Seng*) oder pulverisirten Weiss

(Si) schienen dieselben Eigenschaften zu haben, wie die vorigen und sind daher von den Verfassern nicht analysirt worden. Sie sind:

Chang-yan-pé. — Europäisch besseres Weiss.

Sué-pé. — Schneeweiss dritter Qualität.

Yan-yué-pé. — Europäisch Mondweiss.

Die letzte weisse Farbe ist etwas grünlich und ist ein Gemisch von einem der genannten Weiss mit einem durchscheinenden Grün, von dem später die Rede ist.

Seng-po-ly-pé. Nach Pater Ly die weisse Farbe erster Qualität, die keines Zusatzes von *Yuen-feng* bedarf. Dieses Weiss besteht aus verschiedenen, theils undurchsichtigen, theils opalisirenden, theils grauen und blasigen Bruchstücken; sie gaben alle ein farbloses Pulver. Die Undurchsichtigkeit rührt von Arsensäure her. Zinnoxid war nur in Spuren nachzuweisen. Die Analyse ergab:

Feuchtigkeit	0,40
Kieselsäure	37,00
Bleioxyd	44,39
Arsensäure	6,00
Eisenoxyd	0,28
Thonerde	0,27
Kalk	0,75
Magnesia	Spuren.
Kali	9,50
Natron	0,05
Kupferoxyd	Spuren.
	<hr/> 98,64.

Seng-chang-pé. Nach Ly Weiss zweiter Qualität und bedarf keines Zusatzes von *Yuen-feng*. Es sieht wie das Vorhergehende aus und hat die Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	0,50
Kieselsäure und Zinnoxid	37,50
Bleioxyd	50,94
Arsensäure	5,00
Thonerde	0,15
Eisenoxyd	0,30
Kalk	0,60
Magnesia	Spuren.
Kali	3,43
Natron	0,34
Kupferoxyd	Spuren.
	<hr/> 98,76.

Diese Zusammensetzung ist von der der vorigen Sorte sehr verschieden; das darin enthaltene Alkali beträgt nur ein Drittel von dem des Weiss *Po-ly-pé*. Die Zahlen würden ohne Zweifel

weniger differiren, wenn die Farbe homogen wäre; sie besteht aber, wie schon angegeben, aus undurchsichtigen Fragmenten, welche mehr Blei und grauen, welche keine arsenige Säure zu enthalten scheinen.

Seng-pou-pé. Nach Ly: Weiss dritter Qualität; man mischt 1 Pfd. davon mit 12 Unzen *Yuen-feng*. Man findet darin wohl auch die undurchsichtigen und opalisirenden Bruchstücke, welche bei *Po-ly-pé* beschrieben worden sind, aber sie sind mit einer grauen sandigen Substanz innig gemischt, die das Pulver des eben beschriebenen *Sy-chy-mo* zu sein scheint.

Die undurchsichtigen Stücke enthielten Arsensäure und 38 p. C. reine Kieselsäure, welche Zahl so ziemlich mit der aus *Po-ly-pé*, eben so aus *Chang-pé* erhaltenen übereinstimmt. Das graue Pulver wurde so viel als möglich getrennt und für sich analysirt. Die Analyse gab die Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	0,25
Kieselsäure	70,60
Bleioxyd	23,70
Arsensäure	1,50
Thonerde	0,42
Eisenoxyd	0,35
Kalk	0,23
Kali	4,00
Natron	Spuren.
Kupferoxyd	Spuren.
	<hr/>
	101,05.

Diese Zusammensetzung des grauen Pulvers erklärt vollkommen die von Pater Ly angegebene Verwendung desselben, dass nämlich 12 Th. Bleiweiss mit 16 Th. der Verbindung, die er *Pou-pé* nennt, versetzt werden.

Ya-pé, d. h. Elfenbeinweiss; wörtlich, Zahnweiss. Diese Farbe war zum Malen ganz fertig vorbereitet. Es wurden dieselben Bestandtheile darin aufgefunden, welche die Vorhergehenden enthalten, nur ist das Alkali zum Theil durch Bleioxyd ersetzt. Die Zusammensetzung der Farbe, welche mit Salpetersäure übergossen ein geringes Aufbrausen zeigt, ist:

Wasser und Kohlensäure	0,40
Kieselsäure	36,00
Bleioxyd	54,00
Arsensäure	5,60
Eisenoxyd	0,80
Kalk und Magnesia	1,20
Kali und Natron, Verlust	2,00
	<hr/>
	100,00.

Die Arsensäure dient, wie es scheint, den Chinesen vorzugsweise als Mittel, die Glasflüsse undurchsichtig zu machen; doch sind ihnen auch der Gebrauch und die Eigenschaften des Zinnoxides bekannt. Die Verf. analysirten das Email eines chinesischen Gefässes und fanden darin Zinnoxid. Das Email bestand aus

Kieselsäure	38,00
Bleioxyd	51,00
Kupferoxyd	Spuren.
Zinnoxid	10,41
Kali und Verlust	0,59
	<u>100,00.</u>

Schwarze Farben.

Die Verfasser haben vier verschiedene Proben von Schwarz untersucht: *Si-fen-liao*, aus der Sammlung des *Musée céramique*, und drei aus der Sammlung von Itier: glänzend schwarz, mattschwarz und lichtscharz.

Die Resultate der Analysen sind:

	<i>Fen-liao.</i>	<i>Ou-kin.</i>	<i>Siang-he.</i>	<i>Tse-he.</i>
Glühverlust	14,20	25,60	3,20	16,60
Kieselsäure	2,00	1,98	50,70	6,00
Bleioxyd	69,14	59,58	25,00	Spuren.
Kupferoxyd	4,60	8,40	5,80	5,40
Eisenoxyd	3,00			
Manganoxyd	7,00	1,70	10,02	70,00
Kobaltoxyd				
Thonerde	0,24	0,62	0,52	0,40
Kalk und Magnesia	0,60	1,43	1,67	1,20
Alkali und Verlust	0,00	0,69	3,09	0,40
	<u>100,78.</u>	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Si-fen-liao. Diese Farbe ist ein braunes, etwas grünliches Pulver. Mit Salpetersäure giebt sie ein lebhaftes Aufbrausen. Vor dem Löthrohre färbt es die Boraxperle violett, etwas ins rosenrothe. Heisse Salzsäure löst das Manganoxyd mit Chlorentwicklung; dabei scheidet sich viel Chlorblei ab. Es ist demnach ein Gemenge von Bleiweiss mit einem kobalthaltigen Manganerz.

Ou-kin, d. h. metallschwarz oder rabenschwarz (bezeichnet *mattscharz*). Diese Farbe bildet längliche, kleinen Stäbchen ähnliche Fragmente, oder unregelmässig abgerundete Massen. Die Stücke zeigen grosse Cohäsion, sind schwer pulverisirbar und verbrennen mit dem sehr deutlichen Geruch des Leims. Salpetersäure löst sie unter lebhaftem Aufbrausen.

Diese beiden Farben scheinen Mischungen von 5 Th. Bleiweiss mit 1 Th. *Thsing-hoa-liao* zu sein; die Cobäsion der zweiten rührt wahrscheinlich von etwas zugesetztem Leim her. Kieselsäure enthalten sie nicht mehr, als durch die Gangart des Manganerzes eingeführt wird, ein Umstand, der bei andern Farben sich wieder findet, und der gewisse Wirkungen zu erklären scheint, welche man an den Verzierungen einiger chinesischer Porzellanarten beobachtet, indem zuweilen die matten schwarzen oder rothen Verzierungen einen angenehmen Gegensatz zu den andern gut glasierten bilden.

Auf Porzellan im Muffelfeuer geschmolzen haften diese zwei Farben nur, wenn sie dünn aufgetragen werden; dick aufgetragen wird Bleioxyd von den Oxyden absorbiert, welche, da sie keine Kieselsäure enthalten, keine Glasur bilden können. Die dünnern Partien dagegen finden in der Glasur so viel Kieselsäure vor, als es zur Bildung eines Bleisilikates bedarf.

Liang-he, d. i. glänzend schwarz. — Ist ein braunes Pulver, welches vorher geschmolzen werden muss; mit Salpetersäure braust es wenig auf. Mit der Boraxperle erhält man die Kobaltreaction. Es enthält weniger Manganoxyd, als die übrigen Schwarz.

Tse-he, d. h. Porzellan-Schwarz. — Dunkelgrünliche, schwer zerreibliche Fragmente, die sehr deutlich den Geruch nach verbranntem Leim entwickeln, wenn man sie glüht. Sie bestehen aus einer Mischung von *Thsing-hoa-Hao* mit Leim oder *Yeou-p'hykao*, von dem Pater Ly angiebt, dass es in China als Lösungsmittel diene, um gemischte Farben leicht anwendbar zu machen; die Analyse bestätigt diese Annahme. Bei Versuchen, mit diesem Schwarz unter der Glasur Blau darzustellen, haben die Verf. blaue Zeichnungen erhalten, die den auf vielem chinesischen Porzellan beobachteten vollkommen ähnlich sind. Da aber die Temperatur der Oefen von Sèvres höher ist, als die der chinesischen, so waren die Partien, wo die Oxyde dick aufgetragen waren, während der Schmelzung ausgehöhlt.

Blaue Farben.

Von den untersuchten, von Ly eingesandten, vier Proben waren zwei roh, zwei aber zum Malen ganz vorbereitet. Aus

dem Folgenden geht die Richtigkeit der Angabe von Ly hervor, dass die rohen und präparirten Farben sich nicht unterscheiden.

Seng-khouang-thsei. — Nach Ly: Blau erster Qualität, roh; bedarf keiner Mischung mit *Yuen-feng*; man muss es zerreiben. — Diese Farbe bildet gut geschmolzene, glänzende und durchsichtige Stücke, von einem schönen Himmelblau. Im Innern der Masse beobachtet man jedoch einige mehr blass-blaue Particlen, die undurchsichtig und unvollständig geschmolzen sind. Nach dem Pulvern wird das Blau schwächer, ist aber ziemlich rein. Mit Salpetersäure kein Aufbrausen.

Si-khouang-thsei. — Nach Ly: schon präparirtes Blau erster Qualität. — Ein blaues mit Säuren etwas aufbrausendes Pulver. Durch hinreichendes Kochen mit Salzsäure und Königswasser wird es vollständig entfärbt.

Seng-ting-thsei. — Nach Ly: Blau zweiter Qualität, roh, bedarf keiner Mischung mit *Yuen-feng*. — Bildet blaue, vollkommen durchsichtige Stücke. Gepulvert erscheint es blässer und mehr violett als das vorige.

Si-ting-thsei. — Nach Ly: Blau zweiter Qualität, schon präparirt. — Ist das Pulver des vorhergehenden Blau, giebt mit Säuren ein leichtes Aufbrausen.

Die Analyse gab für diese 4 Proben folgende Zusammensetzung:

	Khouang-thsei.		Ting-thsei.	
	<i>Seng.</i>	<i>Si.</i>	<i>Seng.</i>	<i>Si.</i>
Glühverlust	0,00	3,80	0,65	2,40
Kieselsäure	48,21	46,40	38,81	37,20
Bleioxyd	32,84	30,89	44,14	42,18
Kobaltoxyd	1,50	1,60	0,68	0,50
Eisenoxyd	1,63	1,50	1,03	1,06
Kalk	0,97	0,85	0,83	0,64
Magnesia	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.
Kali und Natron	13,78	13,20	11,10	13,39
Kupferoxyd	1,00	0,96	0,50	0,15
Manganoxyd	0,50	0,62	1,00	1,00
Thonerde	0,06	0,15	0,50	0,50

Die Verschiedenheiten in der Menge des Kobaltoxyds und Manganoxyds veranlassen die Nüancen dieser blauen Farben; die zweite ist blässer und mehr violett.

Itier hatte zwei Proben Blau eingesandt: *Pao-lan* und *Tsing-fen*.

Pao-lan d. i. kostbares Blau (bezeichnet *dunkel-blau*). —

Ist ein mit Fragmenten gemengtes Pulver, giebt ein geringes Aufbrausen, und widersteht den Säuren mehr wie die frühern Farben.

Tsing-fen d. i. blaues Pulver (bezeichnet *duanket Himmelblau*). — Ist blässer als das vorige; giebt ein geringes Aufbrausen und verändert sich leichter.

Die Resultate der Analyse sind:

	<i>P'ao-lan.</i>	<i>Tsing-fen.</i>
Glühverlust	3,00	1,40
Kieselsäure und Spuren von Zinnoxid	60,80	47,20
Bleioxyd	18,76	38,90
Kobaltoxyd	1,62	0,50
Eisenoxyd	1,50	1,00
Kalk	1,08	0,64
Magnesia	Spuren.	Spuren.
Kali und Natron	10,19	9,34
Kupferoxyd	1,00	Spuren.
Manganoxyd	1,50	0,84
Thonerde	0,55	0,18
	100,00.	100,00

Alle diese Blau unterscheiden sich unter einander nur durch ihre Schmelzbarkeit; sie sind nach derselben Methode bereitet, indem mehr oder weniger unreines Kobaltoxyd in einem mehr oder weniger schmelzbaren Blei-Alkaligläse gelöst wird.

Grüne Farben.

Alle in China zur Porzellanverzierung, angewendeten grünen Farben sind durch Kupferoxyd gefärbt, bald rein, bald gemischt, entweder geblich durch Zusatz von Gelb, oder bläulich, durch Zusatz von Weiss oder eines strengeren Flusses.

Die Verf. haben nur die rohen Farben untersucht:

Fei-thsei. — Nach Ly: Grün erster Qualität, roh; zu einem Pfunde desselben setzt man 12 Unz. *Yuen-feng.* — Dies Grün stimmt sehr nahe mit dem Türkisblau überein, giebt ein meergrünes blasses Pulver. Es ist das Produkt der geschmolzenen Mischung von etwas Weiss mit dem folgenden Grün. In der Sammlung von Itier fanden sich zwei Grün, die sich dieser Nüance sehr näherten.

Tcha-lan. — Ein blass türkisblaues Pulver; mit Wasser vermischt scheidet es sich in zwei verschiedene Pulver: ein türkisblaues und ein weisses oder graues. Die Mischung beider giebt mit Salpetersäure ein leichtes Aufbrausen.

Chang-lou d. i. Berggrün (bezeichnet *Wassergrün*). — Ist

ein homogenes Pulver, das mit dem Blau *Fei-tsei* aus der Sammlung von Ly die grösste Aehnlichkeit hat. Die Färbung rührt von Kupferoxyd her.

Die Zusammensetzung der genannten 3 Grün ist:

	<i>Fei-tsei.</i>	<i>Tscha-lan.</i>	<i>Chan-lou.</i>
Glühverlust	0,50	2,40	1,00
Kieselsäure mit Spuren von Zinnoxid	37,50	41,50	42,44
Bleioxyd	44,13	43,40	43,40
Kupferoxyd	3,00	2,40	3,41
Thonerde und Eisenoxyd	Spuren.	0,86	1,26
Kalk	0,25	2,11	2,00
Arsensäure	4,00		
Kali und Natron	10,00	7,33	6,49
	99,38.	100,00.	100,00.

Der Zusatz eines undurchsichtigen Weiss ist zur Erzeugung dieses Farbentons durch Kupferoxyd nicht nothwendig, vielmehr genügt der Zusatz eines Flusses, welcher gleiche Theile Sand und Bleioxyd enthält, um diese Nüance des Grün *Chang-lou* hervorzubringen.

Seng-chang-lou. — Nach Ly: Grün 4. Qualität, wird mit 5 Unz. *Yuen-feng* gemischt. Bildet grüne Massen von der grünen Farbe des Saftgrüns. Das färbende Metalloxyd ist Kupfer; von Chrom war keine Spur zu entdecken.

Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	0,67
Kieselsäure	41,20
Bleioxyd	49,05
Kupferoxyd	5,05
Thonerde	0,17
Eisenoxyd	0,05
Kalk	0,12
Kali	3,96
Natron	0,60
	100,87.

Die Farbe enthält weniger Alkali und mehr Bleioxyd als die vorige.

Seng-chang-kou-lou. — Nach Ly: Grün fünfter Qualität; ein Pfd. davon mischt man mit 5 Unz. *Yuen-feng.* — Ist eine Mischung von dem vorhergehenden Grün, *Chang-lou* mit dem gelben *Chang-hoang*, was sich aus dem Rohmaterial von Pater Ly sehr leicht nachweisen liess. Durch Trennung der grünen und gelben Fragmente wurde gefunden, dass die Mischung enthält:

Grün *Chang-lou* 60 p. C.

Celb *Chang-hoang* 40 p. C.

Zusammensetzung der grünen Stücke:

Feuchtigkeit	0,51
Kieselsäure	41,50
Bleioxyd	48,50
Kupferoxyd	5,50
Thonerde	0,40
Eisenoxyd	0,07
Kalk	0,18
Kali und Natron	3,44

Eul-lou d. i. zweites Grün (bezeichnet *hellgelbgrün*).
Bildet ein so feines Pulver, dass man mit Mühe unter Wasser die verschiedenen Elemente erkennen kann, welche es zusammensetzen. Es ist blass gelb-grünlich und besteht aus einem Gelb und einem Grün.

Fen-lou d. i. grünes Pulver (bezeichnet *hell grün-gelblich*).
Ist eine innige Mischung von drei Verbindungen, einem Grün, einem Gelb und einem Weiss, die man nur unterscheiden kann, wenn man das Pulver in Wasser wirft. Es ist blass gelb-grünlich.

Zusammensetzung dieses und des vorigen Grün:

	<i>Eul-lou.</i>	<i>Fen-lou.</i>
Glühverlust	2,60	2,50
Kieselsäure mit Spuren von Zinnoxyd	33,30	36,80
Bleioxyd	53,14	51,04
Kupferoxyd	0,60	0,51
Antimonoxyd	3,00	2,01
Thonerde und Eisenoxyd	1,06	1,12
Kalk	2,11	1,74
Magnesia	0,03	0,05
Arsensäure	„	0,50
Alkali und Verlust	4,16	4,23
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,50

Der Fluss aller dieser grünen Farben zeigt eine grosse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung; der der folgenden entfernt sich davon; man vermindert die Differenz durch einen starken Zusatz von *Yuen-feng*.

Peng-ty-lou. — Nach Ly; Grün sechster Qualität; man mischt und zerreibt es mit *Yuen-feng*; auf 1 Pfund nimmt man 19 Unz. des letztern. — Es ist ein sehr zusammengesetztes Gemenge aus saftgrünen Stücken von *Chang-lou* und eines körnigen, bräunlichen und wenig violetten Pulvers; — gefunden wurden 25 Th. Pulver und 75 Th. des Grün *Chang-lou*. — Durch angemessenes Waschen kann man aus dem violetten Pulver, welches die grünen Stücke begleitet, 3 verschiedene Substanzen ausziehen:

1) ein grünes Pulver, das wahrscheinlich durch Zerreiben einiger Stücke von *Chang-lou* entsteht; 2) ein graues, sandiges Pulver, von den Eigenschaften des *Sy-chy-mo*; 3) ein violettes kupferhaltiges Pulver. — Die Mischung dieser drei Substanzen wird von Salpetersäure unter Entwicklung salpetriger Dämpfe angegriffen; das graue und grüne Pulver bleibt ungelöst; gegen Salzsäure verhält sie sich eben so.

Die Zusammensetzung des rohen Produkts ist:

Kieselsäure	67,9
Bleioxyd	2,0
Kupfer	20,7
Eisenoxyd	1,0
Kalk	0,3
Thonerde	0,5
Sauerstoff, Kali und Verlust	7,6
	<hr/> 100,0.

Das Kupfer ist in zwei verschiedenen Oxydationsstufen vorhanden. Zerrieben giebt diese Farbe ein braun-violettes Pulver, nach dem Schmelzen aber ein frisches Grün, ähnlich dem Grün von *Chang-lou*.

Ta-lou d. i. grosses Grün (bezeichnet *Scheel-Grün*). — Bildet ein nankinfarbiges, zu unregelmässigen Stücken vereinigt Pulver, das unter dem Einflusse des Feuers grün wird. Verdünnte Salpetersäure bewirkt Aufbrausen.

Salpetersäure löst dies Grün in der Wärme nicht; die Nankinfarbe wird nicht zerstört, wornach man annehmen kann, dass das Kupfer an Kieselsäure gebunden ist. Ebenso verhalten sich Königswasser und Salzsäure.

Zusammensetzung:

Glühverlust	4,30
Kieselsäure	35,20
Bleioxyd	51,05
Kupferoxyd	3,98
Thonerde und Kupferoxyd	1,40
Kalk	1,00
Magnesia	Spuren.
Zinnoxyd	Spuren.
Alkalien und Verlust	3,07
	<hr/> 100,00.

Alle die vorstehenden Grün werden durch Auflösen einiger Hunderttheile Kupferoxyd in einem Glasflusse erhalten, der je nach der gewünschten Nüance verschieden zusammengesetzt ist. — Bleioxyd macht die mit Kupfer erzeugten Nüancen grün. Ebenso ertheilt Natron dem durch Kupferoxyd gefärbten Bleiglas

eine weniger blaue Farbe, als die ist, welche durch eine gleiche Menge Kali unter denselben Umständen hervorgebracht wird.

Gelbe Farben.

Die gelben Farben werden alle mit Antimon erzeugt. Die Verf. fanden in den Sammlungen verschiedene Arten von Gelb vor, zugleich roh und präparirt; das Gelb *Thsing-hoang* und das Gelb *Chang-hoang* in doppelten Proben; in der Sammlung der *École des Mines* ein Gelb *Yan-hoang* oder europäisches Gelb, ebenfalls in doppelten Proben. Wegen der grossen Analogie, welche sie unter einander zeigen, haben die Verfasser nur *Seng-chan-hoang* aus der Sammlung von Sèvres und ein Gelb aus der Sammlung von Itier analysirt.

Seng-chang-hoang. — Nach Ly: Gelb, das man mit 5 Unz. *Yuen-feng* mischt; es muss gepulvert werden. — Bildet etwas grünlich gefärbte Stücke, ist unvollständig geschmolzen und blasig. Das Pulver dieses Gelb löst sich in Salzsäure.

Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	1,13
Kieselsäure	40,47
Bleioxyd	51,53
Kupferoxyd	0,53
Thonerde und Eisenoxyd	Spuren.
Kalk	0,17
Antimonsäure	3,60
Kali	3,39
Natron	0,71

Hoang-se d. i. Gelbe Farbe. — Diese Farbe ist ein blässgelbes Pulver, erscheint im Wasser homogen, giebt mit verdünnter Säure geringes Aufbrausen. Es ist ohne Zweifel das *Chang-hoang* des Pater Ly, aber mit einem geringen Zusatz von *Yuen-feng*.

Zusammensetzung:

Glühverlust	2,10
Kieselsäure mit Spuren von Zinnsäure	33,00
Bleioxyd	54,14
Kupferoxyd	0,30
Antimonsäure	3,27
Thonerde und Eisenoxyd	0,80
Kalk	0,70
Magnesia	0,60
Alkalien und Verlust	5,09
	<hr/>
	100,00
	15*

Rothe Farben.

Das früher beschriebene *Fan-hong* ist keine Farbe, aber ein Eisenoxyd, das mehreren Farben dieser Gattung zur Basis dient. Vier Farben der Sammlung von Itier enthielten *Fan-hong*; einige derselben sind nur Gemische von *Fan-hong*, als dem färbenden Körper, mit einem einfachen oder zusammengesetzten Stoffe, durch den das Eisenoxyd anhaftet und verglast. Itier benannte sie gelb-orange-rostfarben, Fleischfarbe und Rost-Farbe; die andere entsteht aus der Mischung einer der vorstehenden Farben mit gelbem *Chang-hoang*. Itier bezeichnete sie Schmutzig-Gelb.

Ta-hong d. i. hochroth (bezeichnet *gelb-orange-rostfarben*). Längliche, amorphe, gewundene und glänzende Stücke, nicht bröcklich, schwer zu pulvern, verbrennt mit Leimgeruch; verdünnte Salpetersäure bewirkt Aufbrausen; kochende Salzsäure zerstört die Farbe. Diese Farbe entsteht aus einer Mischung von Bleiweiss (*Yuen-feng*) mit Eisenoxyd (*Fan-hong*). Auf Porzellan schmilzt sie erst bei einer Temperatur, bei der die andern Farben schon bedeutend verglast sind und haftet auch nur dünn aufgetragen. —

Tse-hong d. i. Schön-Rosenroth (bezeichnet *fleischroth*). — Die Farbe ist in Stücken hellroth, mehr rosenroth als die vorige; sie ist schwer zu pulvern und verbrennt mit Leimgeruch. Säuren bewirken Aufbrausen und zerstören die Farbe. Ist sie vollständig gepulvert, so lassen sich weder unter Oel, noch unter Wasser fremde Körper entdecken. Beim Glühen verhält sie sich wie die vorige Farbe.

Zusammensetzung dieser und der vorigen Farbe:

	<i>Ta-hong.</i>	<i>Tse-hong.</i>
Glühverlust	24,40	23,40
Kieselsäure	0,90	5,60
Bleioxyd	59,00	62,52
Kupferoxyd	Spuren.	Spuren.
Thonerde und Eisenoxyd	14,15	7,20
Kalk	1,00	1,00
Magnesia	Spuren.	Spuren.
Verlust	0,55	0,28
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die Abwesenheit der Kieselsäure in diesen Farben ist bemerkenswerth; die, welche sich im Fleischroth findet, rührt von einer geringen Menge absichtlich zugesetztem Fluss her. Schon

bei den schwarzen Farben aber wurden zwei beschrieben, welche keine Kieselsäure enthielten und es sind da bereits die nöthigen Erläuterungen über derartige Farben gegeben worden. —

Pao-ohi-hong d. i. kostbares Steinroth (bezeichnet *rost-roth*). Diese Farbe unterscheidet sich von den vorhergehenden durch sein Verhalten im Feuer; sie verglast, dünn oder dick aufgetragen gleich gut. Mit dieser Farbe erzeugen die Chinesen die glatten rothen Gründe, auf welchen sie durch Radirung oft weisse Verzierungen von ausgezeichneter Wirkung erhalten. — Als Pulver ist dies Roth homogen und verbrennt ohne Leimgeruch.

Zusammensetzung:

Glühverlust	2,20
Kieselsäure	36,10
Bleioxyd	41,16
Kupferoxyd	Spuren.
Eisenoxyd und Thonerde	17,00
Magnesia	Spuren.
Kalk	1,10
Alkalien und Verlust	2,44
	<hr/> 100,00

Diese Zahlen erklären hinreichend die leichte Verglasung der Farbe.

Kou-Iong d. i. altes Kupfer, alte Bronze (bezeichnet *Schmutzgelb*). — Ein ziegelrothes Pulver, giebt nach dem Schmelzen einen schmutzig gelblichen Ton ohne Verglasung und verhält sich nur wie ein Gemisch aus Gelb und Eisenroth. Die Farbe giebt keine brauchbare Färbung. Sie enthält auch Antimon.

Zusammensetzung:

Glühverlust	6,80
Kieselsäure	22,00
Bleioxyd	56,64
Kupferoxyd	0,20
Eisenoxyd	7,20
Thonerde	0,40
Kalk	1,40
Magnesia	Spuren
Antimonsäure	1,02
Alkalien und Verlust	4,34
	<hr/> 100,00

Die Chinesen wissen also Eisenoxyd zu verglasten und nicht verglasten Farbentönen zu gebrauchen; aber sie kennen die verschiedenen Töne nicht, welche man mit dem nämlichen Oxyde durch mehr und mehr erhöhte Temperatur bei seiner Bereitung

sich verschaffen kann. Ausser dem Eisenoxyde wenden sie auch Gold zur Erzeugung rother Porzellanfarben an.

Die folgenden vier rothen Farben sind aus der Sammlung des *Musée ceramique* in Sèvres, die übrigen aus der Sammlung von Itier; andere Proben sind wegen der Aehnlichkeit mit den beschriebenen nicht analysirt worden.

Seng-yen-tchy-hong. — Nach Ly: Roth erster Qualität, wird ungemischt angewendet und muss vor dem Gebrauch gepulvert werden. — Bildet glänzend bräunliche, äusserlich gesinterte Stücke, in deren Innern sich einige schön rosenfarbene pulverige Parteen finden. Das Pulver der äussern Theile ist rosafarben, etwas violett und bildet in diesem Zustande das folgende Roth.

Si-yen-tchy-hong. — Nach Ly: Roth erster Qualität, schon präparirt, wird mit *Yuen-feng* nicht gemischt. — Blasses Pulver.

Die folgenden zwei Farben lassen sich durch die Analyse von diesen zwei kaum unterscheiden.

Seng-ting-hong. — Nach Ly: Roth zweiter Qualität, ohne Zusatz von *Yuen-feng*, muss vor dem Gebrauch gepulvert werden.

Si-ting-hong. — Nach Ly: Roth zweiter Qualität, präparirt, ohne Beimischung von *Yuen-feng*. —

Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser wirken in der Kälte nur langsam ein; heisse Salpetersäure greift das Roth an, ohne die Farbe zu zerstören. Königswasser zerstört es in der Hitze vollständig, ebenso Salzsäure. — Die Farbe enthält weder Zinn, noch Borsäure und ihre wesentlichen Substanzen sind Blei, Kieselsäure, Kali, Natron und Gold.

Zusammensetzung:

	Yen-tchy-hong.		Ting-hong.	
	Seng.	Si.	Seng.	Si.
Glühverlust	1,21	3,60	1,19	3,20
Kieselsäure	40,00	38,80	39,71	38,30
Bleioxyd	48,55	47,37	48,70	48,00
Thonerde	0,20	Spuren	0,45	0,29
Eisenoxyd	0,31	0,30	0,23	0,30
Kalk	Spuren	Spuren	0,41	0,15
Magnesia	0,05	Spuren	Spuren	Spuren
Kali und Natron	8,00	7,54	7,90	7,60
Kupferoxyd	0,40	0,40	0,30	0,44
Metallisches Gold	0,20	0,25	0,20	0,30
Verlust	1,08	1,74	0,91	1,42
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Das Gold bestimmten die Verf. auch auf trockenem Wege, indem sie 10 Grm. der Substanz mit 15 Grm. weinsaurem Natron, 10 Grm. Borax und 11 Grm. geschmolzener Soda in einem Tiegel schmolzen und in dem erhaltenen Regulus das Gold durch Kupellation bestimmten.

Nach diesen Analysen sind die vier Farben identisch. Die Sammlung von Itier enthält ein Roth von derselben Zusammensetzung; man kann demnach wohl annehmen, dass die Fabrikation von Goldfarben in China ziemlich allgemein ist.

Hang-hoa d. i. Safflorroth (signirt *schmutzig rosafarbiger Lack*). Ein rosenrothes, etwas purpurfarbiges Pulver, von den Eigenschaften der vorhergehenden Farben und folgender Zusammensetzung:

Glühverlust	1,40
Kieselsäure	41,78
Bleioxyd	44,13
Kupferoxyd	0,26
Thonerde und Eisenoxyd	2,40
Kalk	1,60
Magnesia	0,11
Metallisches Gold	0,38
Alkalien und Verlust	7,04

Die folgenden zwei Farben der Itier'schen Sammlung sind Gemische aus diesem Roth mit andern Farben.

Tsing-lien d. i. Seerosenblau (signirt *dunkel-amaranth*). Ein violettes Pulver, das ein Gemenge von Weiss, Blau und Roth ist.

Hong-fen d. i. rothes Pulver, wörtlich Mehl (signirt *Kobaltrosenroth*). Blassrosenroth, ist ein Gemenge von Weiss und Rosenroth. Enthält keine Spur von Kobalt. —

Zusammensetzung:	<i>Tsing-lien.</i>	<i>Hong-fen.</i>
Glühverlust	2,00	1,40
Kieselsäure und Zinnoxid	41,80	39,30
Bleioxyd	45,16	48,25
Kupferoxyd	0,50	0,20
Thonerde und Eisenoxyd	0,60	1,00
Kalk	1,20	2,02
Magnesia	Spuren	0,05
Metallisches Gold	0,20	0,35
Kobaltoxyd	0,20	0,00
Nicht bestimmte Stoffe	8,34	7,43

Alle von den Chinesen zur Porzellanverzierung angewendeten Farben zeigen also, welches Ursprungs sie auch sein mögen,

Uebereinstimmung und grosse Einfachheit in der Zusammensetzung. Der Fluss ist immer aus Kieselsäure, Bleioxyd in wenig veränderlichen Mengen und einer grössern oder geringern Menge Alkalien zusammengesetzt; er enthält einige Hunderttheile der färbenden Metalloxyde gelöst, im Zustande des Silikats. Die Zahl der färbenden Oxyde ist gering; sie sind: *Kupferoxyd* für Grün und Grün-bläulich, *Gold* für Roth, *Kobaltoxyd* für Blau, *Antimonoxyd* für Gelb, *Arsensäure* und *Zinnoxyd* für Weiss. Die Oxyde des Eisens, für Roth, und des Mangans, für Schwarz, machen eine Ausnahme, weil es unmöglich ist, diese Farben mit den genannten Oxyden durch Lösung zu erhalten. Es findet sich weder Borax noch Borsäure.

Einige Farben wendet man direkt an; andere dagegen verlangen einen veränderlichen, durch die Erfahrung fest bestimmten Zusatz; man bewirkt auf diese Weise, dass sie sich alle bei einer bestimmten Temperatur entwickeln. Die Farben von Canton, welche von dem Tische eines chinesischen Malers genommen sind, sind vollständig präparirt und mit einer meist geringen Menge Bleiweiss versetzt.

Vergleicht man europäisches Porzellan mit chinesischem oder japanischem, so findet man wesentliche Unterschiede, so dass es unmöglich ist, die Produkte beider Länder einander gleichzustellen.

In Europa werden die Farben, um auf verglühtes Porzellan zu malen, gebildet durch eine Mischung gewisser Oxyde mit bestimmten Flüssen. Die chinesischen Farben unterscheiden sich von diesen nicht allein durch die Natur der Elemente des Flusses, sondern auch durch die Menge des färbenden Oxydes, und durch den Zustand, in welchem sich der färbende Stoff in beiden Arten von Farben findet; endlich sind auch die färbenden Körper selbst nicht gleich.

Die färbenden Stoffe in der Palette der Chinesen sind, wie oben schon angeführt, die Oxyde des Kupfers, Goldes, Antimons, Arsens, des Zinns und unreines Kobaltoxyd, welches bald Blau, bald Schwarz giebt; endlich Eisenoxyd, welches ein gewisses Roth giebt. In den europäischen Farben findet man viele den Chinesen unbekannt Substanzen. Man verändert die Nüance des reinen Kobaltoxyds durch Verbindung mit Zinkoxyd oder Thonerde, bisweilen mit Thonerde und Chromoxyd; das

reine Eisenoxyd liefert zehn verschiedene Nüancen von Roth und durch Verbindung desselben in verschiedener Menge mit Zinkoxyd und Kobaltoxyd oder Nickeloxyd, blasse oder dunkle, gelbe oder braune Ockerfarben. Die verschiedenen Nüancen des Gelb, die Farben des reinen Chromoxyds und seine Mischungen mit Kobalt oder Kobalt und Zink, die verschiedenen Goldfarben, das Uranoxyd, die Chromate des Eisens, Baryts, Cadmiums u. s. w. sind den Chinesen unbekannt.

Die färbenden Oxyde sind in den europäischen Farben bloss gemischt, während sie in den chinesischen gelöst sind und dieser Umstand nähert sie unsern europäischen *Emailarten*; die Verf. fanden deren einige, welche nicht nur die nämliche Färbung, erhalten durch dieselben Oxyde, sondern einen ähnlich zusammengesetzten und einigemale identischen Fluss zeigten. Die Emails sind, wie man weiss, verglaste Verbindungen, deren Zusammensetzung je nach der erforderlichen Schmelzbarkeit sich ändert, und die durch einige Hundertheile Oxyd gefärbt sind. Die blauen erhält man durch Kobaltoxyd, die grünen durch Kupferoxyd, die rothen durch Gold; die undurchsichtigen, gelben oder weissen erhalten ihre Undurchsichtigkeit und Färbung durch Antimon, Arsensäure oder Zinnoxid.

Die Verf. geben zur Vergleichung die Analysen mehrerer Emails; sie werden später eine ausführliche Abhandlung über diese veröffentlichen.

	Blau für Kupfer.	Gold für Kupfer.	Grün für Silber.
Glühverlust	1,00	0,06	0,10
Kieselsäure	51,00	47,70	53,68
Bleioxyd	34,57	31,19	25,30
Kobaltoxyd	1,00	0,10	0,00
Eisenoxyd	Spuren	0,40	0,46
Manganoxyd	0,00	1,20	0,20
Thonerde	Spuren	0,26	0,60
Kalk	2,00	1,80	1,26
Magnesia	Spuren	Spuren	Spuren
Kupferoxyd	Spuren	Spuren	0,60
Metallisch Gold	„	0,46	0,00
Kali und Natron	10,43	13,23	17,50
Zinnoxid	„	3,60	0,00
	100,00	100,00	100,00

Die Flüsse, welche zur Emaillirung des Goldes, Silbers und Kupfers u. s. w. dienen, können ebenfalls mit den chinesischen Porzellanfarben verglichen werden; doch sind sie leichter schmelzbar.

	Fluss für		
	Silber.	Gold.	Malerei.
Glühverlust	0,30	0,10	0,10
Kieselsäure	48,10	53,60	44,82
Bleioxyd	38,25	31,10	41,59
Kupferoxyd	0,32	Spuren	Spuren
Eisenoxyd	0,25	0,40	0,31
Manganoxyd	0,00	0,60	0,15
Thonerde	0,14	0,54	0,46
Kalk	0,60	1,26	0,82
Magnesia	Spuren	Spuren	0,05
Alkalien	12,04	12,31	11,70
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Obige Annahme wurde durch das Verhalten der chinesischen Farben beim Schmelzen vollkommen bestätigt. Die Verf. stellten hierüber Versuche mit chinesischem Porzellan und dem von Sèvres an. Auf dem chinesischen waren die Farben geschmolzen bei einer niedrigeren Temperatur, als man zur Retouchirung der Blumenmalereien in Sèvres anwendet; sie blättern nicht ab. Auf dem Porzellan von Sèvres dagegen lösten sie sich, obgleich sie geschmolzen waren, in Blättern los. Man weiss seit langer Zeit in Folge direkter Erfahrungen, dass die Emailarten zur Verzierung des europäischen Porzellans nicht dienen können.

Die Verf. suchen die Ursache, welche den Mangel der Emails an Adhärenz auf dem europäischen Porzellan bedingt, in der verschiedenen Beschaffenheit der Glasur. In dem ersten Theile ihrer Arbeit zeigten sie, dass die schmelzbarere Masse des chinesischen Porzellans mit einer Glasur bedeckt werden muss, die leichter schmelzbar ist, als die, welcher man sich in Europa bedient. Die Anwendung des Kalks zur Glasur, welche deren Unschmelzbarkeit vermindert, vielleicht ihre Ausdehnbarkeit verändert, nähert ihre physikalischen Eigenschaften denen der Emails.

Ueber die von Pater Ly eingesandten Proben Gold, das man in China in der Porzellanmalerei anwendet, über die üblichen Verdünnungsmaterialien u. s. w. bemerken die Verf. noch Folgendes.

Metalle.

Das Gold wird von den Chinesen zur Verzierung sehr kostbarer Stücke angewendet. Die Sammlung von Pater Ly enthielt

zwei Proben solchen Goldes, die eine von grüner, die andre von gelber Farbe.

Khon-tchhy-king. Nach Ly: Schon präparirte Goldfarbe erster Qualität.

Koang-king. Nach Ly: Schon präparirte Goldfarbe zweiter Qualität.

Eine andre Erläuterung hat Pater Ly nicht gegeben; das Metall bildet ein blättriges, sehr glänzendes Pulver, das dem europäischen Muschelgold ähnlich ist. Die geringe Menge erlaubte keine Analyse; doch hat Pater d'Entrecolles brieflich folgende Erklärung gegeben:

„Wenn man das Gold anwenden will, zerreibt man es und „löst es in einem Porzellangefäss, bis auf dem Wasser ein kleiner „Goldspiegel erscheint. Hierauf wird es getrocknet. Man mischt „es dann mit einer hinreichenden Menge Gummiwasser, und es „wird als Gemenge von 30 Th. Gold und 3 Th. Bleiweiss auf „Porzellan wie die andern Farben angewendet.“

In demselben Verhältniss mischt man in Sèvres den für Gold bestimmten Fluss mit basisch salpetersaurem Wismuth.

Verdünnungsmittel.

Statt des Terpentinöls wenden die Chinesen reines Wasser zum Anreiben der Farben an. Diese werden fein gerieben damit zu einem Brei angerührt; doch müssen einige zur leichtern Anwendung mit gewissen Substanzen gemischt werden. Ly bezeichnet als solchen Zusatz *Yeou-p'hy-kao* und als Farben, die damit gemischt werden *Fan-hong*, *Feng-hong* und *Ching-lan*. Der beim Glühen verschiedener Farben sich entwickelnde Leimgeruch rührt von *Yeou-p'hy-kao* her.

XXXII.

Ueber die Zusammensetzung des Wootz
oder indischen Stahls.

Von

T. H. Henry.*(Philosophic. Magazine 1852, Juli pg. 42.)*

Das hohe Ansehn, in welchem der Wootz steht, scheint mehr auf dem Glauben zu beruhen, dass die berühmten Damascener daraus gemacht werden, als auf bei uns gewonnenen Resultaten, denn ungeachtet der verstorbene Stodart, eine vorzügliche Autorität, die Meinung hegte, dass dieser Stahl für manche Anwendung unseren Stahlsorten vorzuziehen sei, sind doch die Versuche ihn einzuführen ohne Erfolg gewesen, wie man sagt, wegen zu schwieriger Bearbeitung.

Unter diesen Umständen schien eine genaue chemische Analyse einiges Licht zu versprechen. — Faraday untersuchte den Wootz 1819; mit Uebergang des Kohlenstoffgehalts bestimmte er nur Kieselsäure und Thonerde, und fand einmal 0,0128 p. C., das andre Mal 0,0693 p. C. Aluminium, woraus Faraday und Stodart die Güte des Wootz, als durch Beimischung von Aluminium bedingt, folgerten, eine Annahme, welche synthetische Versuche zu bestätigen schienen.

Andererseits konnte Karsten nur zweifelhafte Spuren von Aluminium im Wootz entdecken und Elsner schreibt die Vorzüglichkeit des von Faraday und Stodart gewonnenen Stahls nicht der Beimischung fremder Metalle zu, sondern allein dem wiederholten Umschmelzen, und in der That wendet man zu Sheffield diesen Schluss gegenwärtig praktisch an. — Die damascirte Oberfläche des von Faraday und Stodart erhaltenen Stahls indess, welche ganz der des Wootz gleicht, scheint gegen Elsner's Annahme zu sprechen.

Nach Breant rührt der Damast der indischen Klingen von der Krystallisation zweier verschiedenen Verbindungen zwischen Eisen und Kohlenstoff her, so dass ein Unterschied zwischen dem orientalischem Damast und dem durch Stahllegirungen erzeugten zu machen ist. Diese Ansicht findet in den vor einigen

Jahren — *Annuaire du Journal des Mines de Russie* — von dem russischen Ingenieur Anocoff veröffentlichten Versuchen Bestätigung, indem Genannter Klingen dargestellt haben will, den Damascenern so ähnlich, dass man sie unter einem rechten Winkel biegen und mit ihnen ein in der Luft schwebendes Gasestückchen zerhauen konnte.

Ich erhielt von meinem Freund Trenham Reeks an der Gouvernementsbergschule 2 Proben von Wootz, welche diesem von Lewis Humbert, angestellt beim ostindischen Kriegsdepartement, verschafft worden waren; die eine hatte die Gestalt eines Kuchens, wie er beim Erkalten des geschmolzenen Stahls in dem Tiegel gewonnen wird, die andre war zu einer kleinen Stange, gegen 4 Zoll lang und 1 Zoll im Geviert, ausgeschmiedet und wog über 11 Unzen.

Ich zog es vor, den geschmiedeten Stahl in Arbeit zu nehmen, weil jener kleine Schlackentheilchen oft so innig beigemischt enthält, dass eine Trennung unmöglich ist, und vielleicht war alle von Faraday im Wootz gefundene Thonerde in unlöslicher Form als Silikat vorhanden.

Das spezifische Gewicht des Stahls war bei 17° 7,727. Um den Gesamtkohlenstoff zu bestimmen, wurde der weichgemachte Stahl mit guten Feilen so fein vertheilt, dass die Späne durch ein Kupferdrahtsieb von 8100 Maschen auf den Quadratzoll gingen; die Feilen waren Polirfeilen mit einfachem Hieb; sie sind zwar nicht so hart als die Feilen mit Kreuzhieb und haben statt der Spitzen Schneiden, sind aber darum weniger der Abnutzung unterworfen. Bei vorsichtigem Gebrauch hat man keine Verunreinigung des Stahls mit der Masse der Feilen zu befürchten.

Die Feilspäne wurden dann nach Kudernatzsch nur mit Kupferoxyd verbrannt, eine Methode, welche ich für die genaueste halte; es konnte nach der Verbrennung kein metallisches Eisen gefunden werden, sondern alles zeigte sich als magnetisches Oxyd. Bei 2 Verbrennungen, einmal mit 60 Grm. durch ein Sieb von 8100 Maschen auf den Quadratzoll, und dann mit 50 Grm. durch ein Sieb von 14,400 Maschen gegangener Feilspäne wurden erhalten 1,645 p. C. und 1,625 p. C. Kohlenstoff.

Der Gehalt an ungebundenem Kohlenstoff, an Graphit, wurde wie gewöhnlich durch Auflösen in Salzsäure im Platingefäß, sofortiges Eindampfen, Ausziehen der Kieselsäure mit Kalilauge

und Verbrennung des Rückstandes bestimmt und auf diese Weise 0,312 p. C. erhalten. Die mit Salzsäure angesäuerte Kalilösung gab nach dem Eindampfen einen Rückstand an Kieselsäure, welcher 0,045 p. C. Silicium entsprach.

Schwefelwasserstoff fällte darauf 0,037 p. C. Arsenik, von Thonerde aber konnte durch Schwefelammonium keine Spur gefunden werden.

Die salzsaure Eisenlösung wurde mit kohlensaurem Baryt behandelt, der Niederschlag wieder aufgelöst, durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, das Eisen mit Ammoniak gefällt, in Salzsäure gelöst und mit reiner Kalilauge gekocht — aber Thonerde wurde nicht ausgezogen.

Die Stahllösung, aus welcher das Eisen abgeschieden war, verdampfte man nach Entfernung des Baryts in einer Platinschale zur Trockne; der Rückstand enthielt kein Mangan, Magnesia, Kalk, Nickel oder Kobalt.

Zur Bestimmung des Schwefels, zur Controle des gefundenen Arsenik und Silicium und zu neuer Prüfung auf Aluminium behandelte ich 50 Grm. Stahlfeile mit reinem salpetersaurem Natron, mit wenig Soda gemischt, bei Rothgluth in einem Tiegel aus reinem Gold*). Die Einwirkung liess sich leicht beaufsichtigen und die Oxydation war vollkommen; die Masse wurde mit warmem Wasser ausgezogen und die mit Salzsäure angesäuerte Lösung verdampft. So ergaben sich 0,042 p. C. Silicium und durch Chlorbaryum 0,181 p. C. Schwefel; in einem andern Versuch 0,170 p. C. Schwefel.

Nachdem darauf der überschüssige Baryt entfernt war, fällte man mit Schwefelwasserstoff das Arsenik und erhielt 0,036 p. C. Thonerde konnte nicht entdeckt werden, von Phosphor nur eine schwache Spur. Nach der Methode von Berzelius und Karsten war es nicht möglich, in Stahl oder Schmiedeeisen den Schwefel so genau zu bestimmen.

Auch in dem Rückstand, welcher bei Lösung von 500 Grm. obigen Stahls in Säure hinterblieb, konnte ich kein Aluminium

*) Eine Legirung des Goldes mit 5 p. C. Platin, welches die Härte vermehrt, scheint ein für Apparate zu genauen Untersuchungen vorzüglicheres Material zu sein; Gold mit 10 p. C. Platin scheint von schmelzenden Nitraten nicht angegriffen zu werden und ist sehr hart.

finden, ebensowenig bei Behandlung von 117,87 Grm. mit geschmolzenem Chlorsilber; der Rückstand wog 3,81 Grm. und verlor bei der Verbrennung, welche bis zum Verschwinden des Arsenikgeruchs länger fortgesetzt werden musste, 2,213 Grm.; ziehen wir davon den Gehalt an Schwefel und Arsenik ab, so bekommen wir als Gesamtmenge des Kohlenstoff 1,660 Grm., aber, obwohl in gegenwärtigem Fall dieses Resultat die früheren zu bestätigen scheint, so vertraue ich doch mehr der Verbrennung mit Kupferoxyd.

Die Zusammensetzung des Stahls ist demnach folgende:

	I.	II.
Gebundener Kohlenstoff	1,333	1,340
Freier Kohlenstoff	0,312	0,312
Silicium	0,045	0,042
Schwefel	0,181	0,170
Arsenik	0,037	0,036
Eisen	98,092	98,100
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000

XXXIII.

Einige Versuche über die chemische Wirkung des Lichts.

Von

J. W. Slater.

(*Chem. Gaz.* Septemb. 1852. p. 325.)

Die nachfolgenden Versuche wurden hauptsächlich unternommen, um das von Grotthuss aufgestellte Gesetz zu prüfen, dass Substanzen am leichtesten durch die mit ihrer eignen Farbe complementären Lichtstrahlen entfärbt werden. Die zur Isolirung der verschiedenen Strahlen benutzten Lösungen waren für Gelb zweifach chromsaures Kali, für Grün die gemischten Chloride von Kupfer und Eisen, für Blau schwefelsaures Kupferoxyd - Ammoniak, für Roth schwefelsaure Rosentinctur, für Weiss Wasser mit etwas Salpetersäure. Die Gefässe, welche diese Lösungen enthielten, standen auf einem Sims ungefähr 12 Fuss über dem Boden und hatten den Tag über freie Sonne. Zuerst wurden

fünf Proberöhren mit einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali den fünf verschiedenen Strahlen ausgesetzt, und die Reihenfolge ihrer Entfärbung war im Blau, Roth, Weiss, Grün, Gelb. Die beiden ersteren waren fast farblos am dritten Tage und enthielten am siebenten kein Mangan mehr in Lösung. Die im Weiss und Grün waren noch nicht ganz zersetzt bis zum zweiundzwanzigsten Tag, und die im Gelb enthielt nach acht Wochen noch viel Uebermangansäure.

Um den Einfluss der Atmosphäre bei der Wirkung der zersetzenden Lichtstrahlen auszumitteln, wurden in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak zwei Proberöhren mit übermangansaurem Kali, die eine versiegelt, die andre offen, eingesetzt. In ungefähr acht Stunden war die Lösung in der versiegelten Röhre entfärbt, während die andre noch ihre tief rothe Farbe besass. Quecksilberoxyd in einer verschlossenen Röhre dem blauen Lichte ausgesetzt, schwärzt sich stark in vier Tagen, eine ähnliche Menge in einer offenen Röhre verändert sich nicht. Quecksilberjodid (durch Zusammenreiben bereitet) zeigte in verschlossenen Röhren und trocken folgende Reihenfolge der Einwirkung: blau, roth, weiss grün, gelb. Die beiden letzten hatten kaum merkbar gewirkt und vielleicht überhaupt nur, weil kleine Mengen blauen und rothen Lichts nicht völlig absorbirt waren. In offenen Röhren war die Wirkung weniger schnell, und mit Wasser bedeckt wurde das Jodid durch keinen Strahl verändert. Ueberhaupt ist dies Salz beständiger, als man gewöhnlich annimmt. Die in diesen Versuchen benutzte Probe ist 10 Jahre lang ohne Veränderung im diffusen Licht aufbewahrt und es war selbst im blauen Licht eine Einwirkung von mehreren Wochen erforderlich, um eine starke Veränderung hervorzubringen. Das durch Fällung erhaltene Jodid schien weniger beständig zu sein.

Jodstärke zeigte folgende Reihenfolge der Zersetzung: blau, roth, weiss, gelb, grün. Feucht wurde die Verbindung viel schneller gebleicht, als trocken, auch schneller in offenen, als in verschlossenen Gefässen.

Quecksilberchlorid erfuhr eine Veränderung in der Reihenfolge: blau, roth, weiss, grün. Der gelbe Strahl hatte keine merkliche Wirkung auf das Chlorür. Diese Substanz gab im blauen Licht falsche Resultate, wenn sie nicht ganz gegen am-

moniakalische Dämpfe geschützt war. Bei Quecksilberoxyd war die Reihenfolge blau, roth, weiss, grün, gelb (schwach).

Alkoholische Lösung des grünen Farbstoffs der Blätter wurde äusserst schnell zersetzt und meist augenblicklich in allen Strahlen, die scheinbare Reihenfolge war weiss, roth, gelb, grün, blau.

Für die alkoholische Lösung von Eisenschwefelcyanid war die Reihenfolge weiss, blau, gelb, grün, roth.

Um den Einfluss der Concentration der Lösung zu erfahren, wurden sieben versiegelte Flaschen, von denen jede 40 Maas-theile einer gesättigten wässrigen Quecksilberchloridlösung enthielt, in weisses Licht gestellt. No. 2 war vorher mit 20 Vol., No. 3 mit 40, No. 4 mit 80, No. 5 mit 120, No. 6 mit 160, No. 7 mit 330 Th. destillirtem Wasser versetzt. Die Zersetzung ging am schnellsten in No. 6 von statten, demnächst in No. 5 und 4. Die Angabe, dass der blaue Strahl Salze ihres Krystallwassers beraubt, konnte mit oxalsaurem Ammoniak und Cyaneisenkalium nicht bestätigt werden. Denn gewogene Mengen dieser Salze unter blauen, weissen und grünen Gläsern hatten nach einem Monat noch keine Gewichtsveränderung erlitten. Hunt hat beobachtet, dass eine Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine grünlich-gelbe Fällung im Sonnenschein giebt. Diess findet aber auch statt in allen Strahlen, in offenen und verschlossenen Gefässen, wiewohl in letzteren etwas früher, und zwar schneller und vollständiger in verdünnten Lösungen. Die concentrirten Lösungen, wenn sie aufgehört haben, einen Niederschlag zu geben, liefern wieder einen solchen bei Verdünnung. In der Flüssigkeit findet eine beträchtliche Entwicklung von Sauerstoffgas statt. Der Niederschlag ist anfangs ziemlich gelb, wird beim Trocknen gelblich-braun und verändert sehr sein Volum. Lösungen der beiden Salze, jede für sich dem Sonnenlichte ausgesetzt und dann im Dunkeln vermischt, liefern den nämlichen Niederschlag, aber im Dunkeln bereitet und vermischt erhält man selbst nach längerem Stehen keinen bemerkbaren Niederschlag. Wird die Mischung gekocht, so bildet sich immer eine Fällung. Wenn der durch das Sonnenlicht hervorgerufene Niederschlag entfernt und dann die Flüssigkeit gekocht wird, so bildet sich ein röthlicher Niederschlag, wahrscheinlich identisch mit Bensch's chromsaurem Kupferoxyd.

Ob die electricischen und hygrometrischen Zustände der Atmosphäre einen Einfluss auf die Strahlenerzeugung haben, konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

XXXIV.

Ueber die Incrustationen von Dampfkesseln, welche durch Meerwasser gespeist werden.

Von
Cousté.

(Im Auszuge aus *Compt. rend.* XXXV, 186.)

Nachdem der Verf. die Kessel mehrerer Dampfschiffe besichtigt hatte, um die Form der Absätze und ihre Vertheilung auf der Feuerfläche kennen zu lernen, analysirte er diese Absätze und bestimmte durch Synthese die Theorie ihrer Entstehung. Die Synthese gab ihm aber zwei Mittel zur Beseitigung derselben an die Hand: Ablassen des Wassers, nur bei Maschinen von niederem Druck anwendbar, oder Speisung mit destillirtem Wasser, die bei allen Kesseln anwendbar ist, aber eine besondere, vom Verfasser erfundene Einrichtung zur unausgesetzten Condensation der Dämpfe verlangt. Endlich hat der Verfasser durch den Calcül den von der Incrustation veranlassten Wärmeverlust bestimmt.

Es bilden sich zwei Arten von Absätzen: dichte Absätze, welche die Incrustation bilden, zusammengesetzt zum grösseren Theile aus schwefelsaurem Kalk, basisch kohlenaurer Magnesia, freier Magnesia, Wasser, Spuren von Eisen und Thonerde; schlammige; zusammengesetzt aus denselben Elementen in sehr veränderlichem Verhältniss und gemischt mit organischen Substanzen, Kieselsäure und Thonerde.

Beide dieser Absätze sind frei von kohlensaurem Kalk, obgleich das Meerwasser dessen enthält, eine Eigenschaft, welche sie von den durch süsse Wasser hervorgebrachten Niederschlägen unterscheidet. Die Abwesenheit von kohlensaurem Kalk ist

durch Chlormagnesium bedingt, eine Thatsache, die wahrscheinlich zur Auffindung eines Mittels, die Incrustation der von süßem Wasser gespeisten Kessel zu verhindern, führen wird.

Bei der Incrustation selbst wandeln sich alle Kalksalze in schwefelsauren Kalk um, vermöge wohl bestimmter Reactionen, die die Theorie des Phänomens aufzustellen erlauben: man kann von der Incrustation ausgehend, allen im Meerwasser präexistirenden Kalk als schwefelsauren betrachten.

Der schwefelsaure Kalk ist das alleinige incrustirende Princip; er setzt sich durch Krystallisation ab. Um diese zu verhindern, muss das Wasser im Kessel unter dem Sättigungspunkte mit schwefelsaurem Kalk erhalten werden. Zu diesem Zwecke muss man das Wasser während des Ganges in solchem Verhältnisse ablassen, dass der entfernte schwefelsaure Kalk zum mindesten dem durch das Speisewasser zugeführten gleich ist.

Das Verhältniss zwischen Abfluss und Speisung hängt von der Menge der im Meerwasser enthaltenen Kalksalze und von der Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes in salzigen Wässern ab.

Die Wässer des Océans und des Mittelmeers enthalten 0,14 — 0,16 p. C. schwefelsauren Kalk (der ganze Kalk als schwefelsaurer angenommen) und erlangen ihre Sättigung bei 13 Grad Beaumé (beobachtet bei 15° Temp.), wenn sie durch Sieden unter atmosphärischem Drucke concentrirt werden.

Der Grad, bei welchem die Sättigung stattfindet, erniedrigt sich in dem Maasse, als die Siedetemperatur oder der Druck zunimmt. Zwischen 1 und 2 Atmosphären befolgen diese Variationen diess Gesetz: eine Steigerung des Druckes um 0,2 Atmosphäre vermindert die Concentration, bei welcher die Sättigung mit schwefelsaurem Kalk stattfindet, um 1 Grad.

Daraus folgt, dass das Ablassen des Wassers passend angewendet Maschinen von niederem Druck, keineswegs aber die Maschinen von mittlem und hohem Druck schützen kann.

Dieses Ablassen muss continuirlich und regelmässig stattfinden, und kann nur mit Hülfe von Pumpen bewerkstelligt werden.

Jedoch dient es nur, um die indirecte Feuerfläche zu schützen, und verhindert die Incrustation der unmittelbar vom Feuer berührten Fläche nicht, wie der Verf. durch den Versuch und durch die Theorie nachweist.

Es ist unmöglich, die Incrustation der Kessel von mittlem und hohem Druck zu verhindern, wenn sie mit Meerwasser gespeist werden. Der Verf. schlägt daher die Speisung mit destillirtem Wasser vor und empfiehlt zu diesem Zwecke eine Vorrichtung, die er *instantanen Condensator* nennt, zur Verdichtung des aus dem Cylinder entweichenden Dampfes, ohne Verlust an bewegender Kraft.

Der durch die Incrustation bewirkte Verlust an Brennmaterial beträgt bei Maschinnn von niederem Druck 40 p. C. der erforderlichen Consumption, bei denen von mittlerem Druck (3 Atmosphären) 47 p. C., für Maschinen von hohem Druck (5 Atm.) 40 p. C., für Locomotiven 22 p. C.

XXXV.

Ueber die incrustirenden Wässer von Selles-la-Source.

Von

Ch. Blondeau.

(*Compt. rend. XXXV, 147.*)

In geringer Entfernung von Rodez, bei dem Dorfe Selles, findet sich eine Quelle, welche in hohem Grade die Eigenschaft zu incrustiren besitzt. Das Dorf ist auf dem Abhange eines Hügels erbaut und an allen Theilen von mächtigen Schichten des Liaskalksteins beherrscht, die durch eine dicke Sandschicht von dem Lias-Mergel getrennt werden. Die Wässer, welche die Kalkformation durchsetzt haben, quellen am Niveau der Thon-Mergellager, durch sie in ihrem Laufe gehemmt, hervor, bald in dünnen isolirten Strahlen, bald in so mächtigen Massen, dass sie in Fabriken zur Bewegung benutzt werden können.

Das Wasser von Selles ist stark alkalisch, färbt Veilchensyrup grün, rothes Lackmuspapier blau. An der Quelle ist es nicht incrustirend. Es ist so stark ätzend, dass organische Körper davon in kurzer Zeit zerstört werden; so zerstört es oft die Wasserräder der in der Nähe befindlichen Fabriken in kurzer Zeit, ohne sie zu incrustiren. Von dieser Fabrik aus durchläuft

es eine ziemlich weit ausgedehnte Fläche in einem wenig tiefen Strome, der sich cascadenartig von einer Höhe von ungefähr 40 Met. hinabstürzt. Nach seinem Falle scheint sich das Wasser in seiner Natur vollständig geändert zu haben; es greift die organischen Substanzen weniger an und erlangt die Fähigkeit, sie zu incrustiren. So werden die Schaufeln des Wasserrades, welches eine grosse Tuchfabrik in Bewegung setzt, so vollständig incrustirt, dass man genöthigt ist, die dicke Kalkschicht von Zeit zu Zeit mit Meisseln hinwegzunehmen.

Es muss demnach eine grosse Veränderung in der Natur des Wassers stattgefunden haben, indem es den Raum zwischen beiden Fabriken durchläuft. Dass die corrosive Eigenschaft desselben von Kohlensäure herrühre, liess sich nicht annehmen, denn nichts deutet darauf hin, dass dieses Gas in grosser Menge darin enthalten sei; es wird aber auch nicht durch Verlust dieses Gases incrustirend, denn die Quelle strömt mit einer so grossen Heftigkeit, dass das Wasser von dem Augenblicke an, wo es zu Tage tritt, den grössten Theil seiner Kohlensäure verlieren und kohlen sauren Kalk absetzen müsste; doch wird dabei weder eine Gasentwicklung noch ein Kalkabsatz beobachtet.

Zufolge dieser Beobachtung schreibe ich die incrustirende Eigenschaft des Wassers von Selles nicht einem Gehalt an Kohlensäure, welcher kohlen sauren Kalk gelöst hält, zu, sondern kaustischem Kalke, welcher sich an der Luft mit Kohlensäure verbindet. Die folgende Analyse des Wassers scheint diese Ansicht vollkommen zu bestätigen. Sie gab unter der Voraussetzung, dass Kalk und Magnesia sich in ätzendem Zustande befinden:

Aetzkalk	0,0401	Grm.
Kaustische Magnesia	0,0138	„
Kieselsäure	0,0017	„
Thonerde	0,0016	„
Chlornatrium	0,0023	„
Chlorcalcium	0,0054	„
Chlormagnesium	0,0031	„
Schwefels. Magnesia	0,0034	„
	<hr/>	
	0,0714	„

Wir kennen keine chemische Einwirkung, welche die Gegenwart von freiem Kalke in Quellwässern genügend erklären könnte. Betrachtet man aber die Natur der Gegenden, in welchen die erwähnten incrustirenden Wasser vorkommen, genauer, so findet man eine Ursache. Die jurassischen Districte des De-

partements Aveyron, eben so die Gegenden der Auvergne, wurden durch Vulkane gehoben, deren Laven im Inuern Fragmente von kohlensaurem Kalk eingeschlossen enthalten, welche durch Einwirkung der Wärme in kaustischen Kalk verwandelt sind. Diese Substanz existirt schon seit Jahrhunderten im kaustischen Zustande so eingeschlossen, dass Zutritt von Luft nicht stattfinden kann. Die eindringenden Wasser können den Kalk lösen und ihn fortführen, und die oben erwähnten Phänomene veranlassen.

Diese Erklärung scheint sehr natürlich, wenn man die Laven der alten Vulkane des Plateau von Central-Frankreich studirt, in denen grosse Fragmente von kaustischem Kalke aufgefunden worden sind.

XXXVI.

Ueber die Gegenwart von Fluor in den Stengeln der Gramineen, Equisetaceen und anderer Pflanzen, und einige Bemerkungen über die Quellen dieses Stoffs in den Vegetabilien.

Von

H. Wilson.

(*Chem. Gaz.* 1852, Aug. p. 309.)

Der Verf., welcher mit der Untersuchung der Pflanzen auf Fluorgehalt noch beschäftigt ist, theilt zunächst einige Resultate über die Auffindung dieses Metalloids in den Stengeln und Stämmen mehrerer Pflanzen mit. Um die Prüfung ohne Platinfässer ausführbar zu machen, hat er folgende Methode angewendet: Die Asche der so vollkommen als möglich verbrannten Pflanzen wird mit einer hinreichenden Menge Vitriolöl in der Kälte vermischt und das Gemisch in eine Retorte gebracht, aus deren Entbindungsrohr beim nachherigen Erhitzen der Retorte das Kieselfluorgas in Wasser geleitet wird. Dieses wird nach vollendeter Destillation mit Ammoniak neutralisirt und der Rück-

stand der zur Trockne gedampften Lösung mit Wasser wieder aufgenommen. Das gelöste Fluorammonium wird hierauf durch Schwefelsäure zersetzt und der Dampf geprüft, ob er Glas ätzt. Mittelst dieser Methode fand der Verfasser, dass die Asche von *Equiset. limos.*, *Bambusa arundin.*, Holzkohle (Eichen und Birken), Kohle (Stein- ?), Gerstenstroh, Heu (*Ryegrass*) deutlich Glas ätzen, die Aschen von *Equiset. varieg.*, *Eq. hiem.*, *Eq. palustre*, *Dactylis caespitos.*, *Elymus arenar.*, *Sacchar. offic.*, *Afrik. Teak.* nur schwach und die Aschen von *Smilax altif.*, *Rosmar. offic.*, *Bambusa Nepal.*, *Polypod. vulg.*, Farnbäumen, *Phalar. arund.*, *Malaccaroht.*, *Cocusnusschale*, *Tectona grandis*, *Tabasheer* (sogen. Bambuszucker) und *Holzopal* gar nicht. Indessen verwahrt sich der Verf. dagegen, dass man aus seinen negativen Resultaten bei den letztgenannten Pflanzen auf die völlige Abwesenheit des Fluors darin schliessen dürfe, da er mit geringen Mengen Aschen gearbeitet habe. Die Versuche haben ergeben, dass namentlich in den kieselsäurereichen Pflanzen, wie in den Gramineen und Equisetaceen, sich das Fluor reichlicher vorfindet, als in andern Pflanzen, wiewohl die Quantität desselben immerhin so gering ist, dass sie mit der Wage nicht wohl bestimmt werden kann. Auch scheint der Fluorgehalt in verschiedenen Exemplaren derselben Pflanzen zu differiren, was nicht Wunder nimmt, da ja auch die häufig in grössern Partien in den Knoten von *Bambusa* ausgeschiedene fast reine weisse Kieselsäure (*Tabasheer*) in manchen Exemplaren von *Bambus* sich nicht findet.

Rücksichtlich der Quelle des Fluors in den Pflanzen scheint es dem Verf. nicht unwahrscheinlich, dass lösliche Fluoride im Saft aufsteigen und durch die Kieselsäure des Stammes in unlösliche Fluorsilicate umgewandelt werden, und zwar sind es theils einfache Fluoride, wie Fluorcalcium, theils zusammengesetztere, wie die im Apatit, Phosphorit, in den Knochen, Muschelschalen und Corallen.

Der aufsteigende Saft soll die einfachen Fluoride enthalten, der absteigende Fluoride mit Phosphaten in Verbindung mit den eiweissartigen Pflanzenstoffen, wie in den Samen und Früchten.

Die Verbreitung des Fluors ist überhaupt grösser, als man bisher geglaubt, denn es findet sich auch in den Trappfelsen

bei Edinburgh und am Clyde, wie in den Graniten von Aberdenhire und den Kohlenaschen, und es muss daher der durch Verwitterung jener Felsarten entstandene Boden die Fluorverbindungen enthalten.

XXXVII.

N o t i z e n.

1) Ueber das Phosphoroxyl.

Prof. A. Schrötter theilt in den Sitzungsberichten der k. k. Academie der Wissenschaften zu Wien Folgendes mit:

Der bisher für Phosphoroxyl gehaltene Körper, von welchem man annahm, dass er eine der Formel P_2O entsprechende Zusammensetzung habe, ist nach den zahlreichen Versuchen, welche ich mit denselben angestellt habe, nichts anderes als mehr oder weniger reiner amorpher Phosphor, der sich bald in einem grösseren, bald in einem geringeren Grade von seiner Vertheilung befindet. Ich hoffe sehr bald in der Lage zu sein, das Detail meiner Untersuchung vorlegen zu können, halte es aber für passend, diese vorläufige Mittheilung hierüber zu machen.

2) Ueber das Vorkommen von Berberin in dem Columboholz Ceylon's (*Menispermum fenestratum*).

Nachdem früher das Berberin nur in der Wurzel von *Berberis vulgaris* bekannt war, vor einiger Zeit aber auch von Bödecker neben Columbin in der Wurzel von *Cocculus palmatus* nachgewiesen worden, suchte und fand James D. Perrins (*Philos. Magazine, August 1852, pg. 99*) dieses Alkaloid in dem Holz von *Menispermum fenestratum*. Er behandelte das geraspelte-hellgelbe Holz wiederholentlich mit heissem Wasser, bis es fast geschmacklos wurde, verdampfte die dunkelgelbe, sehr bittere Lösung zum Extract und kochte diesen mit grösseren Mengen Weingeist öfters aus. Als von der Lösung der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt war und der ölige Rückstand in einem

offenen Gefäss hingestellt wurde, füllte sich die Flüssigkeit mit einer Menge unreiner Krystalle, welche man durch wenig Weingeist von der Mutterlauge befreite, mehrmals aus heissem Weingeist umkrystallisirte und durch Thierkohle völlig reinigte; sie stellten sich dann als schön hellgelbe Nadeln dar, deren Verhalten für sich und gegen Reagentien ihre Identität mit dem Berberin bewiesen. Die analytischen Resultate der Chlorwasserstoffverbindung und des Platinsalzes stimmen hinreichend mit der Formel $C_{42}H_{18}NO_9$.

Nach Ainslie ist *Menispermum fenestratum* ein auf Ceylon sehr gewöhnlicher grosser Baum, dessen Aufgüsse bei den Cingalesen seit Langem als tonisches Bitter angewendet werden; sie nennen nach Gray den Baum *Wonivol* und *Bangwellzetta*.

3) Methode, direct positive photographische Bilder zu erhalten.

Von Adolphe Martin.

(Compt. rend. XXXV, 29.)

Die Einfachheit bei der Anwendung des jodürten Collodium als empfindliche Schicht, die Schnelligkeit, mit welcher es den Lichteindruck annimmt, die Feinheit des erhaltenen Bildes führten zur ausschliesslichen Anwendung desselben. Die bis jetzt angegebenen Methoden eignen sich jedoch vorzugsweise zur Erzeugung negativer Bilder, und trotz der erhaltenen günstigen Resultate fehlt es doch den nach diesen Methoden erhaltenen Bildern an Harmonie und Modellirung.

Nach folgender vollkommen sichern und leichten Methode erhält man direkt positive Bilder.

Das Collodium, so wie ich es anwende, ist eine ätherische Lösung von Schiessbaumwolle (erhalten durch Behandlung von 2 Grm. Baumwolle mit einer Mischung von 50 Grm. salpetersaurem Kali und 100 Grm. Schwefelsäure; die gut gewaschene und getrocknete Baumwolle ist in einer Mischung von 10 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol vollständig auflöslich); man setzt dann Aether und Alkohol hinzu, so dass die Lösung besteht aus 1 Grm. Schiessbaumwolle, 120 Grm. Aether und 60 Grm. Alkohol; hierauf setzt man etwa 1 Grm. salpetersaures Silberoxyd zu, welches in 20 Grm. Alkohol gelöst und mittelst eines alkali-

schen Jodürs, vorzugsweise des Jodammoniums, in Jodür umgewandelt ist.

Die Glasplatte, auf die gewöhnliche Art mit einer dünnen Schicht dieser Lösung überzogen, wird, bevor man sie trocknet, in ein Bad aus 1 Th. destillirtem Wasser, $\frac{1}{12}$ Th. salpetersaurem Silber und $\frac{1}{20}$ Salpetersäure eingetaucht, und darauf wie gewöhnlich einige Secunden in den Apparat gebracht. Hierauf wird sie in ein Bad von schwefelsaurem Eisenoxydul getaucht, und nun sorgfältig abgewaschen.

Das Bild ist bis dahin negativ geblieben, taucht man es aber in ein Bad des Doppelcyanürs von Silber und Kalium, so wird es positiv und vollständig. Es ist nur noch zu waschen, mit Dextrin zu überziehen und zu trocknen und auf einem Grunde von schwarzem Sammt einzurahmen.

Das Cyanür-Bad, welches ich anwende, ist das von Ruolz und Elkington; es ist ungefähr mit 3 Vol. Wasser verdünnt. Es besteht aus 1 Liter Wasser, 25 Grm. Cyankalium und 4 Grm. salpetersaurem Silber.

Nach diesem Verfahren habe ich immer und zwar stets positive Bilder erhalten. Ihre Vollkommenheit hängt allein von richtiger Schätzung der Dauer der Stellung ab. —

4) Ueber eine neue Methode zur Verzinnung des Eisens.

Girard berichtet in *Compt. rend.* XXXV, 56 über ein neues Verfahren der Verzinnung des Eisens, welches in der Anwendung von Chlorüren, vorzüglich des Zinkchlorürs, als Bedeckung des Zinnbades besteht.

Bekanntlich muss man nach dem bisherigen Verfahren die Eisenbleche noch in ein zweites mit Fett bedecktes Bad tauchen, um für den Handel brauchbare Produkte zu erhalten; die Vermischung des Fettes mit Zinkchlorür ist aber dabei nicht zu vermeiden und es entsteht eine Zersetzung des Chlorürs unter Entwicklung kaum erträglicher Dämpfe und schneller Umwandlung des Bades in eine Legirung von Zinn und Zink. Es muss daher, wenn Zinkchlorür mit Vortheil anwendbar sein soll, die Anwendung von Fett vermieden werden und eine einfache Eintauchung genügen.

Das neue Verfahren von Girard gewährt erhebliche Vor-

theile in Bezug auf Oekonomie, Unschädlichkeit und Sicherheit gegen Entzündungen. Die wesentlichsten Punkte desselben beziehen sich auf die Zusammensetzung der Chlorüre, welche das Bad bedecken und auf die Entfärbung der Bleche.

Zusammensetzung der Chlorüre. Chlorwasserstoffammoniak, welches zur Verhinderung von Bildung überschüssiger Basis im Zinkchlorür nothwendig ist, hat eine sehr lebhafte Einwirkung und veranlasst eine nicht vertilgbare Färbung der Zinnfläche. Man vermindert diesen Uebelstand durch Zusatz von ungefähr 10 p. C. Chlornatrium oder Chlorkalium und einer fast unmerklichen Menge einer Fettsäure. Dabei entwickelt sich durch Zersetzung der organischen Substanz nach Girard's Beobachtung ein kampherartiger Geruch. Der Zusatz von 4—5 p. C. Zinnchlorür ist von guter Wirkung.

Verfahren der Entfärbung. Da das Waschen mit Wasser zur Reinigung nicht ausreicht, taucht man die Stücke in schwach angesäuertes Wasser oder in eine schwache Lösung von Zinnchlorür; die Entfärbung ist vollständig. Hierauf werden die verzinnnten Bleche abgespült, mit Sägespänen bedeckt und im Ofen getrocknet. Durch schwaches Reiben mit weicher Leinwand werden sie nach dem Trocknen von Sägespänen befreit.

Girard hat sich nach dreijähriger Anwendung im Grossen von der Zweckmässigkeit dieser Methode versichert. —

5) Darstellung des kohltensaurem Amyloxyds.

Während Medlock das Amyloxydcarbonat durch Behandlung des Fuselöls mit Phosgengas und Erhitzen des entstehenden chlorkohlensauren Amyläthers mit Wasser darstellte, verfährt John A. Bruce (*Chemical Gazette 1852, p. 237*) nach der Methode, welche zuerst das entsprechende Glied aus der Aethylreihe geliefert hat und in Erhitzung des Oxalates mit Kalium besteht. Beim Zusammentreffen mit Kalium erleidet das vollkommen trockene oxalsäure Amyloxyd eine heftige Zersetzung; die Metallkügelchen umgeben sich mit einer braunen Masse und farbloses brennbares Gas entweicht. Wenn man die braune Flüssigkeit destillirt, so geht eine hellgelbe Flüssigkeit über, welche aus nicht weniger denn 4 verschiedenen Substanzen besteht, nämlich aus Amyloxydcarbonat, Amylalkohol, Amyloxydo-

xalat, und einer dunkeln zähen Masse von starkem Geruch; in der Retorte bleibt kohlen-saures Kali gemengt mit Kohle.

Durch die Analyse wurde gefunden, dass der bei 226° übergehende Theil des Destillats das kohlen-saure Amyloxyd ist $C_{10}H_{11}O + CO_2$; das spec. Gew. war bei 15,5° 0,9065.

6) Ueberführung der Anthranilsäure in Salicylsäure.

Bei einer vergleichenden Untersuchung der 3 isomeren Säuren, der Benzaminsäure von Zinin, der Anthranilsäure von Fritzsche und der Carbanilsäure von Chancel gewann Dr. Gerland (*Chemic. Gazette 1852, pg. 237*) im Gegensatz der gewöhnlichen Vermuthung, dass diese Säuren identisch seien, vielmehr die Ueberzeugung, dass sie nicht nur nach ihren chemischen Eigenschaften sich unterscheiden, sondern unter gleichen Verhältnissen ganz verschiedene und theilweise sehr interessante Zersetzungsprodukte liefern. Eine der interessantesten Umsetzungen erleidet die Anthranilsäure, wenn sie in erwärmter verdünnter Lösung mit salpetriger Säure behandelt wird, so lange Stickstoff entweicht; beim Verdampfen der klaren Lösung scheiden sich feine Nadeln einer stickstofffreien Säure aus, welche die Zusammensetzung und Eigenschaften der Salicylsäure besitzt; mit Eisenchlorid giebt sie die charakteristische violette Färbung; beim Erhitzen sublimirt sie theilweise unzersetzt; ein anderer Theil wird unter bedeutender Phenolentwicklung zersetzt.

Wird Benzaminsäure mit salpetriger Säure behandelt, so erleidet sie zwar auch eine Umwandlung, aber es entsteht keine Spur Salicylsäure.

7) Krystallisation des Jodkalium.

(*Chemic. Gazette 1852, pg. 238.*)

R. Warington beobachtete eine eigenthümliche Krystallisation des Jodkalium, indem dieses die Gestalt tetragonaler Prismen von bedeutender Länge und wechselndem Durchmesser zeigte; offenbar waren die Prismen durch Uebereinanderlagerung von Hexaedern verschiedener Grösse entstanden.

8) Reaction auf Kupfer.

R. Warington (*Chemic. Gazette 1852, pg. 238*) findet kleine Mengen Kupferoxyd in Lösungen dadurch, dass er zu der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit Ferrocyankalium setzt — wenn das Filtrat das Ammoniak durch Verdunsten verliert, schlägt sich darin das Ferrocyankupfer nieder.

9) Färbung des grünen Thees.

Im Nachtrag zu seiner früheren Theeuntersuchung, wobei er den grünen Thee des Handels mit Berlinerblau, Gelbwurz und Gyps gefärbt gefunden hatte, bemerkt R. Warington (*Chemical Gazette 1852, pg. 238*), dass er seitdem auch den Indigo als Ersatzmittel für Berlinerblau beobachtet habe.

10) Einwirkung des Ammoniak auf Amylbioxysulfocarbonat.

Parallel den Versuchen von Debus über die Einwirkung von Ammoniak auf Aethylbioxysulfocarbonat hat Matthew W. Johnson (*Chemic. Gazette 1852, pg. 238*) Versuche in der Amylreihe angestellt und die Homologie auch hierin dargethan. Als er Amylbioxysulfocarbonat mit concentr. caustischem Ammoniak bei mässiger Temperatur digerirte, trübte sich die Flüssigkeit unter Auscheidung von Schwefel, färbte sich gelb und enthielt ölige Theile suspendirt. Wenn der Verf. 1 Th. der Amylverbindung mit 3 Th. Ammoniak behandelte, entstand eine halb-feste Masse, welche mit Wasser verdünnt und auf einem feuchten Filter mit Wasser gewaschen in eine durchlaufende Lösung von Amyloxanthammonium und ein rückständiges Gemisch von Xanthamylamid und Schwefel zerlegt wurde; die Trennung der letzteren Produkte geschah auf einem trocknen Filter, welches das Xanthamylamid durchliess, den Schwefel aber zurückhielt.

Die Analyse dieses öligen Körpers, seine Zersetzungsprodukte, die Untersuchung der Quecksilberchloridverbindung begründen in der Amylreihe die Existenz einer Verbindung, welche dem Xanthamid der Aethylreihe homolog ist.

Ebenso wurde durch die Analyse neben Xanthamylamid die gleichzeitige Bildung des Amyloxanthammonium hewiesen.

11) Auffindung von Fluor.

Die bekannte Thatsache, dass ein Fluorid, welches Kieselsäure beigemischt oder gebunden enthält, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Kieselfluorgas entwickelt, hat George Wilson (*Chem. Gazette 1852, pag. 239*) zu einer Methode geführt, das Fluor auch in den geringsten Mengen nachzuweisen. Entweder erhitzt er das Silicat sofort oder den kieselsäurefreien Körper nach Beimengung von Kieselsäure, in geringer Menge mit concentrirter Schwefelsäure in Glasgefäßen, in jedem Fall aber wird das Kieselfluorgas von der Flasche oder Retorte durch ein gebogenes Rohr in Wasser geleitet, die Lösung, welche gallertartige Kieselsäure enthält, mit Ammoniak übersättigt und zur Trockne verdampft, wobei Kieselsäure und Kieselfluorammonium erhalten wird. Nachdem letzteres durch Wasser ausgezogen und die Lösung wieder verdampft worden, erhitzt man es wie gewöhnlich in einer mit gewachster Glastafel bedeckten Platinschale auf Zusatz von Schwefelsäure.

12) Anwendung des Wasserdampfs bei gewissen metallurgischen Operationen.

Von Cumenge.

(*Ann. d. Mines 1852. T. I, p. 425.*)

Die Versuche des Verf. betreffen die völlige Entfernung des Antimons und Arsensiks aus Erzen, welche davon 28—30 p. C. enthalten. Er erhitzte in irdenen Röhren solche Erze bis zur dunkeln Rothgluth und leitete einen Strom Wassergas darüber. Es entwickelte sich Schwefelwasserstoff, bisweilen auch Arsenik- und Antimonwasserstoff, oft auch schweflige Säure, stets aber eine rothe flüchtige Verbindung aus Schwefel, Antimon und Arsenik. Dieselbe bildet sich auch, wenn man Wassergas und Schwefelwasserstoff über rothglühende Oxydationsstufen des Antimons leitet. Indessen war es nicht möglich, aus den Erzen, welche nur ungefähr 8 p. C. Schwefel enthielten, das Antimon und Arsenik ganz auszutreiben, es gelang aber bei Anwesenheit von mehr Schwefel, z. B. wenn man zu dem obigen Erz noch 25 p. C. Kupferkies hinzusetzte. Besonders würden sich die

meisten Kupfererze und die daraus erhaltenen Steine für die fragliche Behandlung eignen.

Für einen Versuch in etwas grösserem Maasstabe hatte der Verf. einen kleinen Ofen construiert, dessen Rost immer stark besetzt war zur Vermeidung der oxydirenden Flamme und der das Wassergas durch zwei neben der Brücke einmündende Röhren erhielt. Die Resultate mit dem genannten Erz und 25 p. C. Kupferkies waren so günstig, dass der aus dem Röstproduct nachher ausgeschmolzene Regulus nur 0,02 p. C. Schwefel und 0,0001 p. C. Arsenik und Antimon enthielt. Zur Ermittlung der letzteren Stoffe bediente er sich des Marsh'schen Apparats.

Wenn sich in den Erzen Silber befindet, so ist dieses in dem Stein als Metall enthalten und man kann es aus dem gepulverten Stein alsdann durch Quecksilber unmittelbar ausziehen.

Will man daher das in Rede stehende Verfahren auf den bisher üblichen Kupferhüttenprocess anwenden, so würde letzter folgende Operation erfordern: Rösten des Erzes und Steinschmelzen, Rösten des Steins mit Wasserdampf bei niederer Temperatur, Schmelzen zu Schwarzkupfer und Gaarmachen des letztern, oder wenn das Erz zu wenig Schwefel enthält: Rösten des Erzes, um einen Theil des Antimons und Arseniks zu verjagen, Steinschmelzen unter Zusatz von Kupferkies, Rösten des Steins mit Wasserdampf und Zugutmachen des letztern gerösteten Steins.

Diese Röstmethode würde sich auch gut zur Gewinnung des arsenfreien Nickels aus der Speise und des Zinks aus der Blende eignen.

Weitere Mittheilungen über den ökonomischen Punkt dieses Verfahrens verspricht der Verf. später zu geben.

13) *Strontian im Brunnenwasser von Bristol*

fanden W. und Th. J. Herapath (*Chem. Gaz.* 1852, pg. 279) nachdem sie durch einen geringen, aus schwefelsaurem Strontian bestehenden Niederschlag in einer Wasserröhre darauf aufmerksam gemacht waren, an verschiedenen Stellen der Stadt und der Vorstädte. Zur Entdeckung des Sulfats behandelten sie den Eindampfungsrückstand mit reiner Schwefelsäure, zogen ihn nach Vertreibung der überschüssigen Säure mit Wasser und heisser

Salzsäure aus und entfernten endlich die Kieselsäure durch Flusssäure, wobei schwefelsaures Strontiumoxyd zurückblieb.

14) Die Aufschliessung der Chromerze

bewerkstelligt F. C. Calvert (*Chem. Gaz.* 1852 pag. 280) durch zweistündiges Glühen des feingepulverten Erzes mit 3—4 Th. Natronkalk, zu dem man den 4ten Theil Natronsalpeter gesetzt hat. Gute Resultate giebt auch das Glühen des Erzes mit salpetersaurem Baryt unter schliesslichem Zusatz von Kalihydrat.

Das chromsaure Chlornatrium des Handels hatte nach demselben folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

Saures chromsaures Kali	23,16
Chromsaures Chlornatrium	17,33
Chlornatrium	33,71
Schwefelsaures Natron	25,66
Unlösliches	0,21

L i t e r a t u r .

Agriculturchemische Untersuchungen und deren Ergebnisse, angestellt und gesammelt bei der landwirthschaftlichen Versuchsstation der Leipziger ökonomischen Societät im Jahre 1851/2. Aus der beginnenden neuen Folge der Societätsschriften besonders abgedruckt. Leipzig, Verlag von G. Wigand. 1852. 8. 172 S.

(Enthält:

- 1) Fütterungsversuche mit Schafen von Bähr und E. Wolff.
- 2) Ueber Abhängigkeit der Pflanzen von der Atmosphäre von W. Knop.
- 3) Ueber den Einfluss der pflanzenernährenden Mineralsalze auf das Keimen der Samenkörner von E. Wolff.
- 4) Ueber den Einfluss der pflanzenernährenden Mineralsalze auf die Entwicklung der vegetabilischen Substanz von demselben.
- 5) Ueber den Einfluss der Ammoniaksalze auf das Wachstum der Pflanzen in humusfreier Ackererde von demselben.
- 6) Ueber die Entwicklung der Pflanzen in deren einzelnen Theilen von demselben.
- 7) Vergleichende Untersuchungen über die Bestandtheile des Bodens und des Drainwassers.
- 8) Chemische Notiz über einen amerikanischen Mergel.)

XXXVIII.

Ueber den Ozon-Sauerstoff.

Von

G. Osann.

Hinsichtlich der Benennung „Ozon-Sauerstoff“ bin ich der Meinung, dass sie den Ausdrücken: Ozon und dem neuerdings beliebten: erregten Sauerstoff, vorzuziehen sei. Nicht jeder erregte Sauerstoff kann als Ozon-Sauerstoff betrachtet werden. Es ist hinlänglich bekannt, wie leicht Sauerstoff in *statu nascenti* Ameisensäure in Kohlensäure umwandelt, gleichwohl ist es mir nicht geglückt, durch Hindurchleiten von Ozon-Sauerstoff durch wässrige Ameisensäure oder durch eine Auflösung von ameisen-saurem Kalk in Wasser, Kohlensäure zu erzeugen (Pogg. 53, 51). Ebenso ist der Ausdruck Ozon zu unbestimmt. Hingegen liegt in dem Ausdruck Ozon-Sauerstoff, dass hiermit eine besondere Art von Sauerstoff (meines Dafürhaltens die electriche Modification desselben, siehe obige Abhdl.) gemeint ist, welche sich nach Aussen dadurch bemerkbar macht, dass sie einen eigenthümlichen Geruch verbreitet.

Bevor ich zur Mittheilung einiger neuer Thatsachen schreite, welche unsere Kenntnisse über vorliegenden Gegenstand in Etwas erweitern, muss ich einigen Einwendungen begegnen, welche Herr Prof. Schönbein hinsichtlich meines Aufsatzes über den Ozon-Sauerstoff (S. d. Journ. Bd. LIII, S. 22) erhoben hat.

1) Herr Schönbein hatte in dem durch Behandlung von Silber mit Ozon-Sauerstoff erhaltenen Hyperoxyd 13 p. C. Sauerstoff aufgefunden, während ich in der von mir dargestellten Ozon-Silberverbindung nach einer Untersuchung 2,7 p. C. und nach einer andern, bei welcher neu dargestelltes Material angewendet wurde, 2,4 p. C. Sauerstoff erhielt. Es kann daher über die

Zusammensetzung der von mir erhaltenen Verbindung wohl kein Zweifel obwalten. Eben so ist es einleuchtend, dass es sich hier um zwei ganz verschiedene Verbindungen handelt. Ich erhielt die meine, als ich Ozon-Sauerstoffgas durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak leitete, und Herr Schönbein erhielt die seinige, als er Silberplatten der Einwirkung von Ozon-Sauerstoffgas aussetzte.

2) Was das Ozon-Bleioxyd betrifft, dessen Zusammensetzung ich anders gefunden habe, als die des gewöhnlichen Bleioxyds, so lässt diese allerdings mehrfache Auslegung zu. Ich erhielt es, indem ich durch eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge Ozon-Sauerstoffgas hydroelektrisch durch Zersetzung von Wasser dargestellt hindurchleitete. Es ist neuerdings von französischen Chemikern behauptet worden, dass auf diese Weise dargestelltes Ozon-Sauerstoffgas nicht tauglich zu dergleichen Versuchen. Diesem muss ich jedoch entschieden widersprechen. Es ist allerdings richtig, dass man lange warten muss, bis sich ein Niederschlag bildet, allein man erhält ihn doch und zwar frei von allen Einflüssen der phosphorigen Säure und der Phosphordämpfe, welche den Ozon-Sauerstoff begleiten, wenn es mit Phosphor dargestellt wird. Es bieten sich nun drei Möglichkeiten in Betreff der Bildung des Ozon-Bleioxyds dar: 1) der Ozon-Sauerstoff ist ein Körper, der eine grössere Verwandtschaft zum Blei hat, als der gewöhnliche Sauerstoff, in diesem Fall wird letzterer durch ersteren verdrängt und der entstandene Körper ist einfach eine Verbindung von Blei mit Ozon-Sauerstoff; 2) es verbindet sich das in der Natronlauge aufgelöste Bleioxyd mit Ozon-Sauerstoff. Die erhaltene Verbindung wäre dann PbO, Oz ; 3) der Ozon-Sauerstoff oxydirt das Bleioxyd höher, so dass zunächst ein Gemenge von Bleioxyd und Bleihyperoxyd entsteht. Meine Berechnung des Atomgewichts des Ozon-Sauerstoffs beruht auf der ersten Möglichkeit, welche dadurch unterstützt wird, dass das Oxyd, welches eine gelbe Farbe hat, Guajactinctur bläut, sich also auch qualitativ vom Bleioxyd unterscheidet.

3) Herr Schönbein schlägt mir vor, ich möchte mit Salpetersäure dargestelltes Bleihyperoxyd einer Analyse unterwerfen, da er das mit Essigsäure dargestellte nicht für rein hält. Ich muss jedoch in dieser Beziehung bemerken, dass ich deswegen ersteres Oxyd nicht angewendet habe, weil stets das bestaus-

gewaschene immer noch etwas Salpetersäure enthält, wovon man sich überzeugen kann, wenn man es mit Wasserstoffgas in der Hitze behandelt (Pogg. LXXVII, 387).

Neuerdings hat Herr Schönbein unsere Kenntnisse über den Ozon-Sauerstoff wieder durch eine neue Reihe von Erfahrungen erweitert. Er fand neue Körper auf, welche die Eigenschaft haben, den Sauerstoff in diesen eigenthümlichen Zustand zu versetzen oder ihn zu ozonisiren. Unter den anorganischen Körpern gehören hierzu Platin, Gold, Silber, Quecksilber. Von dem Platin habe ich selbst schon vor einiger Zeit (Pogg. LXVII, 375) dargethan, dass wenn man über dasselbe im Zustand von Schwammplatin Sauerstoffgas strömen lässt und es in demselben erwärmt und nachher darin erkalten lässt, es die Eigenschaft erhält, Jodkaliumstärke zu schwärzen. Auch wurde von mir zuerst die Guajaktinctur als Reagens auf Ozon in Vorschlag gebracht (S. m. Abh. über Guajakharz in dems. Bd. von d. Ann. von Pogg.). Als Reagentien für den Ozon-Sauerstoff können gegenwärtig aufgeführt werden: Jodkaliumstärke, weingeistige Guajaktinctur, Indigolösung und Schwefelwasserstoff, welches durch Ausscheidung des Schwefels wirkt. Gerade im Gegensatz mit dem Verhalten der schwer oxydirbaren Metalle ergibt sich nach den Versuchen von Herrn Schönbein das der leicht oxydirbaren, wie Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismuth, Eisen, Antimon und Arsenik. Sie bringen keine Bläuung der Guajaktinctur hervor. Im Gegentheil aber wird von jenen gebläute Guajaktinctur beim Schütteln mit genannten Metallen entfärbt.

In Betreff dieser letzten Reactionen habe ich am Zink einige Beobachtungen gemacht, welche uns das Verhalten desselben von einer entgegengesetzten Seite zeigt. Ich hatte vor einiger Zeit Beobachtungen angestellt über die Reaction des atmosphärischen Ozon-Sauerstoffgases (Pogg. 82, 158). Bei dieser Gelegenheit hatte ich beobachtet, dass diese Reactionen am stärksten eintreten früh vor Sonnenaufgang, also zur Zeit, wo die atmosphärische Feuchtigkeit sich niederschlägt. Da nach den Beobachtungen von Philipps zu derselben Zeit auch ein Maximum der Lufterlektricität eintritt, so war es mir wahrscheinlich, dass die stärkere Reaction hiermit in Einklang zu bringen sei. Um mich hierüber weiter zu belehren, stellte ich den Versuch so an, dass ich Papier mit Jodkaliumstärke befeuchtet auf Zinkplatten legte,

in der Meinung, dass das Metall als Leiter der Elektrizität die Reaction verstärken würde. Die Jodkaliumstärke, war auf folgende Weise angefertigt worden. 32 Gran Stärke wurden mit gleichviel dem Gewicht nach Wasser befeuchtet. Hierauf wurden 4 Unzen Wasser zum Sieden gebracht und die Stärke damit übergossen. Der Flüssigkeit wurden jetzt 3 Gran Jodkalium hinzugefügt und sie hierauf nochmals aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in einem mit einem Glasstöpsel versehenen Glase zum Gebrauch aufbewahrt. Die Versuche wurden so angestellt, dass Stücke schwedischen Filtrirpapiers mit besagter Flüssigkeit benetzt Abends 7 Uhr auf die Zinkplatten gelegt und diese die Nacht hindurch in einem am Hause gelegenen Garten der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt wurden. Den andern Morgen früh um 7 Uhr wurden die Papiere in Augenschein genommen. Ich fand nun, dass unter diesen Umständen die Reaction bei weitem stärker ausfiel. Das Papier war ganz mit violetten Flecken von Jodstärke übersät. In derselben Zeit hatte ich einen entsprechenden Versuch in meinem Zimmer angestellt. Hier zeigte sich nur eine ganz schwache Reaction. Ich war anfänglich der Meinung, dass diese stärkere Reaction lediglich Wirkung der atmosphärischen Elektrizität sei, welche im Freien bedeutender sein musste, als in eingeschlossenen Räumen. War diess der Fall, so musste ein gleicher Erfolg mit andern Metallen erhalten werden. Zu dem Ende wiederholte ich diesen Versuch mit folgenden Metallen. Sie wurden in runden Platten von der ungefähren Grösse eines halben Guldenstücks angewendet.

1) Es wurde eine solche Eisenplatte mit Papier, getränkt mit obiger Jodkaliumlösung, belegt den Abend um 7 Uhr im Garten der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt. Als ich den andern Morgen um 7 Uhr das Papier betrachtete, fand ich keine Reaction von Jodstärke, aber das Papier war überzogen mit Flecken von Eisenoxyd.

2) Eben so verfahren mit Silber. Keine Reaction.

3) Mit Zinn. Keine Wirkung.

4) Mit Blei. Auf der unteren Seite des Papiers, da, wo es unmittelbar mit dem Blei in Berührung gewesen war, fanden sich schwache violette Stellen. Als der Versuch wiederholt wurde, gab er dasselbe Resultat.

5) Mit Kupfer. Keine Wirkung.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass die stärkere Reaction bei Anwendung der Zinkplatte nicht als die Wirkung der atmosphärischen Electricität zu betrachtet ist, sondern zurückzuführen ist auf die Wirkung chemischer Verwandtschaftskräfte. Um mich hierüber zu vergewissern, wurde der Versuch auf folgende Weise abgeändert. Ueber Wasser, welches sich in einer Porcellanschale befand, wurde auf einem cylinderförmigen Gläschen eine Zinkplatte gelegt und hierauf ein Papier, befeuchtet mit obiger Jodkaliumstärkelösung ausgebreitet, hierüber wurde hierauf eine von Innen mit Wasser angefeuchtete Glasplatte gestellt. Die Vorrichtung blieb so von Nachmittag 4 Uhr bis den anderen Morgen um 8 Uhr stehen.

Als ich um diese Zeit das Papier betrachtete, fand ich eine noch stärkere Reaction, als die, welche ich im Vorigen beobachtet hatte.

Die bisherigen Versuche mit Zink waren mit einer Platte gewöhnlichen Zinks, hergenommen von einer voltaischen Säule, angestellt worden. Sie wurden nun wiederholt mit einer Platte von amalgamirtem Zink und einer von destillirtem Zink. Der Erfolg war genau derselbe. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich die Zersetzung des Jodkaliums auf Rechnung der Oxydation des Zinks schreibe, und die grössere Wirkung im Freien und unter der Glasplatte der Feuchtigkeit der Luft zurechne, welche die Oxydation begünstigen musste. Es ist einleuchtend, dass wenn die Feuchtigkeit der Atmosphäre die Reaction begünstigt, diese im Zimmer geringer ausfallen musste, als im Freien, besonders in einem Garten voller Bäume und Gesträuche.

Als ich die Oberfläche des Zinks beobachtete an den Stellen, wo das Papier gelegen hatte, fand ich, dass sich daselbst ein dünner weisser Ueberzug gebildet hatte. Da sich nun auf der Oberfläche des Zinks in der atmosphärischen Luft unter Einwirkung von Kohlensäure basisches kohlen-saures Zinkoxyd bildet, so habe ich diesen Versuch wiederholt unter Ausschliessung der Wirkung der Kohlensäure, indem ich in dieselbe Porcellanschale verdünnte Kalilauge that und die innern Wandungen der Glasglocke mit dieser Flüssigkeit befeuchtete. Als ich unter diesen Umständen den Versuch wiederholte, fand nicht die geringste Verschiedenheit im Erfolg statt.

Es war mir nun darum zu thun, mich noch auf andere Weise von der oxydirenden Wirkung des Zinks zu überzeugen. In dieser Absicht legte ich nasse Streifen Lakmuspapier auf Zinkplatten, nämlich auf Platten von gewöhnlichem Zink, amalgamirtem und destillirtem, und zwar so, dass das eine Ende des Papiers sich noch in einer Schale, gefüllt mit destillirtem Wasser, befand; um es fortwährend feucht zu erhalten. Indem so der Feuchtigkeitszustand des Papiers erhalten wurde, fand ich nach Verlauf von einigen Stunden dasselbe durchzogen mit rothen Stellen. Mein erster Gedanke war, dass hier das Zink ozonisirend auf den Sauerstoff der Luft gewirkt habe und dass hierdurch Salpetersäure erzeugt worden sei. Es war jedoch auch möglich, dass sich secundäre Ketten gebildet haben und dass in Folge dieser diese saure Reaction eingetreten war. War letzteres der Fall, so musste unter gleichen Umständen auch die entgegengesetzte Reaction, nämlich die alkalische, erhalten werden. Es wurden daher dieselben Platten unter gleichen Umständen mit Streifen von nassem Curcumä- und gerötheten Lakmuspapier belegt. Hier bemerkte ich nun nach Verlauf von einigen Stunden ebenfalls eine alkalische Reaction. Es fanden sich auf dem Curcumäpapier braune Flecken und auf dem gerötheten Lakmuspapier blaue. Das Zink hatte also hier als Kette gewirkt. Die Ausscheidung der Jodstärke durch das Zink ist dieselbe Erscheinung, wie die welche man beobachtet, wenn man Jodkaliumstärke zwischen zwei Platindrähte bringt, welche als Elektroden dienen, wo an der positiven sich das Jod ausscheidet und daselbst eine Schwärzung hervorbringt, während die andere Elektrode unverändert bleibt. Auf der ganzen Oberfläche des Zinks sind daher Stellen anzunehmen, welche als positive und negative Elektroden wirken. Dieser Versuch hat für die elektrochemische Theorie eine nicht geringe Tragweite. Zuvörderst widerlegt sich hierdurch die Ansicht, dass das amalgamirte Zink deswegen so stark wirke, weil durch die Amalgamation die Entstehung secundärer Ketten verhütet sei, zweitens widerspricht sie unserer chemischen atomistischen Richtungstheorie, nach welcher in der Kette alle Sauerstoffatome mit dem Gesicht dem Zink zugewendet sind. Dagegen eröffnet sich offenbar eine Analogie mit der Reibungselektricität, wo auch zugleich beide Elektricitäten auftreten. Denken wir uns eine gewöhnliche

Elektrisirmaschine so eingerichtet, dass das Reibzeug in leitender Verbindung mit dem Conductor steht, so lässt sich eine vollkommene Analogie mit einer einfachen Kette nachweisen. Die beiden sich reibenden Körper sind das Zink, an dessen Oberfläche ebenfalls beide Elektricitäten auftreten. Das Kupfer der Kette ist der Conductor, welcher durch die Verbindung mit dem Reibzeug negative Elektricität erhält und die leitende Flüssigkeit ist die Luft, durch welche die positive Elektricität zum Conductor übergeführt wird.

Schliesslich will ich noch einige hierher gehörende Beobachtungen mittheilen. Zwischen dem Reibzeug einer Maschine und der Glasfläche verbreitet sich offenbar während dem Drehen ein starker Ozongeruch: Ich habe nun versucht, durch entgegengehaltenes Papier, angefeuchtet mit Jodkaliumstärke, eine Reaction zu erhalten, was mir jedoch nicht gelang. Metalldrähte von Platin, Eisen und Kupfer, vorn zugespitzt und an dem Conductor derselben Maschine befestigt, brachten sehr bald beim Drehen der Maschine auf demselben Reactionspapier, als es unter die Spitzen in einer Entfernung, bei welcher kein Funke überspringen konnte, gelegt wurde, violette Stellen von Jodstärke hervor. Wurde hingegen ein nasser Bindfaden an dem Conductor befestiget und unter diesen das Reactionspapier gelegt, so konnte durch Drehen der Maschine keine Wirkung hervorgebracht werden.

So weit ich jetzt Einsicht in diese Erscheinungen habe, halte ich noch an der früher von mir (d. Journ. Bd. LIII, S. 58) ausgesprochenen Ansicht fest, dass es zwei Arten oder Modificationen von Sauerstoff giebt, die thermische d. i. unser gewöhnlicher Sauerstoff und die elektrische, d. i. der Ozon-Sauerstoff.

Würzburg, den 22. September 1852.

XXXIX.

Ueber das Vorkommen von Jod in verschiedenen Pflanzen, mit einigen Bemerkungen über dessen allgemeine Verbreitung.

Von

Stevenson Macadam.

(*Chemic. Gazette* 1852, pg. 281.)

Chatin ist der Meinung, dass in der Atmosphäre, im Regenwasser und im Erdboden eine bestimmbare Menge von Jod vorhanden ist, dass aber die Menge nach den Landstrichen variiert und dass von der grösseren oder geringeren Menge die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Krankheiten, des Kropfes und Kretinismus, abhängt.

Die unverkennbare Wichtigkeit dieses Verhältnisses, besonders wenn die Folgerungen Chatin's durch die angestellten Versuche strengwissenschaftlich könnten bewiesen werden, hat mich im vergangenen Sommer zu einer Reihe von Analysen hinsichtlich des allgemeinen Vorkommens von Jod geführt; die Nachforschungen waren hauptsächlich auf die atmosphärische Luft und auf Regenwasser gerichtet, veranlassten aber gleichzeitig die Auffindung von Jod in einem Theil des Pflanzenreichs, in welchem es zur Zeit noch nicht nachgewiesen war.

Da Chatin keine genauere Beschreibung seiner Methode giebt, und nur von der guten Wirkung der kaustischen und kohlen-sauren fixen Alkalien spricht, welche die Verflüchtigung der Jodverbindungen verhindern und die Ausziehung des Jods aus Ackerland erleichtern, glaubte ich, dass die Anwendung der Alkalien in ausgedehnter Weise stattgefunden habe, und bediente mich demgemäss bei meinen ersten Versuchen der freien Oxyde zur Bindung des Jod.

Die Reihe wurde mit Prüfung der Atmosphäre eröffnet; nach der getroffenen Anordnung musste die Luft durchströmen

- 1) eine Röhre mit Papierstreifen, welche mit Stärkekleister bestrichen waren;
- 2) eine Woulf'sche Flasche mit ungefähr 3 Unzen verdünnter Natronlauge.

Durch diesen Apparat wurde während einiger Stunden des Vormittags ein ununterbrochener Luftstrom getrieben, desgleichen am Nachmittag mit Vertauschung der Natronlauge gegen Kalilauge: das Stärkepapier zeigte, auch beim Befeuchten mit reinem Wasser, nicht die geringste Färbung; die alkalischen Flüssigkeiten dagegen liessen bei Behandlung mit Stärke und Salpetersäure eine deutliche, wenn auch schwache Jodreaction bemerken. So schien das Experiment den gehofften Erfolg zu haben, allein wenn die ursprünglichen Materialien sorgfältig geprüft wurden, ergab sich darin gleichfalls ein Jodgehalt.

Um der Quelle, aus der das Jod stammte, auf die Spur zu kommen, analysirte ich Proben der Potasche, der Soda und des Kalkes, welche zur Darstellung obiger Lösungen gedient hatten, und entdeckte in allen dreien eine wahrnehmbare Menge von Jod — um nichts weniger waren die aus andern Händen bezogenen Materialien jodhaltig.

Die gestellte Frage über die Beschaffenheit der Luft fand somit in vorliegendem Experiment keine genügende Beantwortung, da höchstens eine Vermehrung des Jods in den verwendeten Reagentien anzunehmen war; bei dem folgenden Versuch wurden die Alkalien ausser Acht gelassen und die Luft strömte

- 1) durch eine Röhre mit Papierstreifen, welche man, mit Stärke bestrichen, etwas feucht hielt;
- 2) durch eine Gasflasche, welche in einer Frostmischung stand;
- 3) durch eine Gasflasche mit salpetersaurer Silberlösung.

Nach fünfständigen Durchleiten vom Mittag an hatten sich die Papierstreifen nicht im Geringsten geändert; in der kaltgehaltenen Gasflasche (No. 2) hatte sich ungefähr $\frac{1}{4}$ Unze Flüssigkeit gesammelt, welche neutral reagirte und mit Stärke, salpetersaurem Kali und Salzsäure keine Spur Jod erkennen liess; mit denselben Reagentien gab auch die Silberlösung, nachdem sie etwas eingeengt, mit Schwefelwasserstoff vom Silber und durch vorsichtiges Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit war, nicht die mindeste Bläuung und ich schloss daraus, dass die bedeutende Luftmenge, welche durch den Apparat geströmt war, kein nachweisbares Quantum Jod enthalten habe.

Die jetzt beschriebenen Versuche wurden zu Arthur's Seat angestellt; die negativen Resultate veranlassten mich zur

Wiederholung in grösserem Maassstabe, wozu mir die Gelegenheit vom Besitzer der Kinneil-Eisenwerke zu Borrowstowness mit Benutzung des Gebläserecipienten gegeben ward. Vermittelt eines Hahnes und biegsamen Rohres leitete ich nun die Luft vom Recipienten

- 1) durch eine weite Röhre, mit Stärkepapier gefüllt;
- 2) durch eine Condensationsröhre, welche in einer Frostmischung stand und mit einer Kugel für die Flüssigkeit versehen war;
- 3) durch ein hohes Gefäss, angefüllt mit Bimssteinstückchen und wenig Eisenfeile, nebst hinlänglichem Wasser zum Bedecken derselben;
- 4) durch ein ähnliches Gefäss mit Bimsstein, Bleischnitzeln und Bleizuckerlösung;
- 5) durch ein Condensationsrohr mit Kugel in einer Frostmischung.

Mit einer Pressung von 3 Pfund auf den Quadratzoll (engl.) liess man die Luft vier volle Stunden hindurchgehen, worauf der Apparat auseinander genommen, der Inhalt der Gefässe in Flaschen gut verschlossen und das Ganze nach Edinburg zur Analyse gebracht wurde.

Die Papierstreifen hatten sich kaum merklich gefärbt und gaben mit reinem Wasser befeuchtet durchaus keine Röthung; die Flüssigkeit in den Condensatoren 2 und 5 enthielten keine Spur Jod, der Inhalt des Gefässes 3 verhielt sich nicht anders, als er auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, als ferner das Filtrat unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ Unze einer Lösung von kohlen-saurem Kali aus Weinstein, welches durch das sorgfältigste Experiment als jodfrei erkannt war, bis auf $\frac{1}{4}$ Unze verdampft und wie oben geprüft wurde; das Gefäss No. 4 endlich mit der Bleilösung, welche wie die vorerwähnte Silberlösung behandelt wurde, gab auch nicht die leiseste Andeutung von aufgenommenem Jod.

Ungeachtet des grossartigen Maassstabes also, nach welchem ein Volum von nicht weniger denn 4000 Cubikfuss durch den Apparat geleitet worden waren, habe ich die Angaben von Chatin nicht bestätigen können, aber doch bin ich nicht geneigt, dieselben für unzuverlässig zu erklären und beabsichtige, durch

einen dauerhafter construirten Apparat wenigstens 100,000 Cubikfuss Luft strömen zu lassen.

Neben vorliegender Arbeit untersuchte ich gleichzeitig das in den letzten 2 Monaten zu Edinburg gefallene Regenwasser; zu dem Zweck fügte ich zu 3 Gallonen Regenwasser einige Unzen Bleizuckerlösung, filtrirte nach 24 Stunden den gebildeten Niederschlag ab, fand aber nach der beschriebenen Methode kein Jod. Insofern das Jodblei in Wasser nicht unlöslich ist und darum in dem Filtrat sich finden konnte, würde das Ganze bis auf 1 Unze verdampft, aber ohne besseren Erfolg auf Jod geprüft. Ein zweites Experiment wurde mit gleicher Wassermenge unter Vertauschung der Bleilösung gegen salpetersaures Silberoxyd angestellt, und nach 24stündigem Stehen der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, aber weder dieser noch die Lösung enthielt eine Spur Jod. Ein drittes Experiment mit Wasser, das auf den Shetlandsinseln zu Unst gefallen war, ergab dasselbe negative Resultat.

Wohl eingedenk, dass in Folge der Wasserverdampfung von der Oberfläche des Meeres Theilchen von den darin aufgelösten Salzen in die Lüfte emporgehoben und vertheilt werden, um mit dem Regen landeinwärts niederzufallen, und dass demnach Jod, wahrscheinlich als Jodnatrium, in der Atmosphäre enthalten ist, glaubte ich anfänglich für die Bestätigung der Chatin'schen Beobachtungen sichern Erfolg hoffen zu dürfen, wenn ich das der See so benachbarte Edinburg und noch mehr das vom Ocean rings umgrenzte Unst zum Schauplatz meiner Untersuchungen wählte — aber bei Ueberlegung, was für ein kleiner Bruchtheil von Jod im Meerwasser enthalten ist, wie viele Gallonen nöthig sind für eine schwache Reaction, welche von $\frac{1}{500000}$ eines Grans Jodalkali hervorgebracht wird, und bei der Annahme, dass mit den aufsteigenden Wasserdämpfen die Salze in denselben Verhältnissen, als sie im Seewasser gelöst sind, fortgerissen werden, ist es klar, dass viele Hundert Gallonen Regenwasser müssen verdampft werden, ehe auch nur die geringste Menge Jod im Rückstand aufzufinden ist.

Eingangs dieser Abhandlung ist des Jodvorkommens in Potascheproben Erwähnung gethan — die erst untersuchten waren Muster von den in Edinburg verkäuflichen Sorten; später wurden

von Glasgow ächte und authentisirte Proben sowohl gereinigter als roher Potasche bezogen.

Die Engländer befriedigen ihren Bedarf an diesem Artikel hauptsächlich in Canada und den Vereinigten Staaten, und bei der Einfuhr enthalten sie manche fremde Beimischung — darunter entdeckte ich Jod. Diesen Stoff auszuschneiden und zu erkennen verfährt man am einfachsten so, dass eine grosse Quantität der Potasche mit möglichst wenig Wasser erhitzt, nach dem Abkühlen die Lösung filtrirt, zur Trokne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist kochend ausgezogen und das Filtrat abermals verdampft wird — dieses letzte Residuum gab in wässriger Lösung bei der Stärkeprobe eine deutliche Jodreaction.

Die Gegenwart des Jods in Potaschesorten schien mir eine allgemeinere Verbreitung desselben im Pflanzenreich, als man gewöhnlich annimmt, anzuzeigen. Die amerikanische Waare aus Canada und den Freistaaten wird vorzüglich aus der Holzaschenlauge der Waldbäume gewonnen; aber obwohl bei weitem der grösste Theil so erzeugt wird, so sind doch die Producenten in Anwendung der Pflanzen nicht sehr gewissenhaft, und werfen was ihnen in den Weg kommt, wenn es nur brennt, in das Feuer. Der Behauptung, dass in den Waldbäumen Jod vorhanden ist, könnte somit eingewendet werden, dass der Gehalt an diesem Element von den saftigen Kräutern und Sträuchern und nicht von den Bäumen selbst abstamme — aber das Bedenken ist beseitigt, wenn in der Lauge der Meilerkohle eine unverkennbare Spur Jod gefunden wird, und nach meinen Versuchen enthält die hierorts verkäufliche und gebräuchliche Kohle von Eichen mit wenig Birken, Ulmen und Eschen in der That jenes Halogen.

Die Menge muss in den Waldbäumen vergleichungsweise gering sein; bei Untersuchung der Potaschen ist man geneigt, die unbedeutende Masse zu vergessen, in welche ein gewaltiger Holzstoss bei Austreibung der organischen Bestandtheile, bei der Veraschung, zusammenfällt. Soweit ein Schluss aus qualitativen Versuchen erlaubt ist, beträgt der relative Jodgehalt der Waldbäume um vieles weniger, als in den auf Sumpfland gewachsenen saftreichen Pflanzen.

Schliesslich die Bemerkung, dass ich gegenwärtig bemüht bin, verschiedene in der sumpfigen Umgebung von Edinburg wachsende Pflanzen in derselben Absicht zu untersuchen; zu dem

Zweck werden die Pflanzen getrocknet und vorsichtig verbrannt oder vielmehr nur verkohlt; der Rückstand wird fein gepulvert, mit Wasser behandelt und auf's Filter geworfen, die klare Lösung verdampft und nochmals wie die Potasche geprüft. In allen Fällen wurde nach der Methode von Dr. Price, nämlich mit Anwendung von salpetrigsaurem Kali und Salzsäure, verfahren und konnten bisweilen Spuren von Jod aufgefunden werden, welche nach den gewöhnlichen Methoden nicht angezeigt wurden.

Folgende Pflanzen, von denen es jetzt noch unbekannt war, enthalten Jod:

Myosotis palustris, *Mentha sativa*, *Menyanthes trifoliata*,
Equisetum limosum, *Ranunculus aquatilis*, *Potamogeton
densus*, *Chara vulgaris*;

in anderweitigen Pflanzen bestätigte sich das Vorkommniss, wie in *Iris pseudacorus* und *Phragmites communis*. Wie ich in den Potaschen Jod fand, so habe ich auch deutliche Anzeigen von Brom in der rohen Waare erhalten. Leider sind unsere Reactionen auf Brom um so viel unempfindlicher als auf Jod, dass man mit sehr bedeutenden Mengen arbeiten muss, ehe die Probe zuverlässig ist. Ueber die Gegenwart in Bäumen ist kein Zweifel; in grösserer Menge wird es in den saftreicheren Pflanzen zu finden sein, aber die wenigen zur Zeit angestellten Versuche sind nur bei amerikanischer Potasche von Erfolg gewesen.

XL.

Ueber die Einwirkung von Baryt und Strontian auf Titanverbindungen vor dem Löthrohr.

Von

E. J. Chapman.

Alle Chemiker sind mit der Thatsache vertraut, dass Titanverbindungen vor dem Löthrohr in der Reductionsflamme der Boraxperle eine dunkle Amethystfarbe ertheilen und dass die Perle mit schwachbläulicher Färbung opak wird, wenn man sie

sodann einen Augenblick der Spitze der Oxydationsflamme aussetzt, wobei sich Titansäure bildet und zum Theil ausscheidet.

Diese Reaction findet nicht statt bei Anwesenheit von Baryterde. Wenn z. B. eine hinreichende Menge Titansäure mit Borax geschmolzen wird, so dass die Perle, in der Reduktionsflamme behandelt, nach dem Abkühlen fast schwarz erscheint, so wird die Farbe der Perle durch einen Zusatz von Baryt nicht verändert, aber es ist nun nicht mehr möglich, durch die Oxydationsflamme oder durch Flattern die leicht blaue Färbung mit Durchscheinheit hervorzurufen.

Die Färbung kann allmählich zum Verschwinden gebracht werden, aber es tritt keine Fällung von Titansäure und somit keine Durchscheinheit ein. Eine vergleichungsweise geringe Menge Baryt äussert einen bedeutenden Einfluss auf die Reaction und mit einer grössern Quantität ist die Reaction vernichtet und die Bildung eines milchigblauen Emails verhindert — natürlich darf man die Boraxperle mit Baryt nicht übersättigen, indem dieser in grossem Ueberschuss von selbst ein Email bildet.

Nach meinen Versuchen wirken mit Ausnahme von Strontian andere Substanzen wie Kali, Lithion, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Thonerde, Kieselsäure u. s. w. nicht auf die Reaction ein; Strontian indessen verändert dieselbe um Vieles weniger als Baryt, indem zu Erreichung desselben Erfolgs eine viel grössere Menge erforderlich ist.

Der Grund dieser Eigenthümlichkeit ist nicht leicht anzugeben; das Glas kann nach Zusatz der wirksamen Substanz ebenso hell und farblos (oder bei mehr Titansäure hellgelb) geblasen werden, als vorher, obgleich man es nicht mehr opak zu flattern im Stande ist. Findet die Erscheinung vielleicht in folgender Annahme eine Erklärung, dass titansaures Natron eine höhere oder länger dauernde Temperatur zu seiner Bildung vor dem Löthrohr erfordert, als titansaure Baryt, und dass demnach in dem reinen Boraxglas der Theil der Titansäure, welchen aus dem Oxyd oder Sesquioxyd des Metalls die kurze Einwirkung der Oxydationsflamme erzeugt, sichtbar wird, während derselbe Theil im Barytglas sogleich nach der Entstehung mit der Basis sich verbindet und ein durchsichtiges Salz bildet?

Die hier beschriebenen Resultate erhält man übrigens viel schärfer, wenn statt der gemischten Borate reiner borsaurer Baryt angewendet wird.

XLI.

Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit den alkalischen Erden und der Magnesia.

Von

H. Rose.

(Berichte der Berliner Akademie.)

Die meisten borsauern Verbindungen, welche untersucht worden sind, sind durch Fällung der Auflösungen des gewöhnlichen Borax hervorgebracht worden. Will man aber die Zusammensetzung der borsauern Verbindungen mit denen der kohlen-sauren vergleichen, so darf man nicht die durch neutrale kohlen-saure Alkalien erzeugten Niederschläge mit denen zusammenstellen, welche durch Borax erzeugt sind, der ein saures Salz ist, und den doppelt-kohlen-sauren Alkalien entspricht. Vergleicht man aber das Verhalten der Auflösung des neutralen Borax mit dem der Auflösungen neutraler kohlen-saurer Alkalien, namentlich zu den Auflösungen der neutralen Salze der alkalischen Erden, so wird man eine überraschende Aehnlichkeit nicht verkennen können.

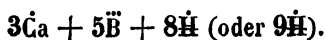
Werden die Auflösungen neutraler Kalkerde- oder Baryterde-salze durch die Auflösungen des neutralen Borax (des einfach-borsauern Natrons) gefällt, so erhält man in der That neutrale borsauere Kalk- und Baryterde. Die erhaltenen Fällungen, ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Fliesspapier gepresst, enthalten keine Kohlensäure, aber durchs Trocknen bei 100° ziehen sie wie der wasserhaltige neutrale Borax, etwas Kohlensäure aus der Luft an, die sie aber beim Glühen verlieren. Die neutrale borsauere Kalkerde enthält bei 100° C. 2 Atome Wasser, von denen sie bei 200° C. die Hälfte, und bei 300° C. drei Viertel verliert. Die neutrale borsauere Baryterde ist bei 100° C. nur mit

einem Atom Wasser verbunden, und nur wenn sie heiss gefällt worden ist, enthält sie sonderbarer Weise mehr Wasser. Durch das Auswaschen mit kaltem Wasser wird sowohl die neutrale borsaure Kalkerde als auch die neutrale borsaure Baryterde wesentlich nicht verändert, sie ziehen dabei nur etwas mehr Kohlensäure an, aber wegen der Löslichkeit derselben in Wasser kann das Auswaschen nicht einmal so lange fortgesetzt werden, bis das Waschwasser keinen Chlorgehalt mehr zeigt, wenn die Fällung mittelst Chlorcalciums oder Chlorbaryums geschah. Nur durch das Fällen bei der Kochhitze des Wassers, und durch das Auswaschen mit heissem Wasser kann beidem, besonders der neutralen borsauen Kalkerde, eine geringe Menge Borsäure entzogen werden.

Der neutrale Borax verhält sich also gegen die Salze der alkalischen Erden wie neutrales kohlen-saures Alkali, welches mit denselben neutrale kohlen-saure Verbindungen erzeugt.

Das Verhalten des gewöhnlichen Borax oder des zweifach-borsauen Natrons gegen die Salze der alkalischen Erden ist von dem der zweifach-kohlen-sauren Alkalien gegen dieselben verschieden. Diese fällen nur einfach-kohlen-saure Verbindungen, aber die Niederschläge, welche durch Borax erzeugt werden, sind als saure Salze zu betrachten, obgleich von weniger saurer Zusammensetzung als das angewandte borsaure Alkali. Ein Theil der Borsäure wird durchs Wasser ausgetrieben; aber das entstandene Hydrat der alkalischen Erde verbindet sich so innig mit der gefällten zweifach-borsauen Erde, dass es keine Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es sind dies also ähnliche Verbindungen eines Borats mit einem Hydrate, die durch eine gegenseitige Verwandtschaft der Einwirkung des Wassers mit einer gewissen Hartnäckigkeit widerstehen, wie wir Verbindungen von Carbonaten mit Hydraten kennen, bei denen dies ebenfalls der Fall ist. Nur enthalten diese Verbindungen neutrale Carbonate, während auch saure Borate sich mit Hydraten verbinden, und selbst durch hohe Temperaturen den Wassergehalt nicht verlieren.

Wird ein neutrales Kalkerdosalz durch Borax in der Kälte gefällt, so fällt die Verbindung



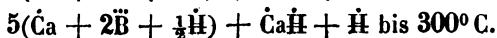
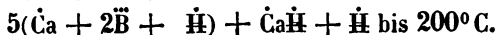
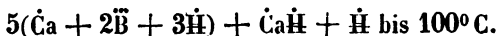
Sie kann als eine Verbindung von neutraler und von zweifach-borsaurer Kalkerde mit Krystallwasser,



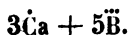
angesehen werden, aber wahrscheinlicher besteht sie aus zweifach-borsaurer Kalkerde mit Kalkerdehydrat, und zwar nach der Formel



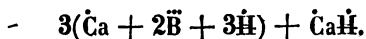
zusammengesetzt. Diese Ansicht wird besonders durch das Verhalten der Verbindung bei höheren Temperaturen unterstützt, welche nicht im Stande sind, das Wasser aus derselben zu vertreiben, welches erst beim Glühen daraus verjagt wird. Die Zusammensetzung der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen ist folgende:



In dem geglühten Salze, welches kein Wasser enthält, kann freie Kalkerde nicht neben zweifach-borsaurer Kalkerde angenommen werden. Die geglühte Verbindung ist daher:

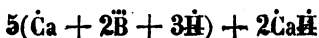


Durch das Auswaschen mit kaltem Wasser, welches indessen wegen der Löslichkeit der Verbindung nicht lange fortgesetzt werden kann, wird noch mehr Borsäure ausgeschieden, und sie hat dann die Zusammensetzung



Wenn das Waschwasser zuletzt eine fast reine Auflösung von borsaurer Kalkerde ist, wird durch dasselbe ein braungelber Niederschlag von Silberoxyd in einer salpetersauren Silberoxydlösung, wie durch eine verdünnte Boraxlösung hervor gebracht.

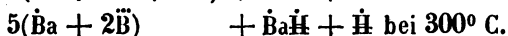
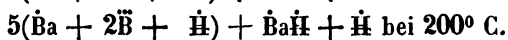
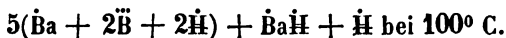
Wird eine Boraxlösung mit der Auflösung eines neutralen Kalkerdosalzes in der Kochhitze vermischt, so wird der Fällung noch etwas mehr Borsäure entzogen, und sie hat dann bei 100° C. getrocknet die Zusammensetzung



In der Auflösung eines neutralen Baryterdesalzes wird durch eine Lösung des gewöhnlichen Borax in der Kälte eine ähnliche Fällung wie in einem Kalkerdesalze hervorgebracht. Sie hat die Zusammensetzung



Durchs Auswaschen mit kaltem Wasser, welches indessen wegen der Löslichkeit der Verbindung nicht sehr lange fortgesetzt werden kann, wird sie, ausser dass sie etwas Kohlensäure aufnimmt, nicht wesentlich verändert. Durch den Einfluss von erhöhten Temperaturen verändert sie sich folgendermaassen:

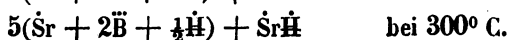
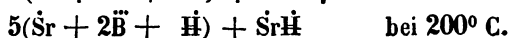
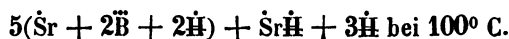


Selbst durch Einwirkung kochender Auflösungen von einem Baryterdesalze und von gewöhnlichem Borax wird die Verbindung



gefällt, so dass diese von einer gewissen Beständigkeit zu sein scheint. Indessen wurde in der heiss gefällten Verbindung etwas weniger Borsäure gefunden, doch nicht so viel weniger, dass deshalb ein anderes atomistisches Verhältniss zwischen Borsäure und Baryterde müsste angenommen werden.

In Auflösungen neutraler Strontianerdesalze wird durch die Lösung des gewöhnlichen Borax in der Kälte die Verbindung $5(\overset{\cdot}{\text{Sr}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{B}} + 2\overset{\cdot}{\text{H}}) + \overset{\cdot}{\text{Sr}}\overset{\cdot}{\text{H}} + 3\overset{\cdot}{\text{H}}$ erzeugt, deren gefundene Zusammensetzung indessen nicht ganz mit dieser berechneten Formel übereinstimmt, indem diese etwas mehr Strontianerde voraussetzt, als wirklich gefunden worden ist. Durch den Einfluss von erhöhten Temperaturen verändert sich die Zusammensetzung wie folgt:



In der Kochhitze wird der Verbindung etwas Borsäure entzogen.

Die Verbindungen der Magnesia mit der Borsäure sind zum Theil schon früher untersucht worden. Da die Verwandtschaft zwischen beiden aber sehr gering ist, so können die Fällungen, die man durch neutralen und durch gewöhnlichen Borax in den Auflösungen der schwefelsauren Magnesia erhält, sehr verschieden zusammengesetzt sein. Der neutrale Borax bringt darin in der Kälte nur einen sehr geringen Niederschlag hervor, der eine Mischung von neutralem Borax mit drittel-borsaurer Magnesia ($Mg_3 B$) oder wahrscheinlicher eine Mischung von zweifach-borsaurem Natron mit borsaurer Magnesia und vielem Magnesiahydrate ist. Wird die Flüssigkeit gekocht, so erfolgt eine starke Fällung, die nach dem Auswaschen eine Mischung oder eine Verbindung von neutralem Borax, borsaurer Magnesia und sehr vielem Magnesiahydrate ist.

Durch die Auflösungen des gewöhnlichen Borax wird die der schwefelsauren Magnesia in der Kälte nicht getrübt, wohl aber durchs Erhitzen, aber dieser Niederschlag löst sich beim Erkalten nach und nach wieder auf. Es kann dann aus der Auflösung ein krystallisirtes Doppelsalz erhalten werden, das nach Wöhler und Rammelsberg aus borsauerm Natron und borsaurer Magnesia besteht. Der durchs Erhitzen hervorgebrachte Niederschlag besteht, wenn er nicht ausgewaschen worden ist, aus borsauerm Natron, borsaurer Magnesia und sehr vielem Magnesiahydrate. Es ist bemerkenswerth, wie leicht die borsaurer Magnesia durch den Einfluss des heissen Wassers den grössten Theil der Borsäure verliert, dafür sich mit Wasser verbindet, und sich als Magnesiahydrat abscheidet.

XLII.

Untersuchungen über die Spodumene und
Petalite.

Von

B. Hermann.I. Ueber die zur Familie des Spodumens gehörenden
Mineralien, namentlich: Spodumen, Achmit
und Laumontit.

1. Spodumen.

In neuerer Zeit sind bekanntlich bei Norwik in Massachusetts ausgezeichnet schöne Krystalle von Spodumen aufgefunden und von Dana, Hartwel und Hitchcock näher untersucht worden. Da ich die Original-Abhandlungen der genannten Gelehrten nicht besitze, so werde ich nachfolgenden Bemerkungen den von Rammelsberg in Poggendorf's Ann. Bd. LXXXV, pag. 544 gegebenen Auszug jenen Abhandlungen zu Grunde legen.

Fig. 1 stellt einen Krystall von Augit; Fig. 2 einen von Spodumen vor.

Fig. 1.

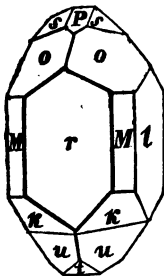
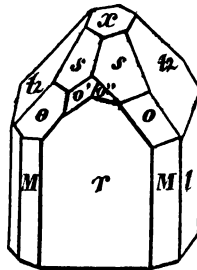


Fig. 2.



Die Abmessungen ergaben:

Augit:

$$M : M = 87^{\circ}06'$$

$$s : s = 120^{\circ}38'$$

$$o : o = 95^{\circ}36'$$

$$o : r = 118^{\circ}24'$$

Spodumen:

$$M : M = 87^{\circ}$$

$$s : s = 117^{\circ}$$

$$o : o = ?$$

$$o : r = 116^{\circ}$$

Augit:	Spodumen:
r : t = 74°1'	x : r = 69°40'
s : r = 103°20'	s : r = 100°30'
	t ₂ : t ₂ = 79°30'

Spaltbar r vollkommen; M deutlich.

Vorstehende Abmessungen beweisen offenbar, dass Spodumen und Augit gleiche Grundform haben, denn bei den gleichnamigen Flächen sind die Differenzen der Winkel nicht grösser, als sie oft bei isomorphen und homöomorphen Krystallen vorkommen. Aber darauf muss ich aufmerksam machen, dass das schiefe Prisma des Spodumens t₂ nicht mit dem schiefen Prisma z des Augits, und die schiefe Endfläche x des Spodumens nicht mit der Basis t des Augits übereinstimmen können, wie man angenommen hat, weil bei der gewählten Stellung die genannten Flächen nicht an der vordern, sondern an der hintern Seite des Krystalls liegen müssten. Eben so würde die Fläche x des Spodumens nicht als identisch mit der Fläche P des Augits betrachtet werden können, weil, abgesehen von der grossen Differenz der Neigungswinkel beider Flächen zur Hauptaxe, diese Fläche die Endkante des schiefen Prismas s gerade abstumpfen müsste, was, wie aus der Figur ersichtlich, nicht der Fall ist. Man muss daher die Fläche x als eine dem Spodumen eigenthümliche, beim Augite noch nicht beobachtete, schiefe Endfläche betrachten, die die Bezeichnung $+ \frac{1}{6} P \infty$ erhalten würde. Dieselbe schiefe Endfläche kommt, wie später nachgewiesen werden wird, auch beim Laumontit vor.

Die stöchiometrische Constitution der Spodumene erhellt aus nachstehenden Analysen, wobei allerdings viele ältere Untersuchungen, bei denen der Natron-Gehalt des Minerals übersehen worden war, unberücksichtigt bleiben mussten.

	No. 1. Spodumen, Sterling.			No. 2. Spodumen, Norwich.			
	Brush.			Brush.			
	Sauerstoff.		Proportion.	Sauerstoff.		Proport.	
Kieselsäure	62,76	32,61	7,78	62,89	32,67	8,04	
Thonerde	29,33	13,75	3,28	28,42	13,28	3,27	
Eisenoxydul	—	—	—	—	—	—	
Kalkerde	0,63	0,18	} 4,19 1	1,04	0,29	} 4,06 1	
Talkerde	—	—		—	—		—
Lithion	6,48	3,56		5,67	3,12		
Natron	1,76	0,45		2,51	0,65		
	<hr/> 100,33			<hr/> 100,53			

No. 3. Spodumen, Utö. Rammelsberg.

	Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	65,02	33,78	10,14
Thonerde	29,14	13,61	4,08
Eisenoxydul	—	—	—
Kalkerde	0,50	0,14	} 3,33 1
Talkerde	0,15	0,06	
Lithion	5,47	3,00	
Natron	0,46	0,11	
K	0,14	0,02	
	<hr/> 100,88		

No. 4. Spodumen, Utö. Hagen.

	Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	65,022	33,79	11,26
Thonerde	26,837	12,53	4,17
Eisenoxydul	0,860	0,19	} 3,00 1
Kalkerde	—	—	
Talkerde	—	—	
Lithion	3,836	2,13	
Natron	2,683	0,68	
Kali	—	—	
	<hr/> 99,238		

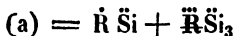
No. 5. Spodumen, Sterzing, Tyrol. Rammelsberg.

	Sauerstoff.		Proport.
Kieselsäure	65,53	34,05	11,01
Thonerde	29,04	13,56	4,38
Eisenoxydul	1,42	0,31	} 3,09 1
Kalkerde	0,97	0,26	
Talkerde	0,07	0,03	
Lithion	4,49	2,46	
Natron	0,07	0,02	
Kali	—	0,01	
	<hr/> 101,66		

Die Spodumene gaben also folgende Sauerstoff-Reihe:

	R	Ř	Ši
No. 1.	1	3,28	7,78
„ 2.	1	3,27	8,04
„ 3.	1	4,08	10,14
„ 4.	1	4,17	11,26
„ 5.	1	4,38	11,01

Die Sauerstoff-Proportionen von No. 1 und 2 sind also offenbar = 1 : 3 : 8; von No. 4 und 5 dagegen = 1 : 4,5 : 11. Die heteromeren Moleküle des Spodumens wären demnach:

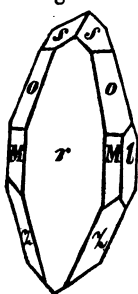


No. 3 dagegen wäre eine Verbindung von a + b. Die nach dieser Formel berechnete Sauerstoff-Proportion von No. 3 wäre = 1 : 4 : 10, welche mit der von Rammelsberg gefundenen = 1 : 4,08 : 10,14, sehr nahe übereinstimmt

2. Achmit.

Es ist schon längst bekannt, dass die Form des Achmits (Fig. 3) mit der des Augits, folglich auch mit der des Spodumens, übereinstimmt.

Fig. 3.



Nach Mitscherlich betragen die Winkel:

$$M : M = 86^{\circ}56'$$

$$s : s = 119^{\circ}30'$$

Spaltbar M deutlich; r und l weniger deutlich.

Bei dieser so vollkommenen Uebereinstimmung der Winkel des Achmits und Augits war es um so auffallender, dass die stöchiometrische Constitution beider Mineralien ganz verschieden ist. Jetzt, nachdem wir wissen, dass ganz verschieden zusammengesetzte Körper gleiche Form haben können, verschwindet das Auffallende dieser Erscheinung und wir haben daher nur zu untersuchen, zu welcher Familie der in der Form von Augit krystallisirenden Mineralien der Achmit gehört. Diess erkennt man an der stöchiometrischen Constitution der primitiven heteromeren Moleküle.

Der Achmit von Eger in Norwegen besteht aus:

No. 1. Achmit nach Berzelius.		Sauerstoff. Proportion.		No. 2. Achmit nach Ström.		Sauerstoff. Proportion.	
Kieselerde	55,25	28,64	10,01	54,27	28,18	11,34	
Eisenoxyd	31,25	9,37	9,69	3,38	34,44	10,32	4,16
Manganoxyd	1,08	0,32					
Kalkerde	0,72	0,20	2,86	1	—	—	—
Natron	10,40	2,66			9,74	2,48	1
Glühverlust	—	—	—	—	1,88	—	—
	98,70				100,33		

Rammelsberg überzeugte sich ausserdem, dass der Achmit kein Eisenoxydul, sondern bloss Eisenoxyd enthalte. Doch fand er gegen 3 p. C. Titansäure in diesem Mineral, die demselben in der Form von Titaneisen beigemischt war. Diese fremdartige Beimengung ist wahrscheinlich die Veranlassung, dass die Sauerstoff-Propportionen der Achmite nicht ganz scharf mit denen der Spodumene übereinstimmen. Doch ist es augenscheinlich, dass die Achmite dieselben primitiven heteromeren Moleküle

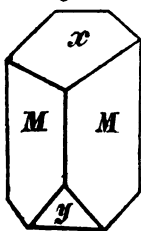
wie die Spodumene haben. Die Analyse No. 1 des Achmits kommt nämlich einer Zusammensetzung nahe, die der Formel $2(\dot{R}\dot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i_3) + (2\dot{R}\dot{S}i + 3\ddot{R}\ddot{S}i_3)$, mithin der heteromeren Formel des Spodumens = (2a + b) entspricht. Diese giebt nämlich die Sauerstoff-Proportion 1 : 3,75 : 9,50, während die Analyse 1 : 3,38 : 10,01 gab. No. 2 dagegen entspricht der Formel $2\dot{R}\dot{S}i + 3\ddot{R}\ddot{S}i_3$ oder der heteromeren Formel des Spodumens = (b), welche die Sauerstoff-Proportion = 1 : 4,5 : 11 giebt, während die Analyse 1 : 4,16 : 11,24 gab.

Der Achmit hat also die Form des Spodumens und besteht aus primitiven heteromeren Molekülen von derselben stöchiometrischen Constitution wie dieses Mineral. Der Achmit gehört demnach zur Familie des Spodumens und kann als ein Natron-Eisen-Spodumen betrachtet werden, in dem das Lithion durch Natron und die Thonerde durch Eisenoxyd vertreten wird.

3. Laumontit.

Es wird wahrscheinlich vielen Mineralogen auffallen, dass hier der Laumontit, ein Mineral, welches bis 17 p. C. Wasser enthält, mit den wasserfreien Spodumenen in eine Familie zusammengestellt wird. Aber es wurde bereits bei vielen Gelegenheiten darauf aufmerksam gemacht, dass der Wassergehalt der Mineralien, in den Fällen, wo das Wasser nicht einen Theil der Basen oder Säuren vertritt, gewöhnlich keinen Einfluss auf die Form der wasserfreien Verbindung ausübt. Wenn also nachgewiesen werden kann, dass die Grundform und die primitiven heteromeren Moleküle des wasserfreien Theils der Laumontite mit denen der Spodumene übereinstimmen, so müssen die Laumontite der Familie der Spodumene beigezählt werden.

Fig. 4.



Was die Form des Laumontits anbelangt, so haben Brooke und Phillips folgende Abmessungen gegeben. Fig. 4.

$$\begin{aligned} M : M &= 86^{\circ}5' \\ x : M &= 104^{\circ}20' \\ y : M &= 113^{\circ}30' \end{aligned}$$

Spaltbar orthodiagonal vollkommen, klinodiagonal Spuren.

Berechnet man nach vorstehenden Angaben die Neigung der vorderen Schiefendfläche x und der hinteren Schiefendfläche y zur Hauptaxe, so erhält man nach der bekannten Formel:

$$\cos. L = \frac{\cos. w}{\sin. \frac{1}{2} (180^\circ - W)}$$

für x $68^\circ 46'$ zur Hauptaxe,

für y $54^\circ 19'$ zur Hauptaxe.

Beim Leonhardt ist die Neigung der Fläche $y = 52^\circ 22'$.

Die vordere Schiefendfläche des Laumontits x stimmt also mit der vorderen Schiefendfläche des Spodumens $+ \frac{1}{6} P^\infty$, welche unter $69^\circ 40'$ zur Hauptaxe geneigt ist, nahe überein.

Eben so kommt der Winkel des Hauptprismas des Laumontits: $M : M$ von $86^\circ 5'$ dem Winkel des Hauptprismas des Spodumens von 87° sehr nahe.

Die hintere schiefe Endfläche des Laumontits und Leonhardits: y , von $52^\circ 22' - 54^\circ 19'$ ist offenbar identisch mit der hinteren schiefen Endfläche der Hornblende: t , welche unter $51^\circ 17'$ zur Axe geneigt ist. Diese Fläche würde daher die Bezeichnung $- 3P^\infty$ erhalten. Man sieht also, dass der Laumontit dieselbe Grundform hat wie Augit, Hornblende und Spodumen.

Was die Zusammensetzung der Laumontite anbelangt, so erhellt sie aus folgenden Analysen.

No. 1. Laumontit, Fundort (?)
v. Babo.

	Sauerst. Proport.		
Kieselerde	52,3	27,14	7,91
Thonerde	22,3	10,41	3,03
Kalkerde	12,0	3,43	1
Wasser	14,2	12,62	3,68
	<u>100,8</u>		

No. 2. Laumontit, Phillipsburg,
N.-Amerika. Dufrenoy.

	Sauerst. Proport.		
	51,89	26,93	8,06
	21,12	9,85	2,95
	11,70	3,34	1
	15,05	13,33	3,99
	<u>99,86</u>		

No. 3. Laumontit, Cormageur, Savoyen.
Dufrenoy.

	Sauerst. Proport.		
Kieselerde	50,38	26,15	8,24
Thonerde	21,43	9,99	3,15
Kalkerde	11,14	3,17	1
Wasser	16,15	14,31	4,51
	<u>98,10</u>		

No. 4. Laumontit, Insel Skye.
Connell.

	Sauerst. Proport.		
	52,04	26,98	8,90
	21,14	9,85	3,25
	10,62	3,03	1
	14,92	13,24	4,37
	<u>98,72</u>		

No. 5. Laumontit, Huelgoët. Vogel.			No. 6. Laumontit, Huelgoët. Vogel.			
	Sauerst.	Proport.		Sauerst.	Proport.	
Kieselerde	49,0	25,43	9,89	52,467	27,25	10,16
Thonerde	22,0	10,27	3,99	22,561	10,53	3,92
Kalkerde	9,0	2,57	1	9,412	2,68	1
Wasser	17,5	15,55	6,05	15,560	13,66	5,09
Ü	2,5			100,000		
	100,00					

Untersuchen wir zuerst die Sauerstoff-Proportionen des wasserfreien Theils der Laumontite, so finden wir für \dot{R} , \ddot{R} und \ddot{Si} :

	\dot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}
No. 1.	1	3,03	7,91
„ 2.	1	2,95	8,06
„ 3.	1	3,15	8,24
„ 4.	1	3,25	8,90
„ 5.	1	3,99	9,89
„ 6.	1	3,92	10,16
Leonhardt	1	4,08	11,10

Die Sauerstoff-Proportionen von No. 1, 2 und 3 sind also offenbar $= 1 : 3 : 8$. No. 4 ist nahe gleich $1 : 3,50 : 9$; No. 5 und 6 sind $= 1 : 4 : 10$ und Leonhardt ist nahe gleich $1 : 4,5 : 11$. Diese Sauerstoff-Proportionen entsprechen also entweder dem heteromeren Moleküle des Spodumens a mit der Sauerstoff-Proportion $1 : 3 : 8$, oder verschiedenen Verbindungen dieses Moleküls mit dem Moleküle des Spodumens b. No. 4 wäre nämlich $(4a + b)$ mit der Sauerstoff-Proportion $1 : 3,5 : 9$ und No. 5 und 6 wäre $(a + b)$ mit der Sauerstoff-Proportion $1 : 4 : 10$, und der Leonhardt wäre (b) mit der Sauerstoff-Prop. $1 : 4,5 : 11$.

Der wasserfreie Theil der Laumontite besteht also aus denselben primitiven heteromeren Molekülen wie die Spodumene.

Hierzu treten aber verschiedene Mengen Wasser, welches, da es ohne Einfluss auf die Form blieb, als Hydratwasser zu betrachten wäre.

No. 1 und 2 sind nämlich $(a) + 4H$.

No. 3 ist $2(a) + 9H$.

No. 4 ist $(4a + b) + 26H$.

No. 5 ist $(a+b) + 15\text{H}$.

No. 6 ist $(a+b) + 18\text{H}$.

Leonhardt ist $(b) + 5\text{H}$.

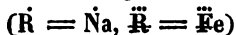
Die Laumontite sind also, da ihre Form und die primitiven heteromeren Moleküle ihrer wasserfreien Grundmischung mit denen der Spodumene übereinstimmen, ebenfalls als Spodumene zu betrachten, in denen das Lithion durch Kalk vertreten wird und die verschiedene Mengen Wasser aufgenommen haben, ohne ihre Form zu ändern.

Was die systematische Eintheilung der zur Familie des Spodumens gehörenden Mineralien anbelangt, so ist sie sehr einfach. Wie die meisten grösseren Mineralgruppen zerfallen auch die Spodumene, je nachdem sie Wasser enthalten oder nicht, in:

- A. Wasserfreie Spodumene,
- B. Wasserhaltige Spodumene.

Die wasserfreien Spodumene zerfallen, nach der verschiedenen chemischen Natur ihrer isomorphen Bestandtheile in:

- a) Natron-Eisen-Spodumene oder Achmite,



- b) Lithion-Spodumene.



Die wasserhaltigen Spodumene enthalten nur die Gruppe der wasserhaltigen Kalk-Spodumene oder Laumontite, in welcher $\dot{\text{R}}$ bloss aus Kalk besteht.

In nachfolgendem Schema sind die Details der Eintheilung enthalten.

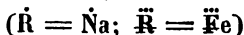
Familie: Spodumen.

Monoklinoëdrisch.

C74°; ∞P86°5 — 87°; P117° — 119°30'.

A. Wasserfreie Spodumene.

Heteromer:

**a) Eisen-Natron-Spodumen oder Achmit.**

C74°; ∞P(M)86°56'; + P2(s)119°30' (Mitscherlich).

Spaltbar M deutlich; r und l weniger deutlich.

H. 6 — 6,5. G. 3,5 — 3,6.

Berechnet. Gefunden.

	Ṙ	R̈	Si	Ṙ	R̈	Si		
½ Achmit	(2a+b)	1	3,75	9,50	1	3,38	10,01	Achmit, Eger, Norwegen. Berzelius.
B Achmit	(b)		4,5	11	1	4,16	11,34	do. do. Ström.

b) Lithion-Spodumen.

∞P(M)87°; + P2(s)117°; + 7/8P∞(x)69°40' (Dana);

Spaltbar M deutlich; r vollkommen.

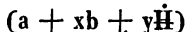
H. 6,5 — 7. G. 3,07 — 3,20.

Berechnet. Gefunden.

	Ṙ	R̈	Si	Ṙ	R̈	Si		
A-Spodumen	(a)	1	3	8	1	3,28	7,78	Spodumen, Sterling. Brush.
do.	—	—	—	—	1	3,27	8,04	do. Norwich. Brush.
Einfach Spodumen	(a+6)	1	4	10	1	4,08	10,14	do. Utö. Rammelsberg.
B-Spodumen	(b)	1	4,5	11	1	4,17	11,26	do. do. Hagen.
do.	—	—	—	—	1	4,38	11,01	do. Sterzing, Tyrol. Rammelsberg.

B. Wasserhaltige Spodumene.

Heteromer:

**a) Wasserhaltiger Kalk-Spodumen oder Laumontit. (Leonhardt).**∞P(M)86°5'; + 7/8P∞(x)68°46'; — 3P∞(y)52°22' — 54°19'
(Brooke).

Spaltbar r vollkommen, l Spuren.

H. 3 — 3,25. G. 2,2 — 2,3.

		Berechnet.				Gefunden.				
		R	Ř	Si	H	R	Ř	Si	H	
4fach gewässert.	(a) + 4H	1	3	8	4	13,03	7,91	3,68		Laumontit, Fundort?
A-Laumontit.										v. Babo.
do.	do.	-	-	-	-	12,95	8,06	3,99		do. Philippsburg, N. Amerika.
4fach gewässert.	2(a) + 9H	1	3	8	4½	13,15	8,24	4,51		do. Cormageur, Savoyen.
A-Laumontit.										Dufrenoy.
26fach gewässert.	(4a + b)	1	3,5	9	4,33	13,25	8,90	4,37		do. Insel Skye. Connel.
¼ Laumontit.	+ 26H									
15fach gewässert.	(a + b)	+ 1	4	10	5	13,92	10,16	5,09		do. Huelgoët, Malaguti.
Einf. Laumontit.	15H									
18fach gewässert.	(a + b)	+ 1	4	10	6	13,99	9,89	6,05		do. do. Vogel.
Einf. Laumontit.	18H									
5fach gewässert.	(b) + 5H	1	4,5	11	5	14,08	11,10	4,68		Leonhardit, Schemnitz.
B-Laumontit.										Delfs.

II. Ueber die zur Familie des Petalits gehörenden Mineralien, namentlich: Petalit, Kastor, Heulandit, Desmin, Aedelforsit, Neurolith und Brewsterit.

1) Petalit und Kastor.

Da bis jetzt noch keine ausgebildeten Petalit-Krystalle beobachtet worden sind, so lässt sich die Form dieses Minerals nur aus seinen Spaltungs-Winkeln bestimmen.

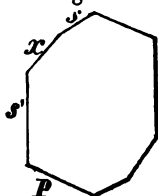
Der Petalit ist spaltbar, besonders nach zwei Richtungen, die sich unter $141^{\circ}30'$ schneiden, und von denen die eine (s') deutlichere Spaltbarkeit besitzt als die andere (x). Ausserdem findet sich noch undeutliche Spaltbarkeit nach einer dritten Fläche (P), welche den scharfen Winkel der beiden ersten Theilungsflächen abstumpft und gegen s' unter $117^{\circ}30'$ geneigt ist.

Die Spaltungs-Richtungen des Petalits liegen daher alle in einer Zone. Betrachtet man s' als die Querfläche, so ist x die vordere Schiefenfläche und P die Basis.

Was den Kastor anbelangt, so fand G. Rose, dass dieses Mineral dieselben Spaltungswinkel habe wie der Petalit. Ausserdem konnte Breithaupt an diesem Mineral noch die Neigung einer Fläche s messen, die zu s' unter 129° geneigt war. Diese Fläche würde demnach mit der Hauptaxe einen Winkel von 51° bilden. Die am Petalit und Kastor beobachteten Flächen wären also folgende:

Fig. 1.

$$\begin{aligned} \infty P \infty (s') \\ OP(P) &= 62^{\circ}30' \\ P \infty (s) &= 51^{\circ} \\ + \frac{3}{4} P \infty (x) &= 38^{\circ}30' \end{aligned}$$



Spaltbar s' vollkommen, x weniger deutlich, P Spuren.

2) Heulandit.

Der Heulandit hat ganz ähnliche Winkel wie der Petalit und Kastor. Er besteht nämlich, wie aus Fig. 2 ersichtlich, aus der Längsfläche M , der Querfläche s' , der Basis P und der vorderen Schiefendfläche s .

Die Winkel betragen:

$$\begin{aligned} \infty P \infty (s') \\ (\infty P \infty)(M) \\ OP(P) &63^{\circ}40' \\ P \infty (s) &50^{\circ}20'. \end{aligned}$$

Fig. 2.



Spaltbar M vollkommen.

Der Heulandit ist daher ein neuer Beweis für den Satz, dass wasserhaltige und wasserfreie Mineralien gleiche Form haben, wenn sie aus gleichen primitiven heteromeren Molekülen bestehen.

3) Desmin.

Die Form des Desmins wird gewöhnlich für rhombisch gehalten. Doch hat schon Breithaupt die Ansicht ausgesprochen, dass die Krystalle des Desmins keine einfachen Krystalle, sondern Vierlinge wären, und dass ihre primitive Form aus einem hemidomatischen Prisma bestände. Diese Untersuchung der Zusammensetzung der primitiven heteromeren Moleküle des Heulandits und Desmins hat mich in Betreff der Form des Desmins zu derselben Ansicht, wie die von Breithaupt, geführt. Da nämlich die wasserfreien primitiven heteromeren Moleküle beider Mineralien, nicht allein unter sich, sondern auch mit denen des Petalits und Kastors übereinstimmen, so würde es dadurch sehr

wahrscheinlich, dass auch die Grundform aller dieser Mineralien übereinstimmen dürfte.

Legt man der Berechnung dieser Grundform die Endkanten-Winkel des angeblichen rhombischen Oктаeders des Desmins = $119^{\circ}15'$ und $114^{\circ}0'$ zu Grunde, so erhält man als Neigung des positiven Hemidomas zur Axe, nach der Formel:

$$\cos a = \frac{\cos 57^{\circ}}{\sin 59^{\circ}37'}$$

den Winkel $50^{\circ}51'$.

Dieser Winkel entspricht also der Fläche $P\infty$ des Petalits und Heulandits, der zwischen $50^{\circ}20'$ und $51^{\circ}0'$ schwankt.

Den Neigungswinkel des negativen Hemidomas des Desmins findet man leicht aus dem des positiven Hemidomas und dem Neigungswinkel von 90° beider Hemidomen zu einander. Jener Winkel muss nämlich betragen: $90^{\circ} + 50^{\circ}51' - 180^{\circ} = 39^{\circ}9'$.

Da nun die Neigung der Klinodiagonale des Petalits: $62^{\circ}30'$, und der Winkel μ' : $39^{\circ}9'$ betragen, so erhalten wir für den Winkel ν' den Werth von $23^{\circ}21'$. Die Länge der verticalen Axe c des negativen Hemidomas ist also $c = \frac{\sin 23^{\circ}21'}{\sin 39^{\circ}9'} = 0,627$.

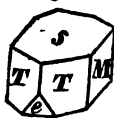
Die Länge der Hauptaxe des Petalits ist = $1,180$. Es ist aber $\frac{0,627}{1,180} = 0,531$ oder nahe $\frac{1}{2}$. Das negative Hemidoma des Desmins würde daher die Bezeichnung — $\frac{1}{2}P\infty(e)$ erhalten.

Aus diesen Berechnungen ergibt sich, dass, wenn man die Krystalle des Desmins als Vierlinge betrachtet, seine primitive Form mit der des Heulandits und Petalits übereinstimmt.

Die Abmessungen betragen dann für die einfache Form: Fig. 1.

$$\begin{aligned} c &= 62^{\circ}30' \\ (\infty P\infty)(M); \\ \infty P(T)119^{\circ}15'; \\ P\infty(s)50^{\circ}51'; \\ - \frac{1}{2}P\infty(e)39^{\circ}9'. \end{aligned}$$

Fig. 1.



Spaltbar M vollkommen, s Spuren.

Die Neigungs-Winkel der Vierlinge, Fig. 2, dagegen betragen:

Fig. 2.

$$T:T \quad 119^{\circ}15'$$

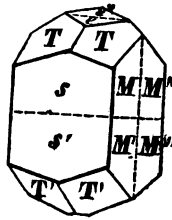
$$T:T'' \quad 114^{\circ}$$

$$T:T' \quad 96^{\circ}$$

$$s:e \quad 90^{\circ}$$

$$s:M \quad 90^{\circ}$$

Spaltbar M vollkommen, s
Spuren.



4) Aedelforsit und Neurolith.

Die Form dieser Mineralien ist noch unbekannt. Sie bilden stängliche und fasrige Aggregate. Aus ihren Sauerstoff-Proportionen ergibt sich aber, dass sie zu derselben Familie wie Desmin, Heulandit und Petalit gehören.

5) Brewsterit.

Die Form und die wasserfreien primitiven heteromeren Moleküle des Brewsterits lassen sich ebenfalls auf die des Petalits zurückführen. Die Begründung dieser Ansicht wird an einem andern Orte mitgetheilt werden.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, die Sauerstoff-Proportionen der zur Familie des Petalits gehörenden Mineralien näher zu untersuchen. Nach den zuverlässigeren Analysen sind dieselben:

A. Wasserfreie Petalite.

	\dot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}	
No. 1.	1	3,86	19,28	Petalit, Utö. Hagen.
„ 2.	1	4,10	19,10	do. do. Rammelsberg.
„ 3.	1	5,90	26,60	Kastor, Elba. Plattner.

B. Wasserhaltige Petalite.

1) Heulandite.

	\dot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}	\ddot{H}	
No. 1.	1	2,95	12,19	4,99	(?) Heulandit, Island. Damour.
„ 2.	1	3,83	14,07	6,25	do. Faröer. Thomson.
„ 3.	1	3,98	14,66	6,90	do. Island. Rammelsberg.
„ 4.	1	3,91	15,26	6,57	do. do. Walmstedt.

2) Desmine.

	R	R̄	Si	H	
No. 1.	1	2,92	9,31	5,69	Hypostilbit, Färoër. Beudant.
„ 2.	1	3,02	10,12	6,01	Desmin, weiss. Dunebaston. Thomson.
„ 3.	1	2,96	10,89	6,37	do. Färoër. Delesse.
„ 4.	1	3,05	11,20	6,75	do. Island. Fuchs.
„ 5.	1	2,98	11,45	6,13	do. Färoër. Moss.
„ 6.	1	3,17	11,50	6,42	do. do. Retzius.
„ 7.	1	3,08	11,92	6,42	do. Ilmengebirge. Hermann.

3) Aedelforsit und Neurolith.

	R	R̄	Si	H	
No. 1.	1	3,37	12,50	3,93	Aedelforsit, Aedelfors. Retzius.
„ 2.	1	5,38	25,23	2,34	Neurolith, Unter-Canada. Thomson.

4) Brewsterit.

	R	R̄	Si	H	
No. 1.	1	3,46	11,8	4,7	Brewsterit, Strontion. Thomson.
„ 2.	1	3,44	12,3	5,8	do. do. Connel.

Aus diesen Sauerstoff-Proportionen ergibt sich, dass die wasserfreien primitiven heteromeren Moleküle der zur Familie des Petalits gehörenden Mineralien nach den Formeln:



zusammengesetzt sind und dass sich diese Moleküle oder ihre heteromeren Verbindungen mit verschiedenen Mengen Wasser vereinigen können, ohne dabei ihre Form zu ändern.

Bei der systematischen Eintheilung zerfällt die Familie Petalit in:

- A. Wasserfreie Petalite;
- B. Wasserhaltige Petalite.

Die wasserfreien Petalite bestehen bis jetzt blos aus der Gruppe: Lithion-Petalite, mit: Petalit, Kastor und Zygadit.

Die wasserhaltigen Petalite bestehen aus den Gruppen der wasserhaltigen Kalk-Petalite oder Stübite und der wasserhaltigen Baryt-Petalite oder Brewsterite, in denen das Lithion meistens

durch Kalk, Baryt oder Strontian mit geringen Mengen Natron oder Talkerde vertreten wird. — Ein Grund zur Unterscheidung von Desmin und Heulandit ist weder in den krystallographischen Verhältnissen der Grundform dieser Mineralien, noch in den stöchiometrischen Proportionen ihrer primitiven heteromeren Moleküle, noch in der Qualität ihrer Bestandtheile aufzufinden. Will man aber die bisher gebräuchliche Trennung beider Mineralien beibehalten, so kann man die ganze Gruppe: Stilhit, die einfachen Krystalle wie bisher Heulandit und die Vierlinge Desmin nennen.

Aedelforsit und Neurolith unterscheiden sich unter sich und von den Stilbiten durch verschiedenen Wassergehalt und von letzteren noch durch ihre fasrige Struktur.

Nachfolgendes Schema enthält die Details der Eintheilung der Petalite.

Familie Petalit.

Monoklinoëdrisch.

$C62^{\circ}30' - 63^{\circ}40'$; $P\infty 50^{\circ}20' - 51^{\circ}$.

Heteromer.

$$(a) = \dot{R} \ddot{Si}_2 + \ddot{R} \ddot{Si}_2$$

$$(b) = \dot{R} \ddot{Si}_2 + 2\ddot{R} \ddot{Si}_2$$

$$(c) = (a + xb + y\dot{H})$$

Heterotom.

A. Wasserfreie Petalite.

a) Lithion-Petalit.

$$(\dot{R} < \dot{Li})$$

$\infty P\infty(s')$; $OP(P)62^{\circ}30'$; $P\infty(s)51^{\circ}$; $+ \frac{1}{3}P\infty(x)38^{\circ}30'$.

Spaltbar s' vollkommen, x weniger deutlich, P Spuren.

H. $6-6\frac{1}{2}$. G. 2, 38-2,42.

Berechnet. Gefunden.

		\dot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}	\dot{R}	\ddot{R}	\ddot{Si}	
Einfach Petalit	$(a + b)$	1	4,50	19,0	1	3,86	19,28	Petalit, Uts. Hagen.
-	-	-	-	-	1	4,10	19,10	do. do. Rammelsberg.
9fach Petalit	$(a + 9b)$	1	5,70	26,20	1	5,90	26,60	Kastor, Elba. Plattner.
X-Petalit	?	?	?	?	?	?	?	Zygidit, Harz.
								(Li, Al Si) Plattner.

B. Wasserhaltige Petalite.

a) *Wasserhaltige Kalk-Petalite oder Stilbite.*
(Heulandit, Desmin.)

(R < Ca)

I. Krystallisierte Stilbite.

$\infty P\infty(s')$; $(\infty P\infty)(M)$; $OP(P)63^{\circ}40'$; $P\infty(s)50^{\circ}20'$;
 $\infty P(T)119^{\circ}15' - 122^{\circ}$; $- \frac{1}{2}P\infty(e)39^{\circ}9'$. Vierlinge.

Spaltbar M vollkommen, s Spuren

H. 3,5—4,0. G. 2,1—2,2.

	Berechnet.			Gefunden.			Fundort.	
	R	Si	H	R	Si	H		
6fach gewäss. A-Stilbit.	13	10	6	12,92	9,31	5,69	Hyostilbit, Färöer, Beudant.	
do.	-	-	-	13,02	10,12	6,01	Desmin, weiss. Dunebaston, Thomson.	
121fach gew. $\frac{1}{8}$ Stilbit.	(18a+b) + 12H	13,15	10,94	6,36	12,96	10,89	6,37	do. Färöer. Delesse.
108fach gew. $\frac{1}{3}$ Stilbit.	(15a+b) + 108H	13,18	11,12	6,75	13,05	11,20	6,75	do. Island. Fuchs.
80fach gew. $\frac{1}{3}$ Stilbit.	(12a+b) + 80H	13,23	11,38	6,15	12,98	11,45	6,13	do. Färöer. Moss.
64fach gew. $\frac{1}{3}$ Stilbit.	(9a+b) + 64H	13,30	11,80	6,40	13,17	11,50	6,42	do. do. Retzius.
do.	-	-	-	13,08	11,92	6,42	do. Ilmengebirge. Hermann.	
50fach gew. $\frac{1}{3}$ Stilbit.	(9a+b) + 50H	13,30	11,80	5,0	12,95	12,19	4,99	do. Island. Damour.
25fach gew. $\frac{1}{3}$ Stilbit.	(3a+b) + 25H	13,75	14,50	6,25	13,83	14,07	6,25	do. Färöer. Thomson.
28fach gew. $\frac{1}{3}$ Stilbit.	(3a+b) + 28H	13,75	14,50	7,0	13,98	14,66	6,90	do. Island. Rammelsberg.
46fach gew. $\frac{2}{3}$ Stilbit.	(5a+2b) + 46H	13,85	15,14	6,57	13,91	15,26	6,57	do. do. Walmstedt.

* 10

II. Fasrige wasserhaltige Kalk-Stilbite.

(Aedelforsit, Neuroolith.)

Stänglich und fasrig.

H. 4, 5. G. 2, 47—2,60.

Berechnet. Gefunden.

		R	Ca	Si	H	R	Ca	Si	H	
28fach gewäss.	(6a+b)	1	3,43	12,17	4,0	1	3,37	12,50	3,93	Aedelforsit, Aedelfors.
$\frac{1}{2}$ Stilbit.	+28H									Retzius.
16fach gewäss.	(a+6b)	1	5,57	25,43	2,34	1	5,38	25,23	2,34	Neuroolith, Unter-Canada, Thomson.
6fach Stilbit.	+16H									

b) Wasserhaltige Baryt-Petalite oder Brewsterite.

(R < Ba, Sr)

 $\infty P121^0(T)$; $\infty P^{5/4}(f)$; $\infty P^{7/5}(g)$; nP(d) $(\infty P\infty(M))$; $\infty P\infty(s')$.

Spaltbar M vollkommen.

H. 5—5,5. G. 2,1—22.

Berechnet. Gefunden.

		R	Ca	Si	H	R	Ca	Si	H	
47fach gewäss.	(9a+b)	1	3,30	11,80	4,7	1	3,46	11,8	4,7	Brewsterit von Strontian, Thomson.
$\frac{1}{2}$ Brewsterit.	+47H									
40fach gewäss.	(6a+b)	1	3,43	12,57	5,7	1	3,44	12,3	5,8	do. do. Connel.
$\frac{1}{2}$ Brewsterit.	+40H									

XLIII.

Ueber die fetten Säuren von *Cocculus indicus*.

Von

W. Crowder.

Assistent des Dr. Anderson zu Edinborgh.

(Philos. Magazine 1852, Juliheft, 21.)

In einer vor mehreren Jahren in den Annalen der Chemie und Pharmacie XLII, 254 erschienenen Abhandlung über die Bestandtheile des *Cocculus indicus* lehrte Dr. Francis eine fette Säure kennen, die vorher noch nicht untersucht war und von ihm Stearophansäure genannt wurde; nach den Analysen der Säure, des Aethers und Silbersalzes erhielt dieselbe als Ausdruck

ihrer Constitution die Formel $C_{35}H_{35}O_4$. Die neuen Entdeckungen der Chemie haben gezeigt, dass alle fetten Säuren nach der allgemeinen Formel $(C_2H_2)^n O_4$ zusammengesetzt sind, und, da die fragliche Säure unbedingt zu dieser Reihe gehört, schien ihre wahre Formel $C_{36}H_{36}O_4$ zu sein; wenn die Resultate des Dr. Francis nach dem verbesserten Atomgewicht des Kohlenstoff umgerechnet werden, stimmen sie auch damit überein, und sie wurde in der That auch von dem Entdecker selbst und andern Chemikern als das treue Ergebniss seiner Untersuchung angenommen. Da indessen die Kenntniss der fetten Säuren seit jener Zeit bedeutende Fortschritte gemacht hat, hielt ich eine neue Untersuchung des Fettes von *Cocculus indicus* für wünschenswerth; die gewonnenen Zahlen haben die Zuverlässigkeit der Angaben von Dr. Francis vollkommen bestätigt, die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ gesichert und sonach die Identität dieser Säure mit der kürzlich von Hardwicke beschriebenen Bassiasäure bewiesen.

Die Untersuchung wurde ausgeführt unter Leitung des Dr. Anderson in dessen Laboratorium.

Um hinreichendes Material für die Arbeit und gänzliche Reindarstellung zu gewinnen, wurden von 14 Pfund Beeren die Schalen zerbrochen und die Kerne, welche das Fett enthielten, mit einem spitzen Instrument ausgepickt, dann in einem erwärmten Mörser zu Teig zerstoßen und, nachdem während längerer Erhitzung auf 100° das Fett geschmolzen war, mit einer hydraulischen Presse zwischen heißen Bleiplatten ausgepresst. In kurzer Zeit wurde eine grosse Menge durchaus farblosen Oels erhalten, welches beim Erkalten zu einer talgartigen Masse erstarrte. Der Pressrückstand noch einmal derselben Operation unterworfen, gab nur eine geringe Ausbeute.

100 Theile Beeren lieferten 28 Th. Kerne und 15,5 Th. Fett. Das Fett ist sehr leicht löslich in Aether, wenig in heissem Alkohol, fast unlöslich in starkem Weingeist; es beginnt bei 22° zu schmelzen und ist bei $25,5^\circ$ vollkommen flüssig; gleich andern Fetten krystallisirt es aus ätherischer Lösung in warzigen Krusten, aus der alkoholischen in baumartigen Efflorescenzen. Es wurde mit Natronlauge verseift und die gebildete Seife mit Kochsalz abgeschieden, wiederholentlich mit wenig Wasser gewaschen, gepresst, in Wasser gelöst und mit Schwefel- oder

Salzsäure zersetzt. Um die fette Säure, soweit möglich, von der Oelsäure, die in beträchtlicher Menge vorhanden war, zu trennen, wurde sie nach dem Abkühlen gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei $70,2^{\circ}$ blieb.

Die reine Säure ist sehr krystallinisch, schmilzt bei $70,5^{\circ}$ und verflüchtigt sich wie alle Glieder der Fettsäurereihe bis zu einem gewissen Grad ohne Zersetzung; sie röthet Lackmus entschieden, zersetzt die kohlen-sauren Alkalien, wenn mit ihnen gekocht, unter Aufbrausen, ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, scheidet sich aber aus erster Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder aus.

Die genaue Analyse dieser Substanz erfordert einige Aufmerksamkeit; bei den ersten Analysen, in denen Kupferoxyd allein angewendet wurde, ergab sich stets ein Verlust an Kohlenstoff. Die folgenden führte ich deshalb unter Zusatz von 15 Gran chlorsaurem Kali zum Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd aus und erhielt Zahlen, welche mit den berechneten genau stimmen:

1) 4,49 Grn. Säure mit Kupferoxyd allein verbrannt ergaben 12,49 Grn. Kohlensäure und 5,35 Grn. Wasser.

2) 4,315 Grn. mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt ergaben 12,080 Grn. Kohlensäure und 5,455 Grn. Wasser.

3) 4,345 Grn, mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt ergaben 12,165 Grn. Kohlensäure und 5,088 Grn. Wasser.

	Nach dem Versuch:			Nach der Rechnung:		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	75,86	76,33	76,34	76,05	C_{36}	216
Wasserstoff	14,22	14,04	13,01	12,67	H_{36}	36
Sauerstoff	10,92	9,63	10,65	11,28	O_4	32
	100,00	100,00	100,00	100,00		284

In No. II. ist der Wasserstoff unbedingt zu hoch, was von der Nothwendigkeit, die Substanz mit ziemlich kaltem Kupferoxyd zu mengen, herrührt. Sonst stimmen die Zahlen hinreichend mit der Formel der Bassiasäure $C_{36}H_{36}O_4$ und wurden bestätigt durch die Analyse des Aethers.

Bassiasäureäther. Die Verbindung wird dargestellt, indem man durch eine weingeistige Lösung, die im Anfang, um das Auskrystallisiren zu verhüten, heiss zu halten ist, einen Strom trockner Salzsäure gehen lässt. Nach einiger Zeit schwimmt auf

der Oberfläche ein farbloses Oel, das beim Erkalten zu einer krystallinischen, leicht zerbrechlichen Scheibe erstarrt; dieser Aether muss nun durch Waschen mit Wasser von der Salzsäure, durch Umkrystallisiren aus Weingeist von anhängender BASSIASÄURE befreit werden.

Er ist löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem und krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in Nadeln; der Schmelzpunkt liegt bei 33,3°, im Wasserbad bei 100° findet eine geringe Verflüchtigung statt. Der Aether hat keinen Geschmack, schmilzt aber auf der Zunge und erzeugt ein Gefühl schwacher Kälte.

Bei der Verbrennung boten sich dieselben Schwierigkeiten wie bei der Säure selbst; von sechs Verbrennungen, die mit reinem Kupferoxyd ausgeführt wurden, lieferten nur zwei der Formel entsprechende Zahlen für den Kohlenstoff, die vier andern gaben zu wenig; zur Controle jener zwei Analysen wurde darum noch eine mit Bleichromat und Kalichlorat angestellt. Die Resultate sind folgende:

1) 4,230 Grn. im Vacuum getrocknet, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 11,945 Grn. Kohlensäure und 5,000 Grn. Wasser.

2) 4,835 Grn. bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 13,645-Grn. Kohlensäure und 5,850 Grn. Wasser.

3) 4,555 Grn., eine Viertelstunde bei 100° geschmolzen und mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 12,815 Grn. Kohlensäure und 5,372 Grn. Wasser.

	Nach dem Versuch.			Nach der Rechnung.		
Kohlenstoff	77,01	76,96	76,73	76,95	C ₄₀	240
Wasserstoff	13,13	13,44	13,11	12,82	H ₄₀	40
Sauerstoff	9,86	9,60	10,16	10,23	O ₄	32
	100,00	100,00	100,00	100,00		312

Diese Resultate stimmen überraschend gut mit der Formel $C_{36}H_{25}O_3 + C_4H_5O = C_{40}H_{40}O_4$, d. i. der Fettsäure, verbunden mit 1 Aeq. Aethyloxyd.

BASSIASAURES KALI wurde dargestellt durch Kochen der Fettsäure mit kohlenaurer Kalilösung, durch Verdampfen und Aufnehmen des Rückstandes mit starkem Weingeist, wobei das überschüssige kohlenaurer Kali ungelöst blieb. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz als Gallerte aus und kann durch Pressen, Wiederauflösen, Erkaltenlassen und Pressen gereinigt werden.

Es ist sehr leicht in heissem Weingeist löslich, ebenso in weingeisthaltigem Aether und krystallisirt daraus bei freiwilliger Verdunstung in Nadeln.

Bassiasaures Natron wurde mit Vertauschung des kohlen-sauren Kali gegen die entsprechende Natronverbindung auf gleiche Weise dargestellt; trocken und in Stücken hat es ein schimmerndes krystallinisches Ansehen, gepulvert aber zeigt es selbst unter dem Mikroskop kaum Spuren von Krystallisation; es ist unlöslich in Aether, löslich in Weingeist, aus dem es sich beim Erkalten fast vollständig als durchscheinende Gallerte mit eingemengten kleinen Prismen ausscheidet; die Versuche, eine regelmässige Krystallisation zu erhalten, waren vergebens.

Ferner löst sich das Salz in heissem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten als Gallerte wieder aus; wenn die Lösung mit einer grossen Menge heissen Wassers vermischt wird, so trübt sie sich, jedenfalls in Folge einer Zersetzung.

Die Bestimmungen des Alkalis ergaben folgende Resultate:

1) 6,33 Grn. des Salzes, verbrannt und mit Schwefelsäure behandelt, gaben 1,445 Grn. schwefelsaures Natron = 10,35 p. C. Natriumoxyd.

6,225 Grn., wie vorhin behandelt, gaben 1,450 Grn. schwefelsaures Natron = 10,17 p. C. Natriumoxyd, im Mittel 10,26 p. C.

2) 4,935 Grn. des Natronsalzes gaben nach erwähnter Methode 1,136 Grn. schwefelsaures Natron = 10,03 p. C. Natron.

5,35 Grn. gaben bei der Verbrennung 0,92 Grn. kohlen-saures Natron = 10,05 p. C. Natron, im Mittel 10,04.

Im Mittel von 4 Analysen:

		Nach Rechnung:	
Kohlenstoff	70,58 p. C.	C ₃₆	216
Wasserstoff	11,43 „	H ₃₅	35
Sauerstoff	7,86 „	O ₃	24
Soda	10,15 p. C.	NaO	31
	100,00 „		306

No. 1 war durch Vermischen einer alkoholischen Natronlösung mit einer alkoholischen Säurelösung dargestellt; das Salz schied sich beim Erkalten ab und wurde durch Auflösen in Weingeist gereinigt.

No. 2 war genau wie das Kalisalz dargestellt.

Da der Alkaligehalt der Formel genau entspricht, erachtete

es der Verfasser nicht für nöthig, eine so schwierige Verbrennung mit chlorsaurem Kali auszuführen.

Bassiasaures Ammoniumoxyd wurde dargestellt durch Auflösen der Fettsäure in heisser verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Erkaltenlassen, wobei es in unzähligen kleinen Nadeln auskrystallisirte. Wenn eine klare Lösung des Salzes während einiger Zeit erhitzt wird, bekommt sie ein trübes Ansehen von eintretender Zersetzung, welche selbst durch frisch zugebrachtes Ammoniak nicht aufgehoben werden kann; das Salz ist auch löslich in Aether und Weingeist, aber bei Ammoniakverlust leicht zur Zersetzung geneigt.

Bassiasaurer Baryt wurde mit grosser Leichtigkeit dargestellt und gereinigt durch Vermischen einer heissen ammoniakalischen Säurelösung mit Chlorbaryum; dabei entsteht ein weisser käsiger Niederschlag, welcher auf's Filter gebracht und mit kochendem Wasser gewaschen wird, bis kein Chlorbaryum mehr vorhanden ist. Bei 100° getrocknet erscheint er als weisses Pulver ohne krystallinische Structur, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Analyse gab folgende Werthe:

1) 6,460 Grn. Barytsalz gaben bei der Verbrennung 1,810 Grn. kohlsauren Baryt = 21,74 p. C. Baryt.

2) 5,820 Grn. gaben wie oben behandelt 1,635 Grn. kohlsauren Baryt = 21,82 p. C. Baryt.

5,865 Grn. gaben 13,270 Grn. Kohlensäure und 5,445 Grn. Wasser.

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	61,68		61,44	C ₃₆ 216
Wasserstoff	10,31		9,95	H ₃₅ 33
Sauerstoff	6,27		6,84	O ₃ 24
Baryt	21,74	21,82	21,77	BaO 76,55
	100,00		100,00	351,55

Diese Zahlen stimmen nahezu mit der Formel C₃₆H₃₅O₃ + BaO.

Bassiasaures Silberoxyd wird nach mehreren Versuchen zu urtheilen am leichtesten frei von überschüssiger Säure dargestellt durch Vermischen sehr verdünnter weingeistiger Lösungen von bassiasaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd. Ich löste 20 Grn. Natronsalz in 5—6 Unzen starkem Weingeist und in gleicher Menge 12 oder 13 Grn. geschmolzenes salpetersaures

Silberoxyd, setzte dann unter kräftigem Umrühren allmählich in kleinen Portionen die erstere Lösung zur letzteren, vermied aber die Erhitzung beider Flüssigkeiten, weil dann immer eine grössere oder geringere Zersetzung stattfindet; ich liess darauf den weissen käsigen Niederschlag absetzen, zog die überstehende Flüssigkeit ab, brachte das Salz auf's Filter, wusch mit Alkohol zur Entfernung des Silbers und trocknete erst im Vacuum, endlich bei 100°; alle Operationen müssen wegen Schwärzung im Dunkeln ausgeführt werden.

Nach dieser Methode wurde ein rein weisses Pulver ohne irgend krystallinische Beschaffenheit erlangt; es zeigte sich sehr electricisch, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, schwärzt sich schnell mit Weingeist, viel langsamer ohne denselben am Lichte.

Die Analyse gab folgendes:

1) 6,258 Grn. dieses Silbersalzes gaben bei der Verbrennung 1,733 Silber = 27,69 p. C.

6,825 Grn. gaben auf dieselbe Weise 1,875 Grn. Silber = 27,46 p. C., im Mittel beider Versuche 27,57 p. C.

2) 6,515 Grn. des Silbersalzes, mit wässrigen Lösungen dargestellt, gaben 1,825 Grn. Silber = 28,01 p. C.

5,66 Grn. desselben Salzes gaben 1,58 Grn. Silber = 27,91 p. C., im Mittel beider Versuche 27,96 p. C.

3) a. 4,93 Grn. wie No. 1 bereitetes Silbersalz gaben 1,35 Grn. Silber = 27,38 p. C.

b. 4,922 Grn. gleiches Salz gaben 1,346 Grn. Silber = 27,34 p. C., im Mittel 27,36 p. C.

	Gefunden.			Berechnet.					
	I.	II.	III.		C ₃₆	H ₃₅	O ₄	Ag	216
			a.	b.					
Kohlenstoff		55,90	55,33	55,37	55,24				
Wasserstoff		9,03	9,27	10,10	8,95				35
Sauerstoff		7,11	8,03	7,17	8,19				32
Silber	27,57	27,96	27,36	27,36	27,62				108
			100,00	100,00	100,00				391

a. ward mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, b mit Kupferoxyd, der Ueberschuss im Wasserstoffgehalt rührt von einer Zufälligkeit her, welche sich im Laboratorium während des Mischens ereignete. Die Zahlen stimmen ganz gut mit der Formel $C_{36}H_{35}O_4 + AgO$.

Aus den vorliegenden Daten geht mit voller Sicherheit hervor, dass die untersuchte Fettsäure Bassiasäure ist und ihre Auffindung in zwei Pflanzen, welche zu ganz verschiedenen Ordnungen des natürlichen Systems gehören, muss von grossem Interesse sein; möglich, dass man bei einer strengeren Prüfung der pflanzlichen Fette auf Fettsäuren die Bassiasäure allgemeiner, als man bisher angenommen, antreffen und die flüchtigen Angaben von dem Vorkommen der Stearinsäure in Pflanzen ohne analytische Beweise, durch Nachweisung der Bassiasäure, verbessern wird.

Ausser der ebenbeschriebenen Säure enthält das Fett eine bedeutende Menge Oelsäure oder derartiges und eine andere Säure, welche ich zwar nicht rein darzustellen versucht habe, aber für die in *Bassia latifolia* von Hardwick e nebenbei beobachtete halte. Letzterer giebt an, dass in diesem Pflanzenfett 2 Säuren vorkommen, nämlich die Bassiasäure und eine andere bei 56° schmelzende; wenn man von der leichter schmelzbaren einen Tropfen der weingeistigen Lösung auf einer Glasplatte verdampfen lasse, zeigt sie die Eigenthümlichkeit, in einer Reihe concentrischer Ringe zu erstarren, ähnlich einem unter dem Mikroskop betrachteten Knochenquerschnitt; das Gleiche werde an der unreinen, nicht aber an der reinen Bassiasäure wahrgenommen.

Wenn ich die aus *Cocculus indicus* gewonnene Säure im Wasserbad schmolz und erkalten liess, bemerkte ich dieselbe Erscheinung und schliesse daraus, dass sie mit jener Säure von 56° Schmelzpunkt und der Formel des in der Fettsäurereihe fehlenden Gliedes $C_{30}H_{30}O_4$ oder der Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ vermischt gewesen sei.

Zum Schluss folgen die untersuchten Verbindungen:

Bassiasäure	$C_{36}H_{35}O_3 + HO$
Bassiasäureäther	$C_{36}H_{35}O_3 + C_4H_5O$
Bassiasaures Natron	$C_{36}H_{35}O_3 + NaO$
Bassiasaurer Baryt	$C_{36}H_{35}O_3 + BaO$
Bassiasaures Silberoxyd	$C_{36}H_{35}O_3 + AgO$

Anmerkung: Warum unter oben berührten Umständen der Verfasser den Namen Bassiasäure beibehält, findet W. Francis nicht gerechtfertigt. Der Name Stearophansäure, abgeleitet von der Natur der Substanz, ist gewiss der von Berzelius einge-

fürten Benennung Cocculo-Talgsäure und der von Hardwicke wegen des Vorkommens in *Bassia latifolia* aufgestellten: Bassiasäure vorzuziehen, zumal noch die letztere Untersuchung von Heintz das Vorkommen derselben nicht bloss auf das Pflanzenreich beschränkt, sondern auch im Menschenfett nachgewiesen ist.

XLIV.

Ueber das Hammelfett.

Von

Heintz.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Die Methode, deren sich der Herr Verf. bei der Scheidung der aus dem Hammelfett erhaltenen fetten Säuren bedient hat, war im Wesentlichen dieselbe, welche von ihm bei der Untersuchung des Menschenfetts angewendet wurde (s. d. Journ. Bd. LIII, 443). Zur partiellen Fällung der fetten Säuren diente aber nicht mehr essigsäures Bleioxyd, sondern theils essigsäure Baryterde, theils essigsäure Magnesia.

Herr Heintz hatte angegeben, eine bei 60° C. schmelzende Säure, die er für identisch mit der Stearophansäure hielt, eine bei 56 $\frac{1}{4}$ ° C. schmelzende, in Blättern krystallisirende Säure, die Anthropinsäure, dann Margarinsäure und Palmitinsäure, ferner Oelsäure und eine andere flüssige Säure neben Glycerin unter den Verseifungsproducten des Menschenfetts gefunden zu haben. Bei dem Beginn der Untersuchung schien das Hammelfett ganz ähnliche Resultate zu liefern, wie das Fett des Menschen. Namentlich ist der flüssige Theil desselben ebenso zusammengesetzt, wie der flüssige Theil des Menschenfetts, das heisst, er enthält neben Olein noch ein anderes Fett, welches bei der Verseifung eine Säure liefert, welche ein viel niedrigeres Atomgewicht besitzt, als die Oelsäure, deren Barytsalz in kochendem Alkohol schwerer löslich ist, als das der Oelsäure, dagegen sich in Aether viel leichter auflöst.

Auch die festen fetten Säuren des Hammeltalgs zeigten, als

sie der Scheidung nach der früher der Königl. Akademie mitgetheilten Methode unterworfen wurden, ganz ähnliche Erscheinungen, wie die des Menschenfetts, nur mit dem Unterschiede, dass die hier vorhandene Menge der bei 69° C. schmelzenden Säure und der Anthropinsäure viel grösser erschien. Es war daher zu hoffen, sie hier in so grosser Menge zu gewinnen, um die Natur derselben ausmitteln zu können. Diese beiden Säuren befanden sich in den ersten Portionen der durch essigsäure Magnesia abgetrennten Säure. Die letzten Portionen bestanden wieder, wie es schien, aus Margarinsäure und Palmitinsäure. Namentlich hat Heintz die Anwesenheit des Palmitins in dem Hammeltalg nachgewiesen.

Die bei 69° C. schmelzende Säure muss von nun an den Namen Stearinsäure führen, da sie offenbar die von Chevreul aus dem Hammeltalg dargestellte und so benannte Säure ist. Diese Säure schmilzt jedoch nicht bei 70° C., wie Chevreul angab, sondern schon bei $69^{\circ}2$ C., und ist auch nicht so zusammengesetzt, wie sie nach Redtenbacher zusammengesetzt sein soll, sondern sie hat die Formel der Stearophansäure $C_{36}H_{72}O_2 + HO$. Mehrere Analysen der Säure selbst, so wie ihres Blei-, Silber-, Kupfer-, Baryt-, Magnesia- und Natronsalzes, und endlich des Stearinsäureäthers, stimmen mit dieser Formel sehr genau überein. Wenn man übrigens die Resultate von Redtenbacher's Analysen der Stearinsäure nach dem Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75 umrechnet, so stimmen seine Zahlen auch sehr gut mit der Rechnung nach obiger Formel.

Bei genauerer Untersuchung der Säureportion, welche, zu urtheilen nach ihrem Schmelzpunkt und ihrer Fähigkeit, beim Erstarren in grossen Blättern zu krystallisiren, die Anthropinsäure enthalten musste, ist Herr Heintz zu unerwarteten Resultaten gelangt. Als diese Säureportion nämlich nach der früher beschriebenen Methode mittelst essigsaurer Baryterde in vier verschiedene Säureportionen geschieden wurde, lieferten die beiden ersten Portionen schon beim ersten Umkrystallisiren, obgleich sie beide bei etwa 55° C. schmolzen, eine bei mehr als 60° C. schmelzende Säure, aus der durch ferneres Umkrystallisiren leicht Stearinsäure gewonnen werden konnte. Die dritte Portion ging durch öfteres Umkrystallisiren endlich auch in eine über 60° C. schmelzende Säure über, die vierte endlich lieferte

durch diese Operation Margarinsäure. Als nun der Theil der dritten Portion, welcher beim Umkrystallisiren in der Alkohol-lösung blieb, der also wesentlich Anthropinsäure enthalten musste, nochmals nach der angegebenen Methode in vier Portionen geschieden wurde, verhielten sich die einzelnen Portionen beim Umkrystallisiren aus Alkohol ganz ebenso, wie das erste Mal, auch hier ging die erste und zweite Portion in Stearinsäure über, die dritte ebenfalls aber etwas schwieriger, und die vierte endlich lieferte Margarinsäure. Als endlich zum dritten Mal der in Alkohol gelöst gebliebene Theil der dritten Portion ebenso behandelt wurde, waren die Resultate genau dieselben. Dass auf diese Weise keine reine, nicht mehr in verschiedene Stoffe zerlegbare Anthropinsäure gewonnen werden konnte, überzeugte Herrn Heintz, dass diese Säure ein Gemenge sein müsse von Margarinsäure und Stearinsäure. Gottlieb schon hatte beobachtet, dass ein Gemisch von Margarinsäure und Stearinsäure in einem gewissen Verhältniss einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, als selbst die Margarinsäure. Der Umstand, dass die Anthropinsäure bei $56\frac{1}{2}^{\circ}$ C. schmilzt, spricht also nicht gegen die Annahme, dass sie noch eine Mischung sei. Wie es sich erkläre, dass dieses Gemisch in so schönen Blättern erstarrt, wird nachher gezeigt werden. Herr Heintz versuchte nun durch directes Zusammenschmelzen von Margarinsäure mit Stearinsäure eine mit den Eigenschaften der Anthropinsäure begabte Säure darzustellen. Diess gelang vollkommen. Eine Mischung von 8 Theilen Stearinsäure mit 5 — 6 Theilen Margarinsäure schmilzt bei $56\frac{1}{4}^{\circ}$ C. und krystallisirt beim Erstarren in schönen grossen Blättern. Dieselbe Erscheinung tritt aber auch ein, wenn man 6 Theile reine, bei 62° C. schmelzende Palmitinsäure mit 4 Th. Stearinsäure zusammenschmilzt. Es war auffallend, dass diese Mischung ganz dieselben Resultate besass, wie jene erst genannte. Der Schmelzpunkt war $56\frac{1}{4}^{\circ}$ C, und wenn man die Verhältnisse jener Gemenge genau betrachtet, so sieht man, dass man von der Margarinsäure etwas weniger braucht, um der Stearinsäure die Eigenschaften der Anthropinsäure zu geben, als von der Palmitinsäure. Diess brachte Herrn Heintz auf den Gedanken, dass die Margarinsäure auch nichts anderes sein möchte, als ein Gemenge von viel Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure. Der directe Versuch bestätigte diese Voraussetzung vollkommen. Als

etwa 1 Theil Stearinsäure mit 9—10 Theilen Palmitinsäure gemischt wurde, entstand ein Gemisch, welches bei 60° C. schmolz, und das beim Erkalten in durcheinander gewirrten Nadeln erstarrte und alle Eigenschaften der Margarinsäure besass. Dieser Versuch ist schon mehrfach wiederholt worden und gab stets dasselbe Resultat, mochten die Säuren aus Menschenfett, aus Walrath oder aus Hammeltalg gewonnen worden sein. Auch als eine grössere Menge der aus letzterem erhaltenen, vermeintlichen reinen Margarinsäure, die beim Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr verändern zu wollen schien, der Scheidung mit essigsaurer Baryterde unterworfen wurde, bestätigte es sich, dass diese Säure noch eine Mengung war, aus der wenigstens Palmitinsäure im reinen Zustande gewonnen werden konnte. Die in dem zuerst niederfallenden Barytsalze enthaltene fette Säure schmolz nämlich bei $57\frac{1}{2}^{\circ}$ C., erstarrte unkrystallinisch, und war offenbar ein Gemenge von mehr Stearinsäure und weniger Palmitinsäure als in der vermeintlichen Margarinsäure enthalten ist. Die andere Portion krystallisirte in langen Nadeln, schmolz aber erst bei $60\frac{1}{4}^{\circ}$ C. Bei mehrfachem Umkrystallisiren erhob sich der Schmelzpunkt bis $61\frac{1}{2}^{\circ}$ C., und wäre gewiss bis 62° C. gestiegen, wenn nicht die geringe Menge dieses Säurerestes ein ferneres Umkrystallisiren verboten hätte. Die Eigenschaften derselben waren ganz die der Palmitinsäure. Sie krystallisirte nicht mehr in Nadeln, sondern schuppig-krystallinisch, ganz wie Palmitinsäure.

Nach obigen Resultaten ist es sehr einfach erklärlich, dass die Margarinsäure bei der Analyse Resultate liefert, welche der Formel $C_{34}H_{54}O_4$ entsprechen. Denn sie ist ja ein Gemenge von der Säure $C_{36}H_{56}O_4$ und von $C_{32}H_{52}O_4$ (jene Formel gehört der Stearinsäure, diese der Palmitinsäure an). Alle bisher bekannten Erscheinungen erklären sich also auf eine einfache Weise. Nur eins bleibt noch zu erklären, und das ist, weshalb gerade Mischungen und zwar nur gewisse Mischungen von Stearinsäure und Palmitinsäure so schön krystallisiren. Zur Erklärung dieser Erscheinung bedarf man der Thatsache, dass eine Mischung von etwa 1 Theil Stearinsäure und 2 Theilen Palmitinsäure bei etwa 55° C. schmilzt. Dieses Gemisch vermag mit mehr Palmitinsäure und mit mehr Stearinsäure zusammenzuschmelzen, und diese Mischungen haben beide einen höheren Schmelz- und Er-

starrungspunkt, als jenes erste Gemisch. Erkalte daher ein solches Gemisch allmählich, so krystallisirt die überschüssige Palmitinsäure oder Stearinsäure zuerst heraus und endlich erstarrt erst bei 55° C. jenes Gemisch. Die Form der zuerst gebildeten Krystalle wird aber dadurch nicht verändert. In der That ist die Form, in der die Stearinsäure aus einer verdünnten Alkohollösung ausschießt, die breiter Blätter, während die Palmitinsäure auch aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt. In der Anthropinsäure ist also aus dem erst bei 55° C. erstarrenden Lösungsmittel die Stearinsäure in Blättern, aus der Margarinsäure die Palmitinsäure in Nadeln ausgeschossen.

Hienach existirt weder die Anthropinsäure, noch die Margarinsäure, wenn man darunter eine chemisch reine Säure verstanden hat. Beide sind nur Mischungen von Stearinsäure und Palmitinsäure in verschiedenem Verhältniss. Das Menschenfett besteht demnach, abgesehen von seinem flüssigen Theil, nur aus Palmitin und Stearin, welche beiden Fette auch im Hammeltalg, jedoch in einem anderen Verhältniss enthalten sind. Hier waltet das Stearin gegen das Palmitin sehr stark vor. Ebenso ist im Walrath nicht, wie Herr Heintz früher angab, Margäthol und Stearophäthol enthalten, sondern, neben Palmäthol, Cetäthol, Myristäthol und Cocäthol, nur Stearäthol, d. h. die Verbindung von Stearinsäure mit Cetyloxyd.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die Margarinsäure durch Umkrystallisiren allein kaum in ihrer Mischung geändert werden kann, weil die beiden Säuren, woraus sie besteht, etwa in dem Verhältniss in Alkohol löslich sind, in welchem gemischt sie die Säure von den Eigenschaften der Margarinsäure bilden. Andererseits liefert die Anthropinsäure durch Scheidung mittelst essigsauren Baryts in der Weise, dass sie in etwa gleiche Hälften gesondert wird, nicht zwei Säureportionen von wesentlich verschiedenem Schmelzpunkt. Dass diese ein Gemenge ist, erkennt man daher leichter durch Umkrystallisiren aus Alkohol; dass jene es ist, leichter durch partielle Fällung mit essigsaurer Baryterde.

XLV.

Ueber den Butylalkohol.

Von

Ad. Wurtz.

(Compt. rend. XXXV, 310.)

Es ist bekannt, dass das Kartoffelfuselöl, wenn man es rectificirt, weit unter 130° schon zum Sieden kommt, und wenn der Siedepunkt bis zu 130° gestiegen, bereits ein beträchtlicher Theil des Oels als Destillat übergegangen ist.

Dieses Destillat bildet gewöhnlich zwei Schichten. Die untere ist wässrig und die obere enthält ausser einer gewissen mit überdestillirten Quantität Amylalkohol gewöhnlichen Alkohol und, wie ich mich überzeugt habe, Butylalkohol. Diese Alkohole besitzen verschiedene Siedepunkte; man kann sie daher durch die Methode der fractionirten Destillation trennen. Um diese, wie bekannt, sehr langwierige Operation abzukürzen, bediene ich mich einer kleinen Röhre mit Kugeln, welche auf den Ballon, in dem ich die Destillation vornehme, aufgesetzt wird und den Dämpfen der weniger flüchtigen Flüssigkeiten erlaubt, sich zu verdichten und in den Ballon zurückzufallen.

Bei dieser Destillation beobachtet man, dass das Thermometer lange Zeit zwischen 108 bis 118 Grad stationär bleibt. Ich fing die Flüssigkeit, welche innerhalb der Grenzen dieser Temperatur übergang, für sich auf und kochte sie, um zusammengesetzte Aether, welche sich darin finden könnten, zu beseitigen, 48 Stunden lang mit kaustischem Kali. Indem ich nun von Neuem destillirte, sammelte ich den Theil, welcher bei 112° übergang, für sich. Dies war Butylalkohol, wie die folgenden Analysen zeigen:

- 1) 0,305 Grm. Substanz gaben 0,722 Grm. Kohlensäure,
0,382 Grm. Wasser,
- 2) 0,248 Grm. Substanz gaben 0,5865 Grm. Kohlensäure,
0,3025 Wasser.

Diese Analysen geben

	I.	II.
Kohlenstoff	64,55	64,49.
Wasserstoff	13,87	13,53.
Sauerstoff	”	”

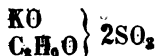
Die Formel $C_8H_{10}O_2$ verlangt:

Kohlenstoff	64,86
Wasserstoff	13,51
Sauerstoff	21,63
	100,00

Der Butylalkohol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, leichter als Wasser. Sein Geruch ist dem des Amylalkohols ähnlich, doch ist er weniger unangenehm und mehr weinig.

Schmelzendes Kali führt ihn in Buttersäure über unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas. Phosphorchlorid verwandelt ihn in Butylwasserstoffäther.

Mischt man ihn mit seinem Volumen concentrirter Schwefelsäure, indem man dafür sorgt, dass sich die Temperatur nicht erhöht, so färbt sich die Flüssigkeit kaum, und man kann sie nach 24 Stunden mit Wasser mischen, ohne dass sich eine Oelschicht daraus abscheidet. Wenn man diese Lösung mit kohlen-saurem Kali sättigt, und im Wasserbade zur Trockne eindampft, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem und butylschwefelsaurem Kali. Das letztere Salz ist mit siedendem absoluten Alkohol leicht auszuziehen, der es beim Erkalten in glänzenden Blättchen absetzen lässt. Diese Krystalle, welche nach dem Trocknen Perlmutterglanz besitzen; und sich fettig anfühlen, enthalten kein Krystallwasser. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel



ausgedrückt, wie die folgenden Analysen beweisen:

- 1) 0,4065 Grm. der Substanz gaben 0,870 Grm. Kohlen-säure, 0,182 Wasser.
- 2) 0,551 Grm. hinterliessen nach dem Glühen im bedeckten Platintiegel bei Rothglühhitze 0,2455 neutrales schwefelsaures Kali.

Diese Zahlen geben in Hundert:

	Gef.		Ber.	
	I.	II.		
Kohlenstoff	24,82	"	C_8	24,97
Wasserstoff	4,94	"	H_9	4,68
Sauerstoff	"	"	O	"
Schwefelsäure	"	"	$2SO_2$	"
Kali	"	24,11	KO	24,55

Das butylschwefelsaure Kali wurde im Oelbade mit cyansaurem Kali destillirt. In die Vorlage war eine Flüssigkeit übergegangen, welche ein Gemisch enthielt von cyansaurem und cyanursaurem Butyloxyd. Dieses Gemenge durch Kali zersetzt, lieferte bei der Destillation ein ammoniakalisches Destillat, welches Butylamin enthielt. Nach der Sättigung dieses Produkts mit Salzsäure wurde Chlorwasserstoff-Butylamin erhalten, und dieses in ein Platin-Doppelsalz verwandelt.

Das Platin-Doppelsalz von Butylamin bildet schöne Blättchen von goldgelber Farbe, die sich in absolutem Alkohol lösen und 35,00 p. C. Platin enthalten.

Die Formel



verlangt 35,3 p. C. Platin.

Die so eben beschriebene Reaction, mittelst welcher man sich eine grosse Menge von Butylamin darstellen kann, wird auch zur Entscheidung darüber führen, ob diese Basis und das Petinin von Anderson wirklich identisch sind, oder isomer. Das Petinin könnte wohl identisch sein mit dem Biäthylamin A. W. Hofmann's:



Man sieht aus der Uebereinstimmung der Eigenschaften, dass die von mir in dem Kartoffelöl aufgefundene Flüssigkeit sehr bestimmt charakterisirt ist und in die Reihe der Alkohole gehört. Sobald ich eine hinreichende Quantität im Zustande der Reinheit erhalten habe, werde ich untersuchen, ob der Butylalkohol, eben so wie der Amylalkohol, die Eigenschaft besitzt, die Polarisations Ebene abzulenken. —

XLVI.

Notizen.

1) Verbesserung in der Guttapercha- und Caoutchouc-Verarbeitung.

Die Personen, welche mit der ursprünglichen Guttapercha bekannt sind, wissen, dass sie dem Wechsel des Klima sehr un-

terworfen ist, dass sie bei niedrigen Temperaturgraden spröde, bei hohen weich wird, dass sie durchaus keine Elasticität besitzt und dass sie daher im natürlichen Zustande von mannichfacher nützlicher Verwendung ausgeschlossen ist. Diesen Uebeln sucht Stephen Moulton (*Chemical Gazette 1852, pg. 239*) durch Verbindung der Guttapercha mit einem Gemenge von Blei- oder Zink-Sulfid oder Hyposulfid und dem künstlichen Sulfuret beider Metalle und durch Erhitzung der Composition bis zu einem hohen Wärmegrad abzuheilen; dabei entsteht die sogenannte geheilte (*cured*) Guttapercha, welche elastisch ist, vom Temperaturwechsel nicht berührt wird und den Lösungsmitteln des natürlichen Gummi widersteht.

Nach Gewichtsverhältnissen kommt auf je ein Pfund der vorher gereinigten Guttapercha 2 Unzen bis $\frac{1}{2}$ Pfund der erwähnten Metallverbindungen, in gleicher Mengung zusammen mit 2 bis 12 Unzen Pariser Weiss oder geschlämmter Kreide; das Kneten zwischen erwärmten Walzen und die übrige mechanische Behandlung ist dieselbe, als die in dem Patent vom 8. Februar 1847 beschriebene.

Wird statt reiner Guttapercha ein Gemenge von dieser mit Caoutchouc derselben Behandlung unterworfen, so resultirt ein mehr elastisches Material, welches aber der Einwirkung von Oelen nicht so gut widersteht. Durch Zusatz von 2—12 Unzen gebrannter Magnesia auf 1 Pfund der Guttaperchacompositionen wird ein horn- oder elfenbeinartiges Produkt erhalten.

Um die Compositionen unabhängig von den Einflüssen der Temperatur oder der Lösungsmittel zu machen, hat man nur noch die fertig geformten Gegenstände in einem möglichst luftdichten Gefäss durch Dampf oder trockne Hitze auf 120—175° zu erwärmen, und zwar je nach der Dicke oder Masse der Gegenstände während 2—10 Stunden. Das Fabrikat ist dann wasserdicht, zäh, elastisch und bei allen Temperaturen gleichbeschaffen.

2) Die Chemie der alten Aegypter.

Bei Untersuchung einer Mumie bemerkte W. Herapath (*Philosoph. Magazine, Juliheft 1852, pg. 528*) auf 3 Wickelbändern scharf ausgezogene Hieroglyphen von dunkler Farbe; wo die färbende Flüssigkeit etwas zu reichlich geflossen war, zeigte

sich das Gewebe zerfressen und durchlöchert. Die Aehnlichkeit dieser Charaktere mit den durch die jetzt gebräuchliche Zeichentinte hervorgebrachten führte zur Prüfung auf Silber und in der That wurde vor dem Löthrohr ein derartiges Metallkorn erhalten; die alten Aegypter müssen also mit der Anwendung einer Silberlösung als Zeichentinte für Leinen, für welches der Stoff nach mikroskopischer und chemischer Untersuchung erkannt wurde, vertraut gewesen sein. Aus der zerstörenden Wirkung der Tinte auf die Faser schloss der Verfasser, dass als Lösungsmittel Salpetersäure müsse gebraucht worden sein, und unter dieser Annahme wäre es ferner wahrscheinlich, dass die Auflösung des mosaischen Goldkalbes von dem Schüler der ägyptischen Priester durch Königswasser und nicht durch Schwefelleber bewerkstelligt worden.

Die gelbe Farbe des feinen Leinenzeugs, das nicht von den Spezereien befleckt war, wurde als die natürliche Farbe des rohen Flachses erkannt, wonach die Aegypter des Bleichens sich nicht bedient zu haben scheinen; einige 20 oder 30 Fäden an der Salleiste ergaben sich als durch Indigo im Garn gefärbt; der unbestreitbar pflanzliche Farbstoff einer röthlichen Bandage konnte nicht ermittelt und darin auch weder Thonerde noch Zinnoxid gefunden werden.

Ueber die Natur der ebenerwähnten Silberlösung glaubt J. Denham Smith (*Philos. Magazine, Augustheft 1852, p. 142*), dass die Aegypter als Menstruum des Ammoniaks sich bedient haben, und findet diese Annahme verträglicher mit den Kenntnissen jenes Zeitalters, in dem man wohl das Silber aus seinen Erzen darzustellen wusste und das Kochsalz, den Salmiak und den Kalk kannte, aber schwerlich die complicirte Destillation der Schwefelsäure, der Salz- und Salpetersäure auszuführen und die nöthigen Apparate zu beschaffen verstand.

Aus gleichen Gründen der Einfachheit und grössern Uebereinstimmung mit den Worten der mosaischen Bücher nimmt Smith an, dass das Kalb Mosis weder durch Königswasser noch durch Schwefelkalium vernichtet, sondern das Gold höchst wahrscheinlich mit Blei zusammengeschmolzen und diese bekanntlich äusserst spröde Legirung zu Pulver zerrieben worden sei.

3) *Qualitative Trennung von Zinn, Antimon und Arsenik.*

Von George F. Ansell.

(Chemie. Gazette 1862, pg. 280.)

Die gemischten Schwefelverbindungen werden in Königswasser gelöst und so in einen Marsh'schen Apparat gebracht, der das Gas durch eine Bleizuckerlösung in ein mit starker Salpetersäure gefülltes Probirglas leitet; nach viertelstündiger Gasentwicklung wird der Inhalt des letzteren verdampft, der Rückstand mit warmem Wasser ausgezogen und das Ungelöste auf Antimonsäure, das Gelöste auf Arsensäure, der Inhalt des Entwicklungsgefäßes auf Zinn untersucht.

4) *Ueber das Nitroprussidnatrium.*

Rammelsberg hat die Krystalle dieses Salzes krystallographisch untersucht und gefunden, dass es gerade rhombische Prismen sind, also zum rhombischen (zwei- und zweigliedrigen oder trimetrischen) System gehört. Um sich von der chemischen Identität seines Salzes mit dem Playfairs, dessen Krystalle Miller gemessen hat, zu überzeugen, analysirte er dasselbe und fand darin ziemlich übereinstimmend mit Playfair 15,39 Natrium und 18,56 Eisen, was der einfachsten Formel $2\text{NaCy} + \text{FeCy}_2 + \text{NO} + 4\text{H}$ entspricht.

Overbeck hat Nitroprussidnatriumlösung durch das Sonnenlicht sich zersetzen lassen und beobachtete, dass das entwickelte Gas Stickoxyd enthielt (ob auch noch andres Gas ist nicht gesagt). Es lässt sich aber aus dieser Thatsache für die rationelle Zusammensetzung, die Playfair sehr unwahrscheinlich mit $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{N}_3\text{O} + 5\text{Na}$ bezeichnet, noch nichts mit Sicherheit schliessen. In Bezug auf die Namen dieses Salzes schlägt Overbeck den bessern nach Laurents Principien vor, Nitroprussidnatrium, vorausgesetzt, dass sich NO_2 als in der Verbindung vorhanden ausweisen sollte.

(Pogg. Ann. LXXXVII, 107 u. 110.)

5) Ueber die Mitwirkung der Pflanzen bei der Ablagerung des kohlen-sauren Kalkes.

Von R. Ludwig und G. Theobald.

(Pogg. Ann. LXXXVII, 91. 143.)

Der bekannte Soolsprudel zu Nauheim liefert eine 32°, 2 C. warme Soole, welche über 2000 Fuss weit geleitet, auf ihrem Wege in den Canälen und Behältern eine überaus reichliche Sinterbildung veranlasst. Die Sinter bestehen wesentlich aus kohlen-saurem Kalk in der rhomboedrischen Form, demnächst aus kohlen-saurer Magnesia, Eisenoxyd und Wasser, enthalten aber ausserdem noch einige Beimengungen, wie Sand, Thon und namentlich Pflanzenreste, die aus Diatomeen bestehen. Der Gehalt an kohlen-saurem Kalk schwankt zwischen 35,4 und 93,6 p. C., der an Magnesiacarbonat zwischen 1,2 und 11,7 p. C., der Eisenoxydgehalt zwischen 0,62 und 44,3 p. C., der Wassergehalt zwischen 0,1 und 14,32 p. C., je nachdem die Sinter mehr oder weniger weit vom Ausfluss der Quelle entnommen sind.

Die Einwirkung der Pflanzen, welche in grosser Menge in der Soolleitung und dem grossen Ansammlungsbehälter wachsen und zu den Geschlechtern *Leptothrix*, *Microhalva*, *Amphora*, *Synedra*, *Vaucheria* und *Protococcus* gehören, giebt zu mehreren interessanten Erscheinungen Anlass. Der Niederschlag von kohlen-saurer Kalkerde wird besonders durch die Pflanzen begünstigt, indem sich an ihrem untern Theil fortdauernd reichlicher Sinter bildet, während der obere üppig fortwächst. Und es scheint dies besonders der chemischen Thätigkeit der Pflanzen zugeschrieben werden zu müssen. Sie zerlegt die sauren kohlen-sauren Erden, indem sie sich das zweite Atom Kohlensäure aneignet (dadurch Sinterabsatz). Sie assimilirt aus der Kohlensäure den Kohlenstoff (dadurch Sauerstoffausscheidung), und um diese Sauerstoffblasen bildet sich gleichzeitig Sinterabsatz (dadurch Entstehung der Rogensteine). Dass die Verdunstung des Wassers in den obigen Localitäten und auch an vielen andern Orten nicht Ursache zur Sinterbildung ist, dafür spricht die Thatsache, dass ein mit kohlen-saurer Kalkerde beladenes Wasser über kahles Felsengestein sickern kann, ohne Kalk abzusetzen, während es Sinter bildet, wo es mit Pflanzen in Berührung kommt. Diese Thätigkeit der Pflanzen bei Ausscheidung des kohlen-sauren Kalkes zeigt sich

nicht bloß in den jüngsten Quellsintern und Kalktuffen (z. B. in den Euganeischen Bädern und den Thermen Albanos, wo mehre derselben Algen wie in Nauheims Soole vorkommen) sondern sie ist auch in den Schichten mancher Kalke der Tertiärformation zu bemerken, wie z. B. in dem Litorinellenkalk bei Bönstadt in der Wetterau. Hier finden sich in grosser Ausdehnung fast nur Ueberrindungen scheinbar von Charen. Dasselbe ist bei Bingen am Rhein in derselben Steinart der Fall. Wahrscheinlich ist auch das öftere Vorkommen von Pflanzenabdrücken im Sphärosiderit, vielleicht auch die Entstehung vieler Dolomite auf die Thätigkeit von Algen zurückzuführen.

Die Pflanzen scheinen aber auch noch eine andere bemerkenswerthe chemische Thätigkeit auszuüben, nämlich Zersetzung einer Chlorverbindung und Umwandlung derselben in kohlen-saures Salz. In der Nauheimer Soole ist nach Bromeis sämtliches Magnesium an Chlor (eine kleine Menge auch an Brom) gebunden. Die Sinterabsätze in der Soolleitung und dem Reservoir enthalten durchschnittlich auf 100 Th. kohlen-sauren Kalk 9 Th. kohlen-saure Magnesia. Die aus dem Behälter abfließende Soole war in der That um 0,0244 p. C. des Chlormagnesiumgehalts ärmer. Es ist also ein grosser Theil des Chlormagnesiums in der Leitung und dem Behälter in kohlen-saure Talkerde verwandelt und ein anderer kleinerer Theil des Chlormetalls mag in die Pflanzen übergegangen sein.

6) Ueber einige Verbindungen der Antimonsäure mit Basen.

Von L. Heffter.

(Pogg. Ann. LXXXVI, p. 418.)

Aus der Arbeit des Verf., von welcher schon einige allgemeine Resultate früher*) mitgetheilt sind, entnehmen wir noch folgende bemerkenswerthe Thatsachen:

Die gewöhnliche Methode, die *Antimonsäure* als solche *quantitativ zu bestimmen*, indem man das Salz mit Salpetersäure zur Trockne dampft, liefert kein genaues Resultat, indem selbst nach wiederholter Digestion mit Salpetersäure die Ant-

*) S. d. Journ. LVII, 39.

monsäure noch von der Basis oft bis 1 p. C. (z. B. beim Natron-, Zink- und Kupferoxydsalz) zurückbehält. So enthielten auch bei genauerer Prüfung die bekannten pharmaceutischen Präparate *antim. diaphor. abl.* und *materia perlata* Alkali und zwar zwischen 1 und 3 p. C., welches selbst die stärksten Säuren nicht ausziehen. Es lassen sich aber die antimonsauren Salze leicht und vollständig zersetzen, wenn man ihre salzsaure Lösung stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. So ist auch der Verfass. bei seinen Analysen verfahren und hat alsdann aus dem erhaltenen Schwefelantimon die Antimonsäure ermittelt. Die genaue Bestimmung des Schwefelantimons hat aber bekanntlich ihre Schwierigkeiten und nach der Methode von H. Rose (Reduction mittelst Wasserstoffs) erleidet man leicht einen Verlust von $\frac{1}{4}$ —1 p. C., weil bei der zuletzt anzuwendenden starken Hitze sich Antimonwasserstoff bildet. Dagegen gelingt sie vollkommen gut, wenn das SbS_3 in einem Luftbade bei 200° — 230° C. getrocknet und dann in einer Kugelhöhre in einem Kohlensäurestrom erhitzt wird, bis das Schwefelantimon blasig wird, ohne zu schmelzen. Die antimonsauren Alkalien lassen sich am besten durch Glühen mit Salmiak genau analysiren, wenn man dabei berücksichtigt, dass bei dem Erhitzen behufs der Wasserbestimmung eine gewisse Menge Natron frei wird und Kohlensäure aufnimmt, deren Menge zu bestimmen und auf Wasser umzurechnen ist. Man muss daher die Wasserbestimmung vornehmen, indem man in einem Strom von Kohlensäure oder mit kohlensaurem Ammoniak glüht, das Salz mit Wasser behandelt, in dem Filtrat die Quantität des Natrons, an Kohlensäure gebunden, ermittelt, oder die der Kohlensäure, und hieraus das an Natron gebunden gewesene Wasser berechnet. Kann das freie Natron sich nicht hinreichend mit Kohlensäure-sättigen, so geht beim nachherigen Auswaschen viel antimonsaures Salz mit durchs Filtrum.

2. Zur *Darstellung möglichst reiner antimonsaurer Salze* taugt die Zersetzung mittelst antimonsauren Kalis nicht, weil die Niederschläge immer durch Kalisalz stark verunreinigt sind. Man erhält aber reinere Produkte, wenn die Darstellung mittelst des antimonsauren Natrons geschieht. Obwohl man wegen der Schwerlöslichkeit des Natronsalzes mit viel Wasser arbeiten muss,

so bilden sich doch auf diese Weise oft krystallisirte Verbindungen, die aber alle eine geringe Menge Natron enthalten.

Das *antimonsaure Natron* bildet reguläre Oktaeder, die bis $200^{\circ} 20\frac{1}{2}$ p. C. ihres Wassers verlieren, den Rest erst beim Glühen. Dabei wird eine gewisse Menge Natron, welche im Salz mit Wasser verbunden war, frei und nimmt Kohlensäure auf. Die Zusammensetzung desselben ist abweichend von der bisherigen Annahme, indem der Sauerstoffgehalt der Basis zu dem der Säure nicht 1 und 5, sondern höher ist. Aber das geglühte und mit Wasser ausgewaschene Salz zeigt nahezu das Verhältniss 1 und 5,

Das wasserhaltige Salz, bei 100° getrocknet, besteht aus

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel,	
Na	12,77	12,67	
Šb	63,20	63,41	$\text{NaH} + 12(\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Šb}} + 7\overset{\cdot\cdot}{\text{H}})$
H	23,70	23,92	

bei 200° C. ist die Zusammensetzung $\text{NaH} + 12(\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Šb}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{H}})$

bei 300° C. „ „ „ $\text{NaH} + 12(\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Šb}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}})$

Das *antimonsaure Kali* wurde nach Berzelius Angabe und der Vorschrift der Preuss. Pharmakopoe dargestellt. Das ungelöste Salz, welches bei der Behandlung mit Wasser zurückbleibt, röthet blaues Lakmuspapier und besteht aus $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{Šb}}_3$, nicht aus zweifachsaurem Salz, wie Frémy behauptet. Auch das von Berzelius für saures antimonsaures Kali gehaltene Salz ist $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{Šb}}_3 + 10\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. Das in Wasser gelöste Kalisalz, zur Trockne gedampft, besteht aus

$\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}$	18,03
$\overset{\cdot\cdot}{\text{Šb}}$	59,57
$\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$	22,40

also analog der Natronverbindung aus $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}} + 12(\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Šb}} + 7\overset{\cdot\cdot}{\text{H}})$. Die Zusammensetzung des körnigen Salzes ist vollkommen dieselbe und nicht wie sie Frémy angiebt ($\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Šb}} + 7\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$).

Antimonsaure Baryterde kann als amorphes und krystallisirtes Salz erhalten werden. Das erstere ist nicht ganz unlöslich im Wasser, verhält sich beim Glühen wie die Salze der Alkalien und hat auch ähnliche Zusammensetzung, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ba}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}} + 12(\overset{\cdot\cdot}{\text{Ba}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Šb}} + 6\overset{\cdot\cdot}{\text{H}})$.

Antimonsaure Kalkerde ist ein schneeweisses flockiges Pulver, welches aus $\text{CaH} + 12(\text{Ca}\overset{\text{II}}{\text{Sb}} + 5\text{H})$ besteht. Es ist nicht krystallinisch.

Antimonsaure Strontianerde ist dem Barytsalz analog zusammengesetzt.

Antimonsaure Magnesia, durch Zersetzung mittelst des Natronsalzes erhalten, schießt in regulären sechsseitigen Prismen an, die stets etwas antimonsaures Natron enthalten. Sie entsprechen der Formel $\text{MgH} + 12(\text{Mg}\overset{\text{II}}{\text{Sb}} + 12\text{H})$.

Antimonsaures Nickeloxyd scheidet sich nach längerer Zeit aus der Lösung in Krystallen aus, die nach der Formel $\text{NiH} + 12(\text{Ni}\overset{\text{II}}{\text{Sb}} + 12\text{H})$ zusammengesetzt und mit dem Magnesiasalz isomorph sind. Auch sie enthalten etwas (0,04—0,2 p. C.) Natron. Das amorphe grüne Pulver, welches sich bei der Mischung des Natron- und Nickelsalzes sogleich ausscheidet, wird durch Wasser nicht zersetzt und besteht lufttrocken aus $\text{NiH} + 12(\text{Ni}\overset{\text{II}}{\text{Sb}} + 6\text{H})$.

Antimonsaures Kobaltoxyd zeigt dasselbe Verhalten, dieselbe Krystallform und dieselbe Zusammensetzung im krystallisirten Zustande wie das Nickelsalz, aber das amorphe Salz besteht aus $\text{CoH} + 12(\text{Co}\overset{\text{II}}{\text{Sb}} + 7\text{H})$.

Antimonsaures Zinkoxyd konnte nur als amorphes Pulver erhalten werden, welches durch langes Auswaschen sich zersetzt. Das so behandelte Salz, da es keine Schwefelsäure mehr enthielt, zeigte ein Sauerstoffverhältniss von $\text{Zn} : \text{Na} : \overset{\text{II}}{\text{Sb}}$ 2,18 : 0,36 : 14,74, das gar nicht ausgewaschene Salz, welches noch 0,1 p. C. $\text{Na}\overset{\text{II}}{\text{S}}$ enthielt, ein Verhältniss von 2,29 : 0,17 : 10,76.

7) Bemerkungen zu Jacquelin's Aequivalentbestimmung des Phosphors.

Von Prof. A. Schrötter.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akademie d. Wissensch. zu Wien.)

Herr Jacquelin hat der Akademie zu Paris in ihrer Sitzung vom 22. December v. J.*) eine Note über das Aequi-

*) *Compt. rend. etc. T. XXXIII, S. 693. Dies. Journ. LV, 203.*

valent des Phosphors vorgelegt, nach welcher dasselbe = 28,83 sein soll, während sich aus meinen, vor kurzem im Auszuge veröffentlichten Versuchen die Zahl 31 für dasselbe ergeben hat.*) Da ohne Zweifel Aequivalentbestimmungen ganz werthlos sind, wenn sie nicht einen höheren Grad von Genauigkeit besitzen, als die bereits vorhandenen, so hielt ich es für nothwendig, ein Verfahren zu wählen, welches, wie ich auch jetzt noch überzeugt bin, allen Anforderungen der Wissenschaft nach ihrem gegenwärtigen Standpunkte entspricht. Für ein solches ist es nicht genügend, bloss jene Fehlerquellen zu vermeiden, deren Beseiigung sich gewissermaassen von selbst versteht, wie jene die aus unvollkommener Zusammenstellung der Apparate, Unreinheit der Substanzen u. dgl. herrühren; sondern es ist noch überdiess unerlässlich, dass die gewählten Methoden ihrem Principe nach richtig, d. h. unabhängig von andern Aequivalenten seien, und dass dazu nicht Verbindungen gewählt werden, deren Eigenschaften gerade für derlei Bestimmungen ungünstig sind.

Bei Herrn Jacquelain, dieselbe Sorgfalt voraussetzend, war ich daher sehr begierig, den, wie ich erwarten musste, tief liegenden Grund einer so bedeutenden Abweichung in unseren Resultaten zu erfahren. Nicht gering war daher mein Erstaunen, als ich sah, dass Herr Jacquelain, ungeachtet mancher sinnreichen Kunstgriffe, aber auch nicht Eine der Rücksichten beobachtete, welche überhaupt jede numerische Bestimmung, geschweige denn eine fundamentale erfordert.

Statt vor allem Verbindungen von ganz constanter Zusammensetzung zu wählen, gründet Herr Jacquelain seine Untersuchung auf die Chloride des Phosphors, welche schon Herrn Pelouze zu falschen Resultaten führten. Herr Jacquelain selbst hat in seiner Note so treffende Beweise für die Unbeständigkeit des Chlorürs in seiner Zusammensetzung gegeben, dass, wäre diess der Zweck seiner Arbeit gewesen, sie demselben vollkommen entsprochen haben würde. Der niedrige Siedepunkt

*) Die vollständige Abhandlung hierüber habe ich der k. Akademie in der Sitzung vom 3. Januar 1851 vorgelegt. Einen kurzen Auszug, der die numerischen Endresultate vollständig enthält, s. d. Journ. LIII, 435. Herrn Jacquelain ist diese Arbeit offenbar noch unbekannt gewesen, als er seine Note veröffentlichte,

des Phosphorchlorürs und das ausserordentlich grosse Bestreben desselben, aus der Luft Wasser aufzunehmen und dasselbe zu zersetzen, sind überdiess Eigenschaafsten, welche diesen Körper für Aequivalentbestimmungen gewiss nicht besonders empfehlen.

Herr Jacquelain zersetzt eine gewogene Menge von sehr sorgfältig präparirtem und gereinigtem Phosphorchlorür zuerst mit Wasser, dann nach Zusatz von Salpetersäure mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und schliesst hieraus auf die Menge des darin enthaltenen Chlors; oder er oxydirt die durch den Zusatz von Wasser erhaltene phosphorige Säure mittelst Chlor zu Phosphorsäure, entfernt durch fortgesetztes Digeriren bei 90° C. alles (?) überschüssige Hydrochlor, setzt dann eine bekannte Menge von Bleihydrat zu und erhält so ein Gemenge von phosphorsaurem und freiem Bleioxyd. Durch Subtraction der, dem angewendeten Bleioxydhydrate entsprechenden bekannten Menge des Bleioxydes findet er dann die Menge der gebildeten Phosphorsäure, und hieraus das Aequivalent des Phosphors.

Will man auch annehmen, dass es der Geschicklichkeit des Herrn Jacquelain gelungen sei, bei der Reihe von Operationen die jede seiner Bestimmungen erfordert, alle bedeutenderen Fehler zu vermeiden, und giebt man selbst zu, was übrigens kaum erlaubt sein dürfte, dass alle Processe so vollständig vor sich gehen, wie er voraussetzt, so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass der eingeschlagene Weg principiell ein falscher ist, da die auf demselben für das Aequivalent des Phosphors gefundenen Zahlen von den Aequivalenten des Chlors, Wasserstoffes, Stickstoffes, Silbers und Bleies abhängen, und folglich, wie die unten folgenden Formeln deutlich zeigen, von allen Fehlern mehr oder weniger afficirt werden, die den Aequivalenten dieser Körper allenfalls noch anhängen.

Ein Blick auf die von Herrn Jacquelain erhaltenen Zahlen zeigt die Richtigkeit des Gesagten, zumal wenn man dieselbe so gruppirt, dass sie leicht verglichen werden können. Hierbei muss bemerkt werden, dass Herr Jacquelain das Aequivalent des Chlors gleich 442,6 oder für $H = 1$ gleich 35,4 annimmt, während man es jetzt allgemein nach den Untersuchungen von Marignac und Mauméne gleich 35,5 setzt. Ich werde daher

diese letzte Zahl bei der folgenden Berechnung zu Grunde legen, wodurch das Endresultat der Bestimmungen von Jacquelain zwar etwas höher ausfällt, was aber ohne Einfluss auf den relativen Werth der von demselben gefundenen Zahlen ist.

Derselbe hat im Ganzen zehn Bestimmungen gemacht, davon sechs mit Phosphorchlorür und salpetersaurem Silberoxyd, drei mittelst Bleioxydhydrat, und Eine, von der später die Rede sein wird, mittelst Phosphorchlorid.

Die mittelst salpetersaurem Silberoxyd erhaltenen Zahlen sind folgende:

	a.		b.
1.	1,2130	Grm. PCl_3 entsprechen	3,1175 Silber
2.	1,4090	„ „ „	3,6150 „
4.	0,5005	„ „ „	1,1750 „
6.	0,5743	„ „ „	1,7750 „
7.	0,5410	„ „ „	1,2900 „
8.	1,3400	„ „ „	3,1925 „

berechnet man hieraus das Aequivalent P des Phosphors nach der Formel:

$$P = 3 \left(\frac{a}{b} 108,1 - 35,5 \right)$$

worin a die Gewichtsmenge des Phosphorchlorürs, b die des entsprechenden Silbers bedeutet, so findet man die Zahlen

aus 1.	P = 19,68
„ 2.	„ = 19,91
„ 4.	„ = 31,64
„ 6.	„ = 29,34
„ 7.	„ = 29,50
„ 8.	„ = 29,61

Bei 1 und 2 war das Phosphorchlorür längere Zeit mit trockenem Phosphor in Berührung gelassen und dann zweimal bei 85°C . destillirt, bei 4 stand es durch zwölf Stunden mit Zinnamalgam in Berührung. Das Chlorür enthielt also, wie Herr Jacquelain selbst bemerkt, in dem einen Falle zu viel, in dem andern zu wenig Phosphor.

Für die Versuche 6, 7 und 8 wurde das zu viel Chlor enthaltende Chlorür noch zwei Mal bei 88°C . destillirt, aber auch

diese Zahlen stimmen unter einander wenig, was nicht befremdlich kann; da nicht wohl einzusehen ist, wie der Ueberschuss an Chlor durch wiederholte Destillationen hätte beseitigt werden können.

Durch Behandlung des auf die eben angegebenen Arten rectificirten Chlorürs mit Bleioxydhydrat erhielt Herr Jacquelain folgende Resultate:

	a.		b.
3.	<u>1,7560</u> PCl_3	entsprachen	<u>0,893</u> PO_5
5.	1,4906 „ „	„ „	0,832 „ „
9.	1,9625 „ „	„ „	1,026 „ „

Berechnet man hieraus das Aequivalent des Phosphors nach der Formel:

$$P = 5 \left(\frac{21,3 d - 8c}{c - d} \right)$$

wó c die Gewichtsmenge des Phosphorchlorürs, d die der entsprechenden Phosphorsäure bedeuten, so findet man

aus 3.	$P = 28,81$
„ 5.	$= 48,74$
„ 9.	$= 32,86$

Diese enormen Abweichungen in den Zahlenresultaten bestätigen das oben Gesagte mehr als wünschenswerth ist, und es bleibt nur noch zu zeigen übrig, wie Herr Jacquelain trotz dieser geringen Uebereinstimmung dennoch zu definitiven numerischen Werthen gelangt.

Der Weg, welcher ihn hiezu führte, ist eigenthümlich genug. Derselbe bereitete nämlich mit grosser Vorsicht Phosphorchlorid, zerlegte es mit Wasser, behandelte die erhaltene Phosphorsäure auf die oben angezeigte Art, und setzte eine bekannte Menge von Bleioxydhydrat zu. Er erhielt so

10. aus 0,5685 Grm. trocknen Phosphor
 1,3310 Grm. Phosphorsäure, welcher somit
 0,7625 Grm. Sauerstoff entsprechen.

Hieraus berechnet sich das Aequivalent des Phosphors zu 29,82.

Obwohl nun nicht der schwächste Grund vorhanden ist

diese Zahl für richtiger als die übrigen zu halten, so sieht sie Herr Jacquelin dennoch als eine Bestätigung der Versuche 6, 7, 8 und 9 an, ungeachtet der letztere $P = 32,86$ giebt, nimmt dann aus allen fünf Bestimmungen das Mittel, und findet so als Endresultat für das Aequivalent des Phosphors die Zahl 29,83.

Legt man die Zahlen, wie ich sie oben aus diesen vier Versuchen berechnet habe, zu Grunde und combinirt sie mit No. 10, so findet man $P = 30,23$.

Die Abweichung von der Zahl, welche ich für das Aequivalent des Phosphors aufgestellt habe, beträgt also 0,77 und würde noch weit grösser sein, wenn der Versuch 9 nicht in das obige Mittel mit einbezogen wird, wie es eigentlich geschehen sollte, denn dann erhielt man $P = 29,57$.

Ich kann nicht schliessen, ohne den Wunsch auszudrücken, dass Aequivalentbestimmungen wie die obigen sich doch ja nicht oft wiederholen möchten, indem diess entweder zu grosser Verwirrung führen, oder mindestens Arbeiten wie die vorliegende hervorrufen würde, die wahrlich nicht zu den angenehmen gehören, und wenn auch nothwendig, doch zur Förderung der Wissenschaft nichts beitragen.

L i t e r a t u r.

Einleitung in die Mineralquellenlehre. I. Grundzüge der Mineralquellenlehre. II. Die Mineralquellen Deutschlands und der Schweiz. Von Dr. B. M. Lersch, Arzt zu Aachen. Erste Lieferung. Erlangen, Ferd. Enke, 1852. (Erscheint in 3 Lieferungen.)

XLVII.

Analyse einer natürlichen ägyptischen Soda.

Von

Theodor Bemy aus Wesel.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof.
Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.)

Da es von Interesse schien, die Zusammensetzung der in Aegypten natürlich vorkommenden, von den Mineralogen Trona genannten, Soda genauer kennen zu lernen, unterwarf ich, auf Veranlassung des Herrn Prof. Fresenius, eine echte Probe derselben einer sorgfältigen Analyse.

Die Resultate derselben, nebst kurzer Angabe der Methode, theile ich im Folgenden mit.

Die Substanz, von hellgrauer Farbe, hat ein krystallinisches Gefüge, an der Oberfläche zerfallen. In kaltem Wasser ist sie langsam, in heissem leichter löslich, bis auf einen kleinen Rückstand, der nur zum Theil von Salzsäure, unter geringem Aufbrausen, aufgenommen wird.

20 Grm. derselben wurden mehrere Tage kalt mit Wasser behandelt, filtrirt und das Filtrat auf 600 Grm. gebracht. Der Rückstand, aus Kieselsäure, Kohlensäure, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia bestehend, wurde gelinde geglüht und gewogen. Er betrug 0,8213 Grm. = 4,106 p. C.

Von der so bereiteten Lösung wurde ein Theil zur qualitativen Analyse benutzt. Dieselbe ergab folgende Bestandtheile:

Natron (kein Kali),
Kalk (wenig),
Magnesia (Spuren),
Chlor,
Schwefelsäure,

Kohlensäure,
Kieselsäure,
Borsäure (Spur),
Organische Materie (wenig).

Mit dem Reste der Lösung wurden nun folgende Bestimmungen gemacht:

a) 100 Grm., mit Salpetersäure angesäuert, und mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, gaben 0,6692 Grm. Chlorsilber = 4,950 p. C. Chlor.

b) 100 Grm. mit Salzsäure bis sauer, und dann mit Chlorbaryum versetzt, gaben 0,1176 Grm. schwefelsauren Baryt = 1,210 p. C. Schwefelsäure.

c) 100 Grm. mit Chlorbaryum und kaustischem Baryt gefällt: 4,9229 Grm. schwefelsauren + kohlen-sauren Baryt.

Zieht man davon ab den in b erhaltenen schwefelsauren Baryt, so bleibt 4,8053 Grm. kohlen-saurer Baryt, entsprechend 1,072 Grm. Kohlensäure = 32,160 p. C.

d) 100 Grm. mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft, gegläht, und in Wasser und Salzsäure gelöst, liessen einen Rückstand von 0,0048 Grm. Kieselerde = 0,144 p. C. — Im Filtrat wurden noch 0,0026 Grm. Kalkerde (= 0,078 p. C.) so wie eine Spur Magnesia nachgewiesen.

e) Weitere 100 Grm. der Lösung wurden zur Trockne verdampft, gegläht, und die Gesamtsalze gewogen = 2,787 Grm.

Diese bestanden aus:

Schwefelsaurem Natron,
Chlornatrium,
Kohlensaurem Kalk,
Kieselsaurem Natron und
Kohlensaurem Natron.

Da nun die Mengen der beiden ersten Salze aus a und b, die des kohlen-sauren Kalks und kieselsauren Natrons aus d bekannt sind, so ergibt sich die Menge des letztern Salzes aus der Differenz.

Gesamtsalze		2,787 Grm.
Schwefels. Natron	0,0715	
Chlornatrium	0,2720	
Kiesels. Natron	0,0096	
Kohlens. Kalk	0,0046	
	<u>0,3577</u>	= 0,3577
	Rest =	1,9210 Grm. kohlen-s. Natron.

Vorstehendem kohlen. Natron entsprechen: 0,797 Grm. Kohlensäure,
 " " Kalk " 0,002 " "
 Summe der beim gelinden Glühen nicht ent- = 0,799 Grm. = 23,970 p. C.
 weichenden Kohlensäure = 32,160 "
 In c wurde im Ganzen gefunden = 8,190 "
 Beim Glühen ging an Kohlensäure weg = 8,190 "

Zur Bestimmung des Wassers wurde die in einer Kugel-
 röhre enthaltene lufttrockne Substanz in einem Strome getrock-
 neter Luft geglüht und das ausgetriebene Wasser in einer Chlor-
 calciumröhre aufgefangen und bestimmt.

1,1963 Grm. Substanz gaben 0,2353 Grm. Wasser =
 19,669 p. C.

Zur Controle der Bestimmung der Gesamt-Kohlensäure
 wurden noch einige Versuche nach der Methode von Fresenius
 und Will angestellt, welche befriedigende Resultate lieferten. So
 gaben 7 Grm. Substanz: 2,29 Grm. Kohlensäure, 5,5 Grm. Sub-
 stanz: 1,800 Grm. Kohlensäure u. s. m., entsprechend also
 einem Kohlensäuregehalt von 32,714 resp. 32,727 p. C. (Das
 Plus von 0,55 bis 0,56 p. C. gegen die Bestimmung in c scheint
 aus der Zersetzung des kohlen sauren Kalks herzurühren, welcher,
 wie am Eingang gesagt, bei der Auflösung in Wasser als unlös-
 licher Rückstand zurückbleibt) Um bei den letztern Versuchen
 ein Entweichen von Chlorwasserstoffsäuregas, aus der Zersetzung
 des Chlornatriums, zu verhüten, wurde der Substanz jedes Mal
 eine entsprechende Menge einer Lösung von schwefelsaurem Sil-
 beroxid-Ammoniak beigegeben.

Zur Controle der beim Glühen entweichenden Kohlensäure
 wurden 1,5166 Grm. Substanz in einem Platintiegel geglüht. Der
 Glühverlust betrug 0,4326 Grm. = 28,524 p. C.

Zieht man davon ab das entweichende Was-
 ser mit 19,669 "
 so bleibt für entweichende Kohlensäure = 8,855 "
 Unter e wurde gefunden = 8,190 "
 Die Differenz von 0,665 "

wird, wie die obige, aus der Zersetzung des kohlen sauren Kalks
 herrühren; zugleich muss darauf aufmerksam gemacht werden,
 dass die Bestimmungen mit der *lufttrocknen* Substanz zu ver-
 schiedenen Zeiten gemacht wurden, und ein verschiedener Was-
 sergehalt desshalb leicht möglich sein konnte.

Zusammenstellung.

100 Theile der lufttrocknen Salzmasse enthielten:

Chlornatrium	8,160	
Schwefelsaures Natron	2,147	
Kieselsaures Natron	0,288	
Zweifach kohlensauren Kalk	0,200 ^{*)}	
Anderthalbfach kohlensaures Natron	47,292 ^{**)}	
Einfach kohlens. Natron	18,430	
Doppeltkohlens. Magnesia	}	Spuren
Borsaures Natron		
Organische Materien		
Wasser	19,669	
In Wasser unlöslicher Rückstand	4,106	
	<u>100,292</u>	

XLVIII.**Analyse von carrarischem Marmor, bester Qualität.**

Von

Ph. M. Kaoppel aus Schweinfurt.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Fresenius in Wiesbaden.)

Der Marmor war feinkörnig, schneeweiss und von 2,699 spec. Gewicht bei 27° C. Zur Analyse wurde im Wasserbade getrockneter Marmor verwandt.

7,1684 Grm. Marmor ergaben dabei 0,0008 Verlust, also p. C. 0,0111 Wasser. Bei fortgesetztem Trocknen bis zum gelinden Glühen hat sich kein weiterer Verlust ergeben.

Kohlensäurebestimmung.

0,6805 Grm. Marmor mit der etwa vierfachen Menge völlig wasserfreien Boraxglases bei allmählich gesteigerter Hitze zu einem klaren Glase geschmolzen, erwiesen Verlust an Kohlensäure 0,2992 gleich 43,9676 p. C.

Der wiederholte Versuch ergab ein constantes Resultat.

^{*)} Enthaltend Kohlensäure = 0,122. Davon $\frac{1}{2}$ = 0,061

^{**)} Enthaltend Kohlensäure = 24,387. Davon $\frac{1}{3}$ = 8,129

8,190 = der beim Glühen entweichenden Menge.

Unlöslicher Rückstand (Quarzsand).

6,5063 Grm. in verdünnter Salzsäure, zuletzt unter Erwärmen, gelöst, ergaben 0,0099 Grm. Rückstand

gleich 0,1521 p. C. Quarzsand.

7,0412 Grm. auf gleiche Weise behandelt lieferten 0,0125 Rückstand

gleich 0,1594 p. C.

im Mittel 0,1558 „ Quarzsand.

Eisenoxyd-, Manganoxydul- und Thonerde - Bestimmung.

1,9933 Grm. Marmor wurden in Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Chlorwasser versetzt und mit Ammon gefällt, der Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst und nochmals auf dieselbe Art gefällt. Erhalten 0,0017 Eisenoxyd, Manganoxydul und Thonerde zusammen;

gleich 0,0852 p. C.

4,513 Grm. Marmor auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,0036

gleich 0,0797 p. C.

im Mittel 0,0825 „ Eisenoxyd, Manganoxydul und Thonerde zusammen.

Das Eisen war grösstentheils als Oxyd vorhanden.

Kieselsäurebestimmung.

8,3819 Grm. Marmor wurden in Salzsäure gelöst, zweimal im Wasserbad zur Trockne verdampft, zuletzt etwas stärker erhitzt, mit Salzsäure und Wasser gelöst, filtrirt, Rückstand geglüht und gewogen, lieferten

0,0130 Grm. Rückstand; aus demselben die Kieselsäure durch Kochen mit kohlen-saurem Natron gelöst, gaben

0,0125 Rückstand, also

0,0005 Grm. Verlust an Kieselsäure,

gleich 0,0059 p. C. Kieselsäure.

Kalkbestimmung.

1,9933 Grm. Marmor in Salzsäure gelöst und mit Ammon gefällt, das Filtrat heiss mit oxalsäurem Ammon niedergeschlagen lieferten 1,9691 Grm.

gleich 98,7859 p. C. kohlen-sauren Kalk.

4,5093 Grm. Marmor ebenso behandelt gaben 4,4527 Grm.
gleich 98,7448 p. C.

im Mittel 98,7654 „ kohlensauren Kalk.

Magnesiabestimmung.

7,8412 Grm. Marmor in Salzsäure gelöst, erst mit Ammon, dann mit kohlensaurem Ammon und einigen Tropfen oxalsaurem Ammon ausgefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und zur Verjagung der Ammonsalze geglüht, den Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Ammon zur Entfernung etwaiger aus dem Porzellan aufgenommener Thonerdespuren einige Zeit hingestellt, filtrirt und zuletzt mit phosphorsaurem Natron gefällt, ergaben

0,0936 Grm. phosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,03363

Grm. Magnesia

gleich 0,4288 p. C. Magnesia, welche binden

0,4714 „ Kohlensäure

zu 0,9002 „ kohlensaurer Magnesia.

Die Alkalienprüfung ergab ein negatives Resultat.

7,7127 Grm. Marmor wurden in reiner Essigsäure gelöst, zur Trockne verdampft, geglüht, mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit etwas kohlensaurem Ammon zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, zeigte neutrale Reaction, also Abwesenheit der Alkalien.

Phosphorsäurebestimmung.

Die Prüfung mit molybdänsaurem Ammon und Salzsäure zeigte in einer bedeutenden Gelbfärbung Spuren von Phosphorsäure; ein Niederschlag konnte aber nicht erzielt werden.

Procentische Zusammensetzung.

Unlöslicher Rückstand (Quarzsand)	0,1558	
Eisenoxyd, Manganoxydul u. Thonerde	0,0825	
Kalk, kohlensaurer	98,7654	entspr. 43,4567 Kohlens.
Magnesia, kohlensaure	0,9002	„ <u>0,4714</u> „
Kieselsäure 0,0059 p. C., Spuren von		Sa. 43,9281 „
Phosphorsäure und Verlust	0,0961	
	<u>100,0000</u>	

XLIX.

**Chemische Untersuchung des Thongemenges,
welches im Elsass zur Darstellung der bei
der Salzsäure-Fabrikation erforderlichen
Vorlagen dient.**

Von

H. v. Seckendorf aus Gera.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr.
R. Fresenius in Wiesbaden.)

Da sich nicht jeder Thon gleich gut eignet zur Bereitung der Vorlagen, welche bei der Salzsäurefabrikation zum Condensiren angewendet werden, so hielt ich es für interessant, den zu den bewährten Elssasser Vorlagen angewendeten Thon näher kennen zu lernen. Das von mir analysirte Thongemenge wird aus 3 verschiedenen Thonen, welche zu gleichen Theilen zusammengeknetet werden, dargestellt. Nur einer der Thone findet sich am Orte der Fabrikation (Oberbetschbach bei Hagenau im Elsass). Diese Notizen, sowie das der Untersuchung unterworfenene Thongemenge sind mir durch einen Darsteller der Vorlagen, welchen ich zu sprechen Gelegenheit hatte, geworden. — Vielleicht finde ich später Zeit, auch die einzelnen Thone zu analysiren.

Das untersuchte Thongemenge hat die Eigenschaften des Pfeifenthons; es haftet stark an der Zunge, ist vollkommen plastisch, zerfällt im Wasser unter Entwicklung kleiner Luftblasen, braust nicht mit Säuren; zerspringt, auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, heftig. Beim Glühen in einer Glasröhre liefert es nur Wasser, keinen Salmiak; seine Farbe ist grauweiss.

Die Analyse wurde im Allgemeinen genau nach derselben Methode ausgeführt, welche Herr Prof. Fresenius bei der Untersuchung der Nassauischen Thone angewendet hat*); ich kann

*) „Chemische Untersuchung einiger der wichtigsten Nassauischen Thone von Prof. R. Fresenius“, Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau, Heft 8 (1852) pag. 145; — auch dieses Journ. LVII, 65.

deshalb auf die betreffende Abhandlung verweisen. — Um zunächst die Gemengtheile des Thons kennen zu lernen, unterwarf ich denselben einer mechanischen Analyse, und bediente mich dabei des Fr. Schulze'schen Schlämmapparats*).

Ich erhielt hierdurch die nachstehenden Resultate.

100 Theile lufttrocknen Thons enthielten:

Streusand	12,56
Staubsand	1,79
Feinste abschlämbbare Theilchen	74,70
Wasser	10,95
	<hr/>
	100,00

Chemische Analyse.

A. Qualitative Untersuchung.

a) Behufs der qualitativen Prüfung wurde der Thon mit Wasser gekocht, dem etwas salpetersaures Ammon zugesetzt wurde, um ein klares Filtrat zu erhalten. Bei dem Verdampfen des Filtrats blieb ein Rückstand, welcher, stärker erhitzt, die Anwesenheit organischer Materien zu erkennen gab. In dem Filtrate wurden ferner nachgewiesen Kochsalz und Gyps, d. h. Chlor, Schwefelsäure, Natron und Kalk.

b) Eine zweite Probe, mit Salzsäure warm digerirt, gab ein Filtrat, in welchem sich ausser den bei a angeführten Substanzen noch Eisenoxyd, Magnesia und Thonerde fanden.

c) Durch Kochen mit kohlsaurem Natron und Verdampfen des Filtrats mit Salzsäure wurde ein Rückstand erhalten, welcher, mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, Kieselsäure hinterliess.

B. Quantitative Analyse.

In Betreff der Methode verweise ich auf die oben erwähnte Abhandlung des Herrn Prof. Fresenius. Der Thon wurde bei 130° getrocknet. Die Alkalien wurden bestimmt, indem man eine abgewogene Menge des Thons, nach Befeuchtung mit reiner concentrirter Schwefelsäure, in einem Bleigefässe 8 Tage lang der Einwirkung von Fluorwasserstoffgas überliess. Die so aufgeschlossene Masse verdampfte man mit reiner Schwefelsäure zur Trockne, und verjagte den Säureüberschuss durch fortgesetztes Erhitzen. Die rückständige Masse wurde mit Wasser gekocht, mit Ammon, kohlsaurem und etwas oxalsaurem Ammon ver-

*) Journ. f. pr. Chemie Bd. XLVII, pag. 241.

setzt, und nach längerem Stehen der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wurde verdampft, der Rückstand gegläht, in wenig Wasser gelöst, mit krystallisirtem kaustischem Baryt erwärmt und abfiltrirt, um die Magnesia von den Alkalien zu trennen. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällte man den überschüssig zugesetzten Baryt durch Schwefelsäure, verdampfte das so erhaltene Filtrat zur Trockne, glühte mit etwas kohlen saurem Ammon, löste in Wasser, setzte etwas kohlen saures Ammon zu, und filtrirte von dem noch niedergefallenen kohlen sauren Kalke ab. Das Filtrat wurde wiederum verdampft, der Rückstand gegläht und gewogen. Die so erhaltenen schwefelsauren Alkalien wurden in Wasser gelöst, mit Chlorstrontium gefällt, von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Strontian abfiltrirt und im Wasserbad mit Platinchlorid zur Trockne gebracht, mit Weingeist und etwas Wasser digerirt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, und, nach vollständigem Auswaschen mit Weingeist und Wasser, bei 100° getrocknet. Das so erhaltene Kaliumplatinchlorid, auf schwefelsaures Kali berechnet und von obigen schwefelsauren Alkalien abgezogen, ergab die Menge des schwefelsauren Natrons.

Salzsäure und Schwefelsäure wurden, nach der bekannten Weise, durch Fällung mittelst salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbaryum in der wässrigen Lösung bestimmt.

a) 2,0932 Grm. des bei 130° getrockneten Thons gaben Glühverlust: 0,1652 Grm. = 7,89 p. C. Wasser,

b) 0,9246 Grm. Thon gaben: Kieselsäure 0,5948 = 64,32 p. C.

Eisenoxyd + Thonerde 0,1936 = 20,94 p. C.

Eisenoxyd 0,0164 = 1,76 p. C.

Schwefelsauren Kalk 0,0330 = 1,46 p. C. Kalk,

Pyrophosphors. Magnesia 0,0275 = 1,08 p. C. Magnesia.

c) 9,196 Grm. Thon gaben 0,0165 schwefelsauren Baryt = 0,02 p. C. Schwefelsäure.

d) 9,3036 Grm. Thon gaben 0,008 Chlorsilber = 0,02 p. C. Chlor.

e) 0,4533 Grm. lufttrockner Thon gaben 0,0363 Grm. schwefelsaure Alkalien und 0,0535 Grm. Kaliumplatinchlorid. Diess, berechnet auf Procente des bei 130° getrockneten Thons, entspricht:

2,33 p. C. Kali und 1,70 p. C. Natron.

Zusammenstellung.

Procentische Zusammensetzung des bei 130° getrockneten Thongemenges:

Kieselsäure	64,32	p. C.
Thonerde	19,18	"
Eisenoxyd	1,76	"
Kalk	1,46	"
Magnesia	1,08	"
Schwefelsäure	0,02	"
Chlor	0,02	"
Kali	2,33	"
Natron	1,70	"
Wasser	7,89	"
	<hr/>	
	99,76	"

L.**Natürlicher Schwefel in Hamburg.**

Von

G. Ulex.

Wie früher die Austiefung des Grundes der Nikolai-Kirche zur Auffindung der merkwürdigen Struvit-Krystalle Veranlassung gab, so haben auch jetzt die Erdarbeiten, die in Folge der Erweiterung des Hafens vorgenommen werden, nicht uninteressante Erscheinungen dargeboten.

Die Erde aus der Nähe des hölzernen Wamses wird zur Ausfüllung des Fleth's oder besser der Kloake hinter dem Kehrwieder benutzt, und parallel mit diesem letztern ein Siel angelegt. Hiebei nun stiessen die Arbeiter auf eine graue Erdschicht, die einen so pestilenzialischen Geruch verbreitete, dass sie nur kurze Zeit in derselben auszudauern vermochten und oft alle halbe Stunden abgelöst werden mussten. Der Dunst erregte Schwindel, vorzugsweise aber wirkte er entzündlich auf die Augen, die unter stechenden Schmerzen fortwährend thränten. Manche Arbeiter wurden von der schlechten Luft so sehr afficirt, dass sie ausser der Zeit ihre Thätigkeit einstellen und unter Beistand ihrer Mitarbeiter aus der Baugrube und nach Hause geschafft werden mussten. Dabei liefen die eisernen

Werkzeuge und kupfernen Pumpen im Nu an, und Geld und sonstige metallene Gegenstände in den Taschen der Arbeiter wurden geschwärzt. Dass diese Erscheinungen für Schwefelwasserstoff-Entwicklung, die wir ja überall finden, namentlich wo thierische Ueberreste faulen, sprechen, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Der graue Erdstrich nun, der diess Gas aushauchte, wurde zweimal, jedesmal in einer Tiefe von 18 Fuss durchschnitten, das erste mal in der Nähe der Abendroth'schen Dampfmühle, und später in der des Sandthors; man fand ihn 2 bis 3 Fuss mächtig und an jeder Stelle 150 Fuss lang. Untersuchte man die Masse näher, so zeigte sie sich ganz von Schwefeltheilen durchdrungen, die in seltneren Fällen Erbsen- bis Wallnussgrösse erreichten, meistens aber bedeutend kleiner und nur mit Hülfe einer Loupe zu erkennen waren. Unterm Mikroskop bemerkt man ganze Drusen sehr regelmässiger Schwefelkrystalle, welche, bei einer Grösse von einer halben Linie, rhombische Oktaeder mit abgestumpften Kanten und spiegelglänzenden Flächen darstellten. Unzählige dieser Krystalle durchweben die erdige Masse, das Licht reflectirend stellen sie eben so viele blitzende Punkte dar. Neben diesen gelben Krystallen bemerkt man noch kleine weisse erdige Parthien, die der Untersuchung zufolge schwefelsaure Kalkerde sind.

Woher dieser Schwefel, woher der Gyps?

Die ganze Gegend ist eine aufgeschüttete, und bildete unzweifelhaft einen Ort, an den jeglicher Abraum geschüttet ward; dafür spricht, wenn's nicht historisch nachgewiesen werden könnte, die Natur der aufgegrabenen Masse, welche sehr ungleichförmig ist, Dinge aller Art und unter andern so viel Knochen enthält, dass die Arbeiter täglich gegen 1000 Pfund derselben sammeln konnten. Auch konnte man mit Hülfe von absolutem Alkohol fettsaure Ammoniak- und Kalksalze (Adipocire) ausziehen. Anzunehmen, Schwefel und Gyps wären auch hingeschüttet, ist, wenn auch nicht unmöglich, doch im höchsten Grade unwahrscheinlich; die Fundstelle ist dazu zu bedeutend. Auch kommt der Schwefel in der Form gar nicht im Handel vor. Jeglicher Zweifel aber hinsichtlich ihrer Bildung muss schwinden, wenn man die allerliebsten kleinen Krystallgruppen von Schwefel sieht, welche theils die lockern Zwischenräume der Masse aus-

kleiden, theils zu Millionen durch sie verbreitet sind. Die können nur allmählich an Ort und Stelle entstanden sein. In dem reichlichen Schwefelwasserstoff sind die Bedingungen zu ihrer Entstehung genügend gegeben. Mit Luft in Berührung, die im porösen Erdreich nicht ausgeschlossen war, bildeten sich nach Umständen bald Schwefel und Wasser, bald Schwefelsäure und Wasser; letztere vorzugsweise da, wo Kalk vorhanden war, um sie zu sättigen. Schwefel muss ja allemal ausgeschieden werden, wo Luft mit jenem Gase in Wechselwirkung tritt; wenn man ihn bis jetzt nicht fand, so kommt es theils daher, dass er zu sehr vertheilt war, um wahrgenommen werden zu können, theils weil er übersehen wurde. Auf ähnliche Weise entstehen Schwefel und Gyps aus den Schwefelwasserstoffumarmen in der Nähe thätiger oder erloschener Vulkane.

LI.

Versuche über die Absorptionsfähigkeit der Knochenkohle für Zucker und Wasser.

Von

Ventzke.

Erster Versuch.

Ich verfertigte mir eine wässrige Rohrzucker-Lösung von ganz genau bestimmtem Zuckergehalt, und füllte damit zur Hälfte einen Filtrir-Cylinder mit Schrauben-Ventil an, wie die Besitzer meines Saccharimeters ihn kennen. In diese Zuckerlösung wurde nun so viel einer sehr feinkörnigen Knochenkohle geschüttet, dass alle Zwischenräume derselben durch jene Lösung ausgefüllt waren, folglich keine Flüssigkeit über der Kohle stand. Die Knochenkohle war ganz frisch geglüht, wurde noch glühend in ein luftdicht verschlossenes Gefäss gebracht und zur Abkühlung hingestellt, so dass jede Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft vermieden war. Der Cylinder mit der Mischung von Kohle und Zuckerlösung wurde nun bei gewöhnlicher Stubentemperatur etwa

zehn Stunden unberührt gelassen, dann wurde die Zuckerlösung an verschiedenen Stellen des Cylinders untersucht und überall das gleiche Resultat gefunden, nämlich: *dass die Lösung 3,9 p. C. an Zucker verloren hatte*, wenn man nämlich ihren ursprünglichen Gehalt mit 100 bezeichnet. Die Kohle musste also die Zuckerlösung nicht unverändert aufgenommen, sondern durch grössere Verwandtschaft zum Zucker sich vorzugsweise desselben bemächtigt haben. Dieser Versuch ist wohl der einfachste, welcher in der Beziehung gemacht werden kann, da man nur mit zwei Factoren: *Zucker und Wasser* auf der einen und Kohle *ohne Wasser* auf der andern Seite zu thun hat. Es musste sich also die grössere oder geringere Verwandtschaft der Kohle zum Wasser oder Zucker hier unzweideutig kundgeben oder nicht.

Zweiter Versuch.

Er wurde ganz wie der erste mit derselben Zuckerlösung und Kohlensorte gemacht, und nur dahin abgeändert, dass die ganz trockene Kohle innig mit 10 p. C. Wasser gemengt wurde. Letzteres wurde so vollständig von der Kohle aufgenommen und in ihren Poren condensirt, dass *dem äussern Ansehen nach* die Kohle eben so trocken erschien als vor der Hinzufügung des Wassers. Das Ergebniss des Versuchs war, dass die Zuckerlösung 14,8 p. C. ihres Zuckergehaltes verloren hatte. Hier stellten sich die Verhältnisse schon anders als im ersten Versuch. Die Kohle konnte noch eine bedeutende Menge der Zuckerlösung aufnehmen; sie that das nicht, sondern schied von dem Wasser aus, was sie bereits in ihren Poren condensirt enthielt, und nahm dafür vorzugsweise Zucker aus der sie umgebenden Lösung auf, während das von der Kohle ausgeschiedene Wasser jene verdünnte:

Thatsächlich musste also die Kohle bei Beendigung des Versuchs in ihren Poren eine condensirtere Zuckerlösung enthalten; als die in den Zwischenräumen es war. Hier zeigt sich also unzweifelhaft eine Art Contact-Wahlverwandtschaft, wenn man einen Namen dafür haben will, denn es wird das schon in der Kohle befindliche mit nicht geringer Kraft festgehaltene Wasser vom Zucker mehr oder minder ausgetrieben. Hierin unterscheidet sich also dieser Versuch vom ersten, wo die Kohle wasserfrei auftritt.

Es giebt aber Beobachtungen, welche Ansichten verschiedener Art durch ihre Eigenthümlichkeit hervorzurufen im Stande sind. Werden grössere Massen frisch gebrannter grobkörniger Knochenkohle mit etwa 5—7 p. C. Wasser benetzt, in Haufen hingeschüttet, so entsteht eine bedeutende Temperatur-Erhöhung innerhalb derselben, die unter Umständen bis zum Glühen und theilweisem Weissbrennen der Kohlen sich steigern kann. Beispiele ähnlicher Art sind schon früher beschrieben worden, und dürften kürzlich bei Berlin vorgekommene Feuersbrünste ihre Entstehung auf diese Weise gefunden haben. Diese Erscheinung mag sich nach den herrschenden Ansichten leicht erklären lassen. Ich führe sie hier nur an in Beziehung zu nachfolgendem, erfahrungsmässig Feststehendem.

Wenn man sehr feinkörnige, etwa 60 Körner per Milligramm enthaltende, jedoch von allem Pulverigen befreite, höchst wirksame Kohle in grossen Massen und in gegen Abkühlung möglichst geschützten Gefässen mit beinahe kochendem Wasser auswäscht, dann dem Wasser eine concentrirte Rohzuckerlösung von etwa 1,3 spec. Gewicht folgen lässt, so wird das Wasser mit Leichtigkeit von der Zuckerlösung verdrängt. Hat letztere nun ebenfalls eine hohe Temperatur, etwa 85 — 95 Grad, so entsteht, trotzdem dass die Kohle völlig von Wasser durchnässt war, eine Wechselwirkung eigenthümlicher Art zwischen Zuckerlösung und Kohle. Letztere muss nämlich die Eigenschaft haben, die Zuckerlösung bedeutend stärker zu condensiren als das Wasser, denn es erfolgt nun, ganz analog mit der oben erwähnten Einwirkung von Wasser auf *trockne* Kohle, eine so ansehnliche Temperatur-Erhöhung, dass sie sich, wenigstens in den Poren der Kohle, mindestens bis auf 210 Grad steigern muss, denn *der Zucker wird in Caramel*) verwandelt*, es entwickelt sich plötzlich, durch Ausscheidung von Bestandtheilen des Wassers aus dem Zucker, *Wasserdampf* in Masse nebst einigen andern gasförmigen Producten, und eine Explosion ist die nothwendige Folge davon. Diese extreme schnell eintretende Wirkung findet allerdings nur unter den oben angegebenen Verhältnissen und Bedingungen statt. Sind die Temperaturen des vorangehenden Wassers und der nachdrückenden Zuckerlösung etwas niedriger, so geschehen nur

*) Péligot in Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie Bd. XV, S. 111

theilweise Zersetzung des Zuckers in Caramel, welcher in der durch die Kohle filtrirenden Zuckerlösung leicht zu entdecken ist und sie mehr oder minder stark bräunt. Hält man die Wärmegrade noch niedriger, so erfolgt keine Zersetzung des Zuckers und nur eine bedeutende Erhöhung der Temperatur der abfließenden Zuckerlösung zeugt von der unumgänglichen Verdichtung letzterer in den Poren der Kohle.

Es steht die Thatsache fest, dass eine Zuckerlösung, je concentrirter, desto leichter, das Wasser völlig aus der Kohle verdrängt, während umgekehrt Wasser die Zuckerlösung weit schwieriger austreibt, obgleich gerade das Gegentheil stattfinden müsste, wenn rein mechanische Hindernisse zu überwinden wären, da im letzteren Falle ja die schwerere Flüssigkeit unten, die leichtere oben sich befindet. Auch diese Erfahrung spricht für eine grössere Verwandtschaft der Kohle zum Zucker.

LII.

Ueber gewisse isomere Umwandlungen der Fette.

Von

Patrick Duffy.

(*Quat. Journ. of the Chem. Soc. V, 197.*)

Bei der Unsicherheit über den Schmelzpunkt der Stearine hat der Verf. eine Arbeit unternommen, die bemerkenswerthe Resultate über den Einfluss der Wärme auf die Fette geliefert hat. Wir theilen dieselben mit Ausschluss der historischen und einiger anderer weniger wichtigen Notizen mit seinen eigenen Worten mit.

Es giebt drei Wege, auf denen die chemische Reinheit der Glycerinfette ermittelt zu werden pflegt: 1) dass fortgesetzte Krystallisationen keine Aenderung im Schmelzpunkt des Fettes hervorbringen; 2) dass der krystallisirte Theil und der in der Mutterlauge gelöst bleibende im Schmelzpunkt gar nicht oder

nur sehr wenig von einander abweichen; 3) dass die bei der Verseifung gebildete Säure ihren Schmelzpunkt nicht ändert.

Durch das erste jener Kennzeichen haben sich die Chemiker bisher bei der Reinigung der Fette leiten lassen, aber obgleich es zum Ziel führt, kann es doch, wenn es nicht sehr vorsichtig angewendet wird, Täuschungen veranlassen und hat diess in der That auch gethan.

Bei der Behandlung von Hammelfett mit Aether behufs der Darstellung von Stearin fand ich, dass zwischen zwei auf einanderfolgenden Krystallisationen nach der fünften das Thermometer kaum einen Unterschied im Schmelzpunkt angab, wenn aber die Producte der beiden Krystallisationen unter denselben Umständen geschmolzen wurden, machte sich ein Zeitunterschied im Beginn des Schmelzens bemerkbar, welcher immer grösser ist, je weiter von einander entfernt zwei Proben in der Anzahl ihrer Umkrystallisationen stehen. Wenn daher das Thermometer auch keinen Unterschied im Schmelzpunkt zweier auf einander folgenden Krystallisationen angiebt, so ist dasselbe doch ganz empfindlich für den Unterschied im Schmelzpunkt von Substanzen, von denen die eine zwei oder dreimal öfter als die andere krystallisirt worden ist.

Statt mich ganz auf dieses Merkmal zu verlassen, nahm ich das zweite als Führer an, welches theoretisch gesprochen darin besteht, so lange aus Aether zu krystallisiren, bis das in der Mutterlauge Gelöste mit dem Krystallisirten gleichen Schmelzpunkt hat. Ich sage theoretisch gesprochen, denn selbst nach 32 Krystallisationen differirte der Rückstand in der Mutterlauge nach Entfernung einer zweiten Parthie Krystalle im Schmelzpunkt von der ersten Parthie um 2° — 3° .

Ich glaubte, dass der Unterschied des Schmelzpunkts durch eine Zersetzung, die bei jedesmaliger Lösung der Substanz eintrete, veranlasst werde; diess bestätigte sich aber nicht.

Jede der erwähnten 32 Krystallisationen war mit ungefähr dem 50fachen Gewicht von der Substanz an Aether bewerkstelligt und die Mutterlauge abgegossen, wenn die Temperatur auf 16° gefallen war. Die Krystalle wurden zuerst mit warmem Aether gewaschen, dann stark mit den Händen zwischen Linnen gepresst; als aber die Substanz der Reinheit sich näherte, wurde

diess unterlassen und die Mutterlauge nur durch Abgiessen entfernt. Eine zweite und bisweilen eine dritte Portion Krystalle wurde aus der Mutterlauge erhalten und nach hinlänglicher Reinigung mit der ersten Partie vereinigt. In den ersten 5 oder 6 Krystallisationen betrug die Quantität Aether nur das 10—50fache vom Volum der Substanz, gegen das Ende aber bis zum 100-fachen. Auf diese Weise wurden aus 2 Kilogr. des rohen Fettes nicht mehr als 8 Grm. erhalten.

Nach 32 Krystallisationen zeigte die gewonnene Substanz einen Schmelzpunkt von 64° und lieferte eine Säure von $66^{\circ}5$ Schmelzpunkt. Sie besass keine für die Classe der Körper, zu denen Stearin gehört, verdächtigen Eigenschaften.

Die Methode zur Bestimmung des Schmelzpunkts war folgende: an dem umgebogenen Ende eines Platindrahts wurde ein Kügelchen der Substanz angeschmolzen und dieses in ein Gefäss mit vorher ausgekochtem Wasser gehangen. Die Temperatur des Wassers wurde in einem Sandbade über einer Gaslampe regulirt. Die vollkommene Berührung zwischen dem Kügelchen und dem Wasser vergewisserte die Gleichheit ihrer Temperatur. Die Temperatur, bei welcher zuerst ein schmaler Ring flüssigen Fettes rings um die Kugel sich zeigte, wurde als Schmelzpunkt genommen. Der Schmelzpunkt von Körpern, welche, wie Stearinsäure, nicht amorph, sondern krystallinisch erstarren, lässt sich am besten in dünnwandigen Capillargefässen beobachten, denn mit dem Wasser in unmittelbarer Berührung dringt letzteres in die Zwischenräume der Krystalle, bleibt in der geschmolzenen Masse suspendirt, giebt ihr ein opalisirendes Ansehen und erschwert die Erkennung des wahren Schmelzpunkts.

Während der Darstellung der Stearine auf die angegebene Weise hatte ich Gelegenheit, ihren Schmelzpunkt in verschiedenen Stadien ihrer Reinheit zu bestimmen. Da sie nicht, übereinstimmend mit den Gesetzen der latenten Wärme, stets bei derselben Temperatur erstarrte, wobei sie geschmolzen war, zeichnete ich die Erstarrungspunkte einer grossen Anzahl von Versuchen auf und fand, dass der Erstarrungspunkt in vielen Fällen $12^{\circ}2$ — $12^{\circ}8$, aber nie tiefer, in wenigen Fällen jedoch nur eben 2° unter dem Schmelzpunkt lag. Diese Beobachtungen hatte ich mit nicht ganz reiner Substanz gemacht, sie bestätigten sich aber auch an der reinen. Der tiefere Erstarrungspunkt war

nicht durch ein mechanisches Mittel, wie Umrühren, Bewegen u. dgl. zu erhöhen, er war überhaupt nicht unsicher und schwankend. Vielmehr zeigte sich stets, dass wenn die Temperatur 1° — 2° über den Schmelzpunkt erhöht war, die Erstarrung 1° — 2° unter dem Schmelzpunkt eintrat; war die Temperatur aber 4° über den Schmelzpunkt gesteigert, so konnte die Erstarrung nur erst 12° unter dem Schmelzpunkt beobachtet werden.

Erhitzte man die 12° unter dem Schmelzpunkt erstarrte Stearine wieder bis 1° über den Erstarrungspunkt, so wurde sie meist durchsichtig, als wenn sie schmolze, sie nahm aber, mochte die Temperatur dieselbe bleiben oder sich steigern, ihre völlige Undurchsichtigkeit wieder an. Da diese Erscheinung sich auch an dem in trocknen geschlossenen Röhren befindlichen Fett zeigte, so muss die Ursache dafür einzig in der Wirkung der Temperatur liegen.

In dem oben erwähnten Versuch, wo das Fett ununterbrochen von einer niedrigeren Temperatur bis über den Punkt, wobei die Veränderung sich zeigte, erhitzt war, schienen die Umstände dafür zu sprechen, dass die niedrigste Temperatur im Stande sei, die Veränderung hervorzubringen. Es stand daher zu vermuthen, dass wenn das Fett plötzlich einer wenige Grade höhern, aber noch unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur ausgesetzt würde, die Erscheinung sich noch deutlicher zeigen würde. Ein Kügelchen Stearine von 63° Schmelzpunkt, der reinsten die ich hatte, wurde in eine dünne an einer Seite capillar ausgezogenen Glasröhre gelegt, und diese mit dem das Kügelchen enthaltenden Ende in Wasser von 53° getaucht. Als nun am andern Ende des Rohres gesaugt wurde, zog sich das Fett durch den capillaren Theil in die Röhre, es war also flüssig geworden. Daraus folgt, dass das Fett wirklich bei der Temperatur schmolz, wobei es durchsichtig geworden und nachher bei derselben oder selbst bei höherer Temperatur wieder fest wurde*).

*) Seit ich meine Versuche beendet, habe ich bemerkt, dass Dr. Heintz (s. d. Journ. XLVIII, 382) beobachtete, dass Stearin aus Hammelfett von 62° — $62^{\circ}25$ Schmelzpunkt in Wasser von 51° — 52° durchsichtig und bei 58° wieder undurchsichtig wird. Er hat keine Erklärung gegeben, was dabei stattfindet, sondern nur bemerkt, dass die Stearine

Die Frage ist nun: ist die Stearine in jeder Beziehung nach wie vor dem Schmelzen dieselbe? d. h. hat sie dieselben Eigenschaften und die des Schmelzens bei dieser niedrigen Temperatur? Wenn sie nach dem Schmelzen und bei 53° erstarrend genommen und in Wasser von dieser Temperatur gelegt wird, schmilzt sie nicht, sie schmilzt also nur bei ihrem gewöhnlichen Schmelzpunkt von 63°. Sie ist also, indem sie schmilzt und bei 53° wieder erstarrte, in eine andere isomere Modification übergegangen. Der einzige Unterschied zwischen beiden Modificationen ist der, dass die eine unmittelbar unter ihrem Erstarrungspunkt, die andere nur 12° unter demselben schmilzt und dass die erstere mehr der Durchsichtigkeit sich nähert und mehr das Licht reflectirt als letztere.

Vor dem Schmelzen und Erstarren bei 53° hatte die Stearine die Eigenschaft, bei dieser und selbst bei niedrigeren Temperaturen zu schmelzen, bei so niedrigen, dass, wenn wir die Schlüsse bis zur Evidenz ziehen (*take the consequences as evidence*), wir annehmen müssen, der erste Schmelzpunkt falle nahezu mit dem Erstarrungspunkte zusammen, welchen sie besitzt, nachdem sie 4° über ihren bis jetzt bekannten Schmelzpunkt erhitzt ist. Was ich damit meine, die Schlüsse bis zur Evidenz zu ziehen, ist diess, dass der Eintritt des Schmelzpunkts von 53° von dem Uebergang in eine Modification begleitet ist, die erst bei 63° schmilzt; wenn wir nun finden, dass dieser Uebergang die Folge davon ist, dass wir sie hinlängliche Zeit bei 51° erwärmen, so muss man, obwohl die Erscheinung des Schmelzens sich nicht zeigt, doch annehmen, dass sie bei dieser Temperatur schmilzt. Der Grund, warum dem Uebergang bei der hinreichenden niedrigsten Temperatur nicht die Erscheinung des Schmelzens vorangeht, besteht darin, dass nächst dem Wasser Fett die grösste Wärmecapacität besitzt, also einer der schlechtesten Wärmeleiter im flüssigen Zustande ist. Wenn also in

nicht flüssig wird. Seine Gründe für diesen Schluss bestehen in der Thatsache, dass ein dünnes Blättchen Stearin seine Form nicht verändert, obwohl es in Wasser von 52° durchsichtig wird. Als ich diesen Versuch wiederholte, fand ich, dass, wenn immer Stearine vollkommen durchsichtig wird, sie die Form annimmt, welche von der geschmolzenen Masse irgend einer andern Substanz angenommen wird.

dem obigen Experiment die Oberfläche des Kugelchens durch die Wärme des Wassers geschmolzen ist, so ist die oberflächliche Schicht schon wieder in dem modificirten Zustande erstarrt, ehe die Wärme zur nächst innern Schicht durchdringen kann. Bei der niedrigsten Temperatur also, bei welcher die Veränderung eintreten kann, ist ein Theil stets in dem einen oder andern festen Zustande und nie ist das Ganze durchsichtig, sondern nur verschiedene Theile in nach einander folgenden Zeitpunkten.

Es ist leicht zu erkennen, dass des ersten Schmelzpunkts Temperatur von der des Erstarrungspunkts abhängt (dem Erstarrungspunkt, nachdem 4° über den zweiten Schmelzpunkt erhitzt ist). Da alle Temperaturen über dem Erstarrungspunkt und unter dem zweiten Schmelzpunkt die Modification von höherem Schmelzpunkt hervorbringen, so muss, wenn der Erstarrungspunkt höher war als er ist, der erste Schmelzpunkt höher gelegen haben oder er konnte überhaupt nicht existirt haben.

Was ist nun die Ursache, warum, wenn die Temperatur nicht 4° über den zweiten Schmelzpunkt gesteigert wurde, die Erstarrung eintrat, bevor die Temperatur $12^{\circ}2$ unter diesen Schmelzpunkt fiel? Diess hängt davon ab, dass jenes ein anderer Schmelzpunkt und die Substanz eine andere ihm entsprechende isomere Modification ist.

Steigerte man die Temperatur bloss 1° — 2° über den zweiten Schmelzpunkt, und liess sie dann 1° — 2° darunter fallen, so begann die Erstarrung und schritt nicht plötzlich, wie beim gewöhnlichen Erstarrungspunkt, sondern allmählich fort und wenn sie vollendet war, hatte das Fett ein ganz verschiedenes Ansehen von dem jeder der früheren Modificationen, es war mehr undurchsichtig und zerreiblich und schmolz erst bei $66^{\circ}5$ oder $3^{\circ}5$ über seinem sonst bekannten Schmelzpunkt.

Um diese verschiedenen Modificationen zu unterscheiden, will ich sie nach der Reihenfolge ihrer Schmelzpunkte als erste, zweite und dritte bezeichnen, die erste schmilzt bei 51° ; die zweite bei 63° , die dritte bei $66^{\circ}5$. Die letztere kann man auch die krystallinische nennen und es ist merkwürdig, dass die aus Aether erhaltenen Krystalle nur den dritten Schmelzpunkt besitzen, was so lange der Beobachtung entgangen ist.

Die zweite und dritte Modification sind darstellbar in der Temperatur zwischen dem ersten und zweiten Schmelzpunkt

und zwar, die zweite Modification in der niedrigeren, die dritte in der höheren Grenze dieses Zwischenraums. In diesem giebt es jedoch keinen besonderen Grenzpunkt, wo die Temperaturen für die Darstellung der beiden Modificationen sich scheiden. In dem angeführten Beispiel konnte die zweite Modification nur unter 56° , wenigstens innerhalb einer mässigen Zeit dargestellt werden; bei $56^{\circ}5$ schien ein Gemisch zu entstehen, während bei 57° und allen Temperaturen zwischen dieser und dem dritten Schmelzpunkt nur die dritte Modification sich bildete.

Daraus ergibt sich also, dass weder die zweite noch die dritte Modification aus einer Substanz erhalten werden kann, die bis zum dritten Schmelzpunkt erhitzt ist, denu die dabei erhaltene Flüssigkeit erstarrt erst, wenn die Temperatur unter den ersten Schmelzpunkt gesunken ist und befindet sich dann natürlich in der ersten Modification.

Fassen wir das Angeführte zusammen, so ergibt sich, dass die Stearine drei Schmelzpunkte hat, sie schmilzt und erstarrt beim ersten und zweiten, ist sie aber beim dritten geschmolzen, so erstarrt sie erst wieder, wenn die Temperatur unter alle drei gefallen ist, und dann kann man sie wieder beim ersten, zweiten und dritten Punkt zum Schmelzen bringen, der Erstarrungspunkt bleibt aber, wie vorher, unter allen drei. Diese Veränderungen können in der angegebenen Reihenfolge ohne den geringsten Verlust oder die geringste Zunahme an Gewicht bewerkstelligt werden.

In sehr unreinen Proben, deren Schmelzpunkt bei oder über 61° liegt, kann die dritte Modification nur durch UmkrySTALLISIREN aus Aether oder einem andern Lösungsmittel erhalten werden. Nähert sich die Stearine der Reinheit, so sinkt der Eintritt des zweiten Schmelzpunkts, so dass eine Substanz, deren erster Schmelzpunkt bei 52° und deren dritter bei $69^{\circ}7$ liegt, wenn sie ununterbrochen vom ersten bis zum dritten Schmelzpunkt erhitzt wird, nicht bei einer zwischenliegenden Temperatur flüssig wird, wenn sie aber bei oder nahe bei ihrem ersten Schmelzpunkt geschmolzen und bei derselben Temperatur zum Erstarren gebracht war und dann plötzlich zu einer Temperatur erwärmt wird, die nach einer ungefähren Beurtheilung ein wenig über dem zweiten Schmelzpunkt liegt, z. B. bei $65^{\circ}5$, so schmilzt sie.

Während der zweite Schmelzpunkt so verschwand, näherte sich die höchste Temperatur für die Erzeugung der zweiten Modification, statt sich gleichzeitig mit den Schmelzpunkten zu erheben, mehr und mehr dem ersten Schmelzpunkt und auf diese Weise zogen sich die Grenzen für die Darstellung der zweiten Modification enger zusammen und erweiterte sich dagegen die der dritten. In der Probe, deren erster und dritter Schmelzpunkt bei 52° und $69^{\circ}7$ lagen, war die für die Erzeugung der zweiten Modification erforderliche höchste Temperatur ungefähr 55° oder 3° über ihrem ersten Schmelzpunkt, während in der unreineren Substanz von 51° Schmelzpunkt der correspondirende Punkt 56° war oder 5° über dem ersten Schmelzpunkt.

Diese Thatsachen, zufolge denen der Schmelzpunkt, das spec. Gewicht und äussere Ansehen der zweiten Modification zwischen denen der beiden andern mitten inne liegen, leiten zu dem Schluss, dass, wenn Stearine ganz rein sei, die höchste Temperatur, bei welcher die zweite Modification darstellbar ist, mit dem ersten Schmelzpunkt zusammenfallen würde, dass es folglich keine zweite Modification giebt, also auch nur einen ersten und zweiten Schmelzpunkt, und dass, was ich die zweite Modification genannt habe, nur ein Gemisch der beiden andern sei, welches seine Entstehung der Unreinheit der Substanz verdankt. Aber selbst wenn wir dessen sicher wären, so bliebe immer noch schwer zu erklären, wie die Verunreinigungen dies bewirken konnten. Mir scheint das Folgende ein starker Grund für die Annahme, dass sie kein Gemisch sei. Angenommen, es sei ein Gemenge, so müssen darin die relativen Quantitäten der ersten und dritten Modification so vorhanden sein, dass wenn der Schmelzpunkt der ersten überschritten ist, ihr Lösungsvermögen für letztere hinreichend ist, das Ganze einige Grade unter dem dritten Schmelzpunkt zum Schmelzen zu bringen. Wäre diess wahr, so müssten wir durch Vermehrung der Proportionen des Lösungsmittels (der ersten Modific.) den Schmelzpunkt des Ganzen noch mehr herabzudrücken im Stande sein. Aber ein Versuch zeigte, dass man ein Kügelchen der Substanz, deren zweiter Schmelzpunkt 63° war, in die zweite Modification versetzt wurde, indem man es schmolz und etwas über dem ersten Schmelzpunkt erstarren liess, es bei derselben Temperatur, 63° , nur theilweis flüssig wurde, und nach dem Erstarrenlassen war

der grössere Theil davon wieder in die erste Modification zurückgegangen.

Dr. Hittorff's Mittheilungen über das Selen zeigen, dass diese Substanz auch zwei allotropische Zustände und zwei Schmelzpunkte besitzt und ein ähnliches Verhalten beim Erstarren. Wenn nun das Weichwerden des Selens unter dem ersten Schmelzpunkt auf einer ähnlichen Ursache beruht, so ist die stärkste Analogie zwischen ihm und der Stearine vorhanden.

Die Stearine aus Hammelfett zeigt in verschiedenen Stadien ihrer Reinheit folgende Schmelzpunkte:

Anzahl der Krystallisationen.	Erstarrungs- punkte.	Schmelzpunkte.		
		1.	2.	3.
5	49°	49°5	61°3	64°
17	50°5	51°	63°	66°5
32	51°7	52°	64°2(?)	69°7

Da die Zunahme des spec. Gew. im Allgemeinen mit dem Verlust an latenter Wärme zusammenhängt und die verschiedenen Modificationen der Stearine ohne Zweifel von den Unterschieden in der latenten Wärme abhängen, so war es von Wichtigkeit, ihre spec. Gew. so scharf als möglich zu bestimmen. Diess geschah auf folgende Art: eine Portion trockner Stearine ward in einem trocknen Fläschchen gewogen und dann mit Wasser übergossen bis 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die durch Schmelzen ausgetriebene Luft und unter der Luftpumpe der Rest entfernt, indem durch geeignete Vorrichtungen an die Stelle der ausgetretenen Luft Wasser von ungefähr 30° in das Fläschchen gelassen wurde. Dann erwärmte man das letztere mit seinem Inhalt bis zu der für die gewünschte Modification erforderlichen Temperatur, welche aber beträchtlich lange Zeit inne gehalten werden muss, weil sonst die langsame Abkühlung des Fetts zufolge seiner grossen specifischen Wärme und seinem schlechten Wärmeleitungsvermögen starke Irrthümer veranlasst.

Die folgende Tabelle giebt einen deutlichen Unterschied in der Dichtigkeit der verschiedenen Modificationen. Wo zwei Beobachtungen von derselben Substanz angeführt sind, da sind sie mit verschiedenen Mengen und in verschiedenen Fläschchen angestellt. Die Temperatur der Beobachtung bezieht sich auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit.

Specifische Gewichte.

Dritter Schmelzpunkt d. Substanz.	Temperatur b. Versuch.	Modificationen.			Flüssig.
		1.	2.	3.	
65°	15°	0,9872			
66°05	15°	0,9877			
69°07	15°	0,9867	1,0101	1,0178	
	15°	—	—	1,0179	
	51°05	0,9600	—	1,0090	
	65°05	—	—	0,9931	0,9245
	68°02	—	—	0,9746	

Die diesen Dichtigkeiten entsprechenden Volumina sind:

65°	15°	1,0129			
66°05	15°	1,0124			
69°07	15°	1,0134	0,9900	0,9825	
	15°	—		0,9824	
	51°05	1,0416		0,9910	
	65°05	—		1,0069	1,0816
	68°02	—		1,0260	

Hieraus folgt, daß die Dichtigkeit mit dem Zustande der Reinheit sich nicht merklich ändert, dass die dritte Modification dichter als die zweite, diese dichter als die erste und die flüssige weniger dicht, als jene der andern ist; dass die erste und dritte, obwohl fest, doch sich mit Zunahme der Temperatur viel schneller ausdehnen als Wasser, eine Eigenschaft, die zwar an den flüssigen Fetten längst bekannt, aber so viel ich weiss von einem festen Fett noch nicht bestimmt ist; dass zwischen 15° und 51°05 die erste Modification sich mehr als die dritte ausdehnt, wovon wahrscheinlich die Annäherung an den Schmelzpunkt die Ursache ist.

Keine der Modificationen leitet die Elektrizität. Schaltet man eine geringe Menge derselben in den Schliessungsdraht eines sehr kräftigen inducirten Stroms, so wird das Galvanometer nicht merklich abgelenkt.

Das Bemerkenswerthe ist, dass die Eigenschaften der Modificationen nicht nur der Stearine vom Hammelfett, sondern auch einigen andern Fetten eigenthümlich sind.

Ausser Chevreul scheint Artzbäcker der einzige Chemiker zu sein, der Stearin aus Rinderfett zu bereiten versucht

hat. Die von ihm erhaltene Stearine schmolz bei 60^o. Als ich mit 2 Kilogr. arbeitete, erhielt ich nach achtzehn Krystallisationen ein Gramm Substanz von einem Schmelzpunkt = 63^o. Obwohl der Rückstand in der Mutterlauge nach Entfernung einer zweiten Partie Krystalle einen um 2^o8 niedrigeren Schmelzpunkt hatte, wäre es doch bei der geringen Menge unnütz gewesen, die Reinigung weiter fortzusetzen. Die Substanz besass alle Eigenschaften der Hammelstearine von demselben Reinheitsgrade, so dass 63^o nur ihr zweiter Schmelzpunkt war.

Ferner habe ich einen Körper untersucht, der wahrscheinlich ein vegetabilisches Fett ist, von dessen Abstammung ich aber wenig weiss. Im rohen Zustande ist er blassgelb, käseähnlich und einigermaassen buntscheckig, weil einige Theile davon krystallinisch, andere wachsähnlich sind; er hat einen etwas unangenehmen Geruch. Bei der Verseifung bietet er eine schmutzig weisse Seife, welche eine braune Lösung und bei Zersetzung durch starke Säuren eine Fettsäure von tief brauner Farbe giebt. Nach einer Krystallisation dieser Substanz aus Alkohol und fünf aus Aether erhielt ich ein Glycerinfett, welches einen nur um 1^o2 höhern Schmelzpunkt hatte, als der Rückstand in der Mutterlauge, so dass es nicht schwer zu reinigen war. Seine Eigenschaften glichen denen der Stearine, aber es schmilzt, wie die reine Stearine, nicht bei einer zwischenliegenden Temperatur, wenn es von seinem ersten Schmelzpunkt, 45^o6, bis zu seinem zweiten, 64^o5, ununterbrochen erhitzt wird, sondern bei 62^o geht es aus dem wachsähnlichen ganz in den krystallinischen Zustand über. Diese Erscheinung und ähnliche Versuche führen mich zu der Vermuthung, dass auch dieses Fett einen zweiten Schmelzpunkt von 62^o hat, obwohl er, wie bei der Stearine, maskirt ist. Nach dem Schmelzen bei seinem dritten Schmelzpunkt erstarrt es in kürzerer Zeit als Stearine über ihrem ersten Schmelzpunkt; will man es daher in die erste Modification umwandeln, so muss es etwas schnell, längstens in weniger als 1 Stunde abgekühlt werden; aber bei welcher Temperatur es auch fest wird, es hat dieselben Eigenschaften, als wäre es bei dieser Temperatur sowohl geschmolzen als erstarrt. Das ist überhaupt der Fall; die Eigenschaften des festen Fettes sind durch die Temperatur seiner Entstehung bestimmt, nicht durch die, bei welcher die vorhergehende Flüssigkeit sich bildete.

Die entsprechenden Modificationen dieser Substanz, die Hammel- und Rinderstearine haben unter dem Mikroskop dasselbe Ansehen. Die erste Modification stellt strahlige Warzen dar wie Hämatit, welche sich plötzlich bilden, wenn die Temperatur bis zum Erstarrungspunkt gefallen ist; die zweite Modification sieht blättrig aus wie von beginnender Krystallisation; die dritte ist völlig krystallinisch und bei gehöriger Umsicht kann man namentlich aus dem Pflanzenfett die Krystalle auf trockenem Wege in bestimmter Form erhalten. Soviel man ohne Messung beurtheilen kann, scheinen die Krystalle der drei Modificationen isomorph zu sein.

Palmitin und Palmöl, zwölf oder dreizehn Male aus Aether krystallisirt, Margarin aus Butter und aus Menschenfett, wenigstens der festere Theil dieser Substanz nach zwei Krystallisationen aus Alkohol und einer aus Aether, zeigten ähnliche Erscheinungen in Bezug auf verschiedene Modificationen und Schmelzpunkte.

Andererseits haben weder Elaidin, Cocin, noch andere Substanzen der nachfolgenden Tabelle, die Eigenschaft, in einer andern als einer Modification zu bestehen.

Wenn man in der Zusammensetzung der mit jenen Eigenschaften begabten Substanzen ein Unterscheidungsmerkmal von andern ähnlichen zu finden versucht, so bietet sich dieses dar, das erstere, wie Stearin, Palmitin, Margarin, unbestrittene Glycerinfette sind, welche gewissen Gliedern der Säurereihe von der Formel $(CH)_2^nO_4$ entsprechen, während unter den andern mit Ausnahme des Cocins sich keine Substanz von solcher Zusammensetzung findet. In Bezug auf das Cocin bemerke ich, dass, obwohl St. Evre's Analyse der Cocinsäure mit der Formel $C_{22}H_{22}O_4$ übereinstimmt, doch er sowohl als Bromeis eine Eigenschaft, Krystallisation und Undurchsichtigkeit beim Erkalten, ihr absprechen, welche, so viel wir wissen, jedem andern Gliede der Säurereihe von der angegebenen Formel zukommt.

In der folgenden Tabelle sind statt der Formeln der Fette selbst die für die Säuren derselben aufgezeichnet, weil zur Zeit noch bedeutende Zweifel über die der Fette obwalten. Soast stehen die Formeln der andern Substanzen da wie sie wirklich diesen zukommen. •

	Formeln.	Erstar- rungspunkte.			Schmelzpunkte.		
		1.	2.	3.	1.	2.	3.
Stearin aus Hammelfett	$C_{34}H_{34}O_4$	51°7	52°0	64°2(?)	69°7		
„ „ Rindertalg	$C_{34}H_{34}O_4$	50°5	51°0	63°0	67°0		
Substanz a. Pflanzenfett	—	45°0	45°6	62°0	64°5		
Palmitin aus Palmöl	$C_{32}H_{32}O_4$	45°5	46°0	61°7	62°8		
Margarin aus Butter	$C_{34}H_{34}O_4$	40°0	40°5	51°0	52°6		
(?) Menschenfett	—	43°5	44°2	54°5	56°0		

Cocin	$C_{22}H_{22}O_4$	29°3	33°5			
Elaidin*)	$C_{36}H_{34}O_4$	{ 23°7	{ 38°0			
		{ 28°0				
Stearinsäure	$C_{34}H_{34}O_4$	65°8	68°0			
Palmitinsäure	$C_{32}H_{32}O_4$	59°0	61°0			
Margarinsäure a. Butter	$C_{34}H_{34}O_4$	50°5	52°3			
Stearinsäureäther	$C_{38}H_{38}O_4$	33°0	33°7			
Cerotinsäureäther	$C_{58}H_{58}O_4$	60°6	60°3			
Cerotin (Alkohol)	$C_{54}H_{56}O_2$	81°0	81°0			
Ceroten	$C_{54}H_{54}$	57°0	57°8			
Chinesisches Wachs	$C_{108}H_{108}O_4$	80°5	81°0			
Paraffin	$(CH)_2^n$	43°5	43°5			

LXIII.

Ueber neue Verbindungen des Telluräthyls.

Von dem Hofr. Wöhler wurde der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen am 12. October eine Abhandlung über *neue Verbindungen des Telluräthyls* vorgelegt, aus der hier ein kurzer Auszug*) folgt:

Die Eigenschaft des Telluräthyls, C_4H_5Te , sich wie ein organisches Radical, wie ein Metall, zu verhalten**), führte auf die Idee, mit demselben ein Telluräthylamid hervorzubringen. Diese Idee hat sich bei den darüber angestellten Versuchen nicht be-

*) A. d. Nachrichten von der G. A. Universität und d. Königl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen,

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIX, S. 223.

stätigt; diese führten aber zur Auffindung der folgenden Verbindungen, die als fernere Beweise für jene Eigenschaft zu betrachten sind. Der Verfasser hebt dabei hervor, wie jetzt alle Aussicht zu einer vielseitigeren Verfolgung dieser merkwürdigen Verhältnisse vorhanden sei, indem Hr. A. Löwe in Wien, dem er auch das Material zu dieser Arbeit verdankte, ein vortheilhaftes Verfahren ausgemittelt habe, wodurch das bis jetzt so seltene Tellur bei der technischen Verarbeitung der siebenbürgischen Golderze als Nebenproduct gewonnen und pfundweise in den Handel gegeben werden könne.

1) *Telluräthyl - Oxychlorür*, $C_4H_5TeO + C_4H_5TeCl$. Dieser Körper entsteht, wenn man Telluräthylchlorür in kaustischem Ammoniak oder Kali auflöst und zur Krystallisation verdunstet. Am besten ist es Ammoniak anzuwenden, da ein Ueberschuss auf das Produkt nicht zersetzend wirkt. Das Salz krystallisirt sehr leicht in dem Maasse wie das überschüssige Ammoniak verdunstet. In der Mutterlauge bleibt Chlorammonium oder Chlorkalium.

Es bildet sehr glänzende farblose 6seitige Prismen. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Telluräthyl und Zurücklassung von metallischem Tellur. Aus heissem Alkohol ist es besonders schön krystallisirt zu erhalten.

Chlorwasserstoffsäure fällt aus seiner Lösung farbloses, ölförmiges Chlortelluräthyl. In der Flüssigkeit bleibt nur überschüssige Säure und eine kleine Menge des letzteren aufgelöst.

Schwefelsäure fällt aus seiner Lösung ebenfalls Chlortelluräthyl, aber in der davon abgegossenen Flüssigkeit bleibt schwefelsaures Telluräthyloxyd aufgelöst, und Salzsäure fällt dann daraus Chlortelluräthyl.

Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung ein schweres, dunkelgelbes, klares Oel, ein Gemenge von Chlortelluräthyl und Telluräthyl.

Aus diesem Verhalten und seiner Entstehungsweise konnte die Zusammensetzung dieses Körpers vorausgesehen werden. Sie wurde durch die Analyse bestätigt. Diese gab:

		Nach $C_8H_{10}Te_2ClO$.
Kohlenstoff	19,94	20,89
Wasserstoff	4,96	4,35
Tellur	56,22	55,87
Chlor	15,49	15,43
Sauerstoff	3,39	3,43

Er entsteht also dadurch, dass von 2 Atomen Telluräthylchlorür durch das Alkali die Hälfte des Chlors weggenommen und gegen Sauerstoff ausgewechselt wird.

2) *Telluräthylbromür*, C_4H_5TeBr . Es entsteht, wenn man die Lösung der obigen Chlorverbindung oder die des salpetersauren Telluräthyloxyds mit Bromwasserstoffsäure vermischt. Es scheidet sich in Gestalt eines blässgelben; geruchlosen, schweren Oels ab.

3) *Telluräthyl-Oxybromür*, $C_4H_5TeO + C_4H_5TeBr$. Man erhält es durch Auflösen des Telluräthylbromürs in Ammoniak. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen Prismen von der Form der entsprechenden Chlorverbindung, der es sich völlig analog verhält.

4) *Telluräthyljodür*, C_4H_5TeJ . Es wird gebildet, wenn man die Lösung des salpetersauren Telluräthyloxyds oder die der Oxychlorür- oder Oxybromür-Verbindung mit Jodwasserstoffsäure vermischt. Auch entsteht es augenblicklich, wenn man das freie Telluräthylchlorür mit dieser Säure übergiesst, was erklärt, warum bei der Zersetzung des Oxychlorürs nicht eine Verbindung von Telluräthylchlorür mit Telluräthyljodür, sondern letzteres allein entsteht. Es scheidet sich in Gestalt eines sehr schön orangegelben Niederschlags ab.

Nach dem Auswaschen und Trocknen ist es ein orangegelbes Pulver. In Wasser erhitzt, schmilzt es bei 50° zu einem schweren, gelbrothen Liquidum. Nach dem Erstarren bildet es eine rothgelbe, undurchsichtige, sehr grossblättrig krystallinische, leicht spaltbare Masse. In heissem Alkohol ist es mit gelbrother Farbe löslich. Beim Erkalten krystallisirt es in langen, dünnen, orangegelben Prismen. In Wasser ist es nur in kleiner Menge löslich. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich, giebt ein rothgelbes Oel, ein schwarzes Sublimat und hinterlässt metallisches Tellur.

Wendet man bei seiner Bereitung eine braungewordene Jodwasserstoffsäure an, so entsteht ein fast blutrother Niederschlag, der ohne Zweifel eine höhere Jodverbindung eingemengt enthält.

5) *Telluräthyl-Oxyjodür*, $C_4H_5TeO + C_4H_5TeJ$. Man erhält es durch Auflösen des Telluräthyljodürs in Ammoniak und freiwillige Verdunstung. Es krystallisirt in dem Maasse, wie das überschüssige Ammoniak verdunstet, weil es in diesem sehr leicht, in Wasser nur wenig löslich ist. Es bildet blassgelbe, durchsichtige Prismen, isomorph mit der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung. An der Luft wird es oberflächlich orange-gelb. Aus seiner Lösung in Wasser fällt Salzsäure ein rothgelbes, schweres Liquidum, ein Gemenge von Chlor- und Jod-Telluräthyl. Schwefelsäure fällt aus der Lösung des Salzes orange-gelbes Telluräthyljodür. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird dann durch Salzsäure farbloses Telluräthylchlorür ausgeschieden. Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung ein sehr leicht schmelzbares, beim Erkalten halb erstarrendes Gemenge von Telluräthyljodür und Telluräthyl.

Die Analysen dieser Verbindungen wurden für überflüssig erachtet, ihre Zusammensetzung geht mit Sicherheit aus ihrem Verhalten und ihrer Entstehungsweise hervor.

Mit *Cyan* konnte keine Verbindung hervorgebracht werden.

6) *Flusssäure* fällt aus der Lösung des Oxychlorürs Telluräthylchlorür, und in der Lösung bleibt eine lösliche, beim Abdampfen krystallinisch darstellbare Fluorverbindung zurück, dieselbe, die man aus freiem Telluräthylxyd und Flusssäure erhält, — ein Verhalten, worin das Fluor ebenfalls auffallend von den andern Salzbildern abweicht.

7) *Schwefelsaures Telluräthylxyd*, $C_4H_5TeOH + C_4H_5TeO\ddot{S}$. Diese Verbindung wurde dadurch erhalten, dass in eine Lösung des krystallisirten Telluräthyl-Oxychlorürs so lange eine heiss gesättigte Lösung von neutralem schwefelsauren Silberoxyd getropft wurde, als noch Chlorsilber niederfiel. Das neue Salz krystallisirt in Gruppen von kleinen, kurzen, farblosen Prismen. In Wasser ist es leicht löslich. Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung einen gelben, übelriechenden, ölförmigen Körper. Chlorbarium fällt daraus schwefelsauren Baryt und regenerirt das Oxy-

chlorür. Der gefundene Schwefelsäuregehalt war 15,10 p. C., der nach der obigen Formel berechnete ist 15,91.

8) *Oxalsaures Telluräthyl oxyd*, $C_4H_5TeO\dot{H} + C_4H_5TeO\ddot{E}$. Es wurde erhalten durch Digestion einer heissgesättigten Lösung des Oxychlorürs mit überschüssigem oxalsauren Silberoxyd. Das Salz krystallisirt in kleinen Gruppen von kurzen, farblosen Prismen. Es ist in Wasser schwerlöslich. Beim Erhitzen schmilzt es, kocht, entwickelt viel Telluräthyl und ein krystallinisches Sublimat und hinterlässt metallisches Tellur. Der gefundene Gehalt an Oxalsäure war 14,86 p. C., der an Tellur 51,31. Die berechneten Zahlen sind 14,56 und 51,87.

Hiernach würden also diese beiden Salze, die übrigens sauer reagiren, als Doppelsalze zu betrachten sein, bestehend aus dem neutralen schwefelsauren oder oxalsauren Salz, verbunden mit dem Hydrat des Telluräthyl oxyds.

Ob die darin enthaltene Base identisch ist mit der, welche bei den auf Veranlassung des Verfass. von Mallet angestellten Versuchen durch unmittelbare Oxydation des Telluräthyls mit Salpetersäure oder durch Zersetzung des Telluräthylchlorürs mit Silberoxyd erhalten wurde, oder ob sie davon verschieden ist und ein doppelt so hohes Atomgewicht hat, dem gemäss also die Zusammensetzung jener Salze durch $C_8H_{10}Te_2O_2 + \dot{H}\ddot{S}$ ausgedrückt werden müsste, lässt der Verfasser vorläufig dahingestellt sein.

9) *Telluräthyl oxyd*. Was die Isolirung der Base selbst betrifft, so scheint sie nicht ohne partielle Zersetzung möglich zu sein. Sie wurde auf zweierlei Weise versucht, nämlich durch Zersetzung des Oxychlorürs mit frisch gefälltem Silberoxyd, und dann durch Zersetzung des schwefelsauren Telluräthyl oxyds mit Barythydrat. Auf beiden Wegen wurde eine von Baryt und Silberoxyd freie, alkalisch reagirende Lösung von Telluräthyl oxydhydrat erhalten, die aber beim Abdampfen im Wasserbade fortwährend nach Telluräthyl roch und zuletzt eine nicht festwerdende, terpenhindicke Masse hinterliess, in der bei dieser Concentration plötzlich eine schäumende Gasentwicklung eintrat, wie wenn sich kohlen-saures Salz gebildet gehabt und unter diesen Umständen wieder zersetzt hätte. Auch entwickelte anfangs die Masse mit Säuren Kohlensäuregas, nach einiger Zeit aber nicht mehr. Sie

löste sich nicht wieder klar in Wasser auf. Sie entwickelte aus Salmiak Ammoniak. Salzsäure fällt aus ihrer Lösung ölförmiges Telluräthylchlorür. In sehr concentrirter Kalilauge scheint das Telluräthyl oxyd unlöslich zu sein; denn erwärmt man das krystallisirte Oxychlorür damit, so scheiden sich farblose, nach Telluräthyl riechende, ölförmige Tropfen ab, die sich bei Zumischung von Wasser wieder auflösen.

Der Verf. schliesst mit der Bemerkung, es sei vor auszusehen, dass sich alle diese Verhältnisse mit dem Methyl und den andern Alkohol-Radicalen wiederholen werden, und beschreibt, in Betracht der vielversprechenden Fruchtbarkeit dieses Gegenstandes, für diejenigen, die ihn verfolgen wollen, ausführlich die Bereitungsweise des Tellurkaliums, des Telluräthyls und Chlortelluräthyls, in Betreff deren aber hier auf die Abhandlung verwiesen werden muss.

LIV.

Ueber Albumin und Casëin.

Von

N. Lieberkühn.

(*Pogg. Annal.* 36, 117. 298.)

Der Verf. hat bei der Untersuchung der Verbindungen des Eiweisses mit Oxyden und der Darstellung des reinen Albumins folgende Resultate erhalten:

1. Die Darstellung des reinen, zur Atomgewichtsbestimmung tauglichen Albumins geschieht auf folgende Weise: mit gleichen Theilen Wasser verdünntes filtrirtes und bis zur ursprünglichen Consistenz bei $+40^{\circ}$ wieder eingedampftes Eiweiss wird mit concentrirter Kalilauge versetzt, wobei die ganze Flüssigkeit zu einer durchscheinenden gelblichen sehr elastischen Masse erstarrt. Diese, in bohngrosse Stücke zerschnitten, wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, als das Waschwasser noch alkalisch reagirt, und dabei der Luftzutritt so viel als möglich abgehalten. Dann löst man dieselbe sogleich in kochendem Wasser oder Alkohol und fällt die Lösung durch Essigsäure oder Phosphorsäure. Die ausgewaschenen Niederschläge unterscheiden

sich im Ansehen nicht von coagulirtem Eiweiss und hinterlassen beim Verbrennen keinen wahrnehmbaren Rückstand. Sie sind als reines Albumin zu betrachten und bestehen bei $+130^{\circ}$ getrocknet in 100 Th. aus

	Gefunden.		Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	53,51	53,15	53,59	72
Wasserstoff	7,03	7,13	6,95	56
Stickstoff	15,61	15,88	15,65	9
Sauerstoff	22,02	23,84	21,83	22
Schwefel	1,83			

Phosphorgehalt konnte in dieser Substanz nicht entdeckt werden.

2. Die Verbindung des Albumins mit Oxyden erhält man durch Fällung der oben beschriebenen Lösung, welche ein neutrales Kalialbuminat ist, mittelst verschiedener Salze. Dabei geht die Säure der letzteren nicht mit in die Verbindung ein.

a. Das *Kalialbuminat* kann, wie dies schon Lehmann und Scherer angegeben haben, als lösliche oder unlösliche Verbindung erhalten werden. Die unlösliche Modification erhielt Lehmann am leichtesten, wenn er die durch Kali erstarrte Eiweisslösung einige Male mit Wasser auszog, dann gleich in Alkohol kochte, filtrirte und mit Aether fällte. Der Niederschlag, der noch überschüssiges Alkali enthielt, wurde an der Luft getrocknet, fein pulverisirt und auf dem Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagirte. Er kann in Wasser gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, und besteht aus:

		Berechnet.	Atome.
C	50,21	50,63	72
H	6,65	6,56	56
N	37,70	14,79	9
O		37,29	22
S		1,87	1
K	5,44	5,52	1

b. Das *Kupferoxydalbuminat* erhält man durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd zum Kalialbuminat als eine grüne spröde Masse, die in Wasser und Alkohol unlöslich ist, durch Erwärmen mit Säuren entfärbt, aber nicht gelöst wird. Sie besteht, bei $+130^{\circ}$ getrocknet, aus

		Berechnet.	Atome.
C	50,86	51,07	72
H	6,83	6,62	56
N	37,71	14,92	9
O		20,81	37,62
S		1,89	1
Cu	4,60	4,69	1

c. Das *Zinkoxydalbuminat*, auf ähnliche Weise erhalten, ist ein gelbliches, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches aus

		Berechnet.	Atome.
C	50,37	51,02	72
H	6,62	6,61	56
N	38,35	14,90	9
O		20,79	22
S		1,89	1
Zn	4,66	4,79	1 (Atomgew. des Zn = 506,59)

besteht.

d. Das *Silberoxydalbuminat*, durch Fällung mittelst salpetersauren Silberoxyds dargestellt, ist ein flockig weisser Niederschlag, der am Licht sich bald schwärzt. Er besteht, bei 130° getrocknet, aus

		Berechnet.	Atome.
C	49,41	49,73	144
H	6,66	6,51	113
N	37,38	14,53	18
O		20,72	37,09
S		1,84	2
Ag	6,55	6,67	1

entsprechend der Formel $\text{AgC}_{72}\text{H}_{56}\text{N}_9\text{O}_{22}\text{S} + \text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{N}_9\text{O}_{22}\text{S} + \text{H}$.

e. Das *Barytalbuminat*, welches nur aus der alkoholischen Lösung erhalten werden kann, sieht wie coagulirtes Eiweiss aus. Es ist der Silberoxydverbindung analog zusammengesetzt.

Die Verbindungen mit Bleioxyd, welche durch Fällungen mittelst basisch essigsäuren und salpetersauren Bleioxyds erhalten wurden, sind keine einfachen Verbindungen, sondern Gemenge.

Das oben erwähnte Kalialbuminat hat in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem löslichen Casein, und es fehlt

für die Annahme der Identität beider Körper nur die Analyse eines reinen Caseins, namentlich rücksichtlich des Schwefelgehalts. Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen mit Milch an gestellt und ist zu dem Resultat gelangt, dass in derselben ausser dem Caseinalkali, welches mit dem Kalialbuminate übereinstimmende Eigenschaften hat, noch eine stickstoffhaltige Substanz vorhanden ist, die beim Erhitzen gerinnt und eine andere, die durch Filtration von Säuren trennbar ist; dass kein freies Albumin vorhanden ist, wie Scheve behauptet, dass endlich die Modificationen des unlöslichen Caseins, auf ähnliche Weise wie seine Kalialbuminate, durch Zersetzung des Caseinalkalis entstehen. Aehnlich verhält es sich mit dem Natronalbuminat des Bluts und dem Globulinnatron der Krystalllinse.

LV.

Untersuchungen über das Blut.

Von

Lecanu.

(Auszug vom Verf.)

(Compt. rend. XXXV, 11.)

Der Gegenstand der im Folgenden mitgetheilten Versuche war die Bestimmung der Entstehung des Fibrins, die Auffindung eines Mittels zur Trennung der in der serösen Flüssigkeit des lebenden Blutes suspendirten Kügelchen, die Analyse der Blutkügelchen im Zustande der Reinheit. Die erlangten wichtigsten Resultate sind folgende:

1. Wenn man das auslaufende Venenblut eines Menschen, Rindes oder Schafes unmittelbar in einer bei 12° gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron aufgefangen hat, filtrirt man durch Papier die Mischung, in welcher sich die Kügelchen unversehrt erhalten. Das Filter hält diese Kügelchen zurück, während eine salzig-seröse leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit filtrirt, die so lange klar bleibt, als sie nicht fault.

Verdünnt man sie aber mit 7 bis 8 ihres Volumens Wasser, so verwandelt sie sich bald in eine gallertartige, dem Galée der

Früchte vollkommen ähnliche Masse, welche, auf ein Leinentuch gebracht, eine albuminhaltige Flüssigkeit abscheidet, und endlich nach dem Pressen auf dem Seihtuche farbloses, durchsichtiges, wenig perlmutterglänzendes Fibrin, der Hausenblase ähnlich, zurücklässt.

Die mit salzhaltigem Wasser gewaschenen Kügelchen geben dagegen nichts derartiges. Aus diesem zu jeder Zeit und an jedem Orte mit Blutmassen, welche noch Gelée zu bilden vermögen, leicht zu wiederholenden Versuche, wobei eine einzige Operation mehrere Grammen Fibrin liefert, glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können.

Das Fibrin des freiwillig geronnenen oder geschlagenen Blutes und die ähnlichen Produkte, die Entzündungshaut, die falschen Membranen der häutigen Bräune etc. entstehen ausschliesslich aus dem flüssigen Theile des in Circulation befindlichen Blutes.

Die Kügelchen des freiwillig geronnenen oder geschlagenen Blutes repräsentiren, ohne Abweichung in der Zusammensetzung, die rothen Körperchen des lebenden Blutes der Thiere höherer Classen; seinerseits bildet das Serum beider, mit Fibrin, den flüssigen Theil.

Das Auftreten der Entzündungshaut unter gewissen pathologischen Bedingungen kann mit der Gegenwart eines normalen Verhältnisses von Fibrin im Blute zusammentreffen, wenn sich nur die Menge des Wassers in einem gewissen Verhältnisse vermehrt hat. —

2. Bei fortgesetztem und angemessenem Auswaschen mit schwefelsaures Natron enthaltendem Wasser werden die Blutkügelchen von der serösen Flüssigkeit getrennt, welche sie während des Lebens suspendirt hielt und sie später durchdrang, bis zu dem Grade, dass die Waschwässer nicht allein aufhören, bei der Siedehitze sich zu trüben und durch Salpetersäure, Quecksilberchlorid, Gerbsäure gefällt zu werden, sondern auch nach dem Verdampfen einen Rückstand hinterlassen, welcher sich beim Glühen nicht schwärzt.

Lässt man hierauf reines Wasser einwirken, so werden diese Kügelchen, welche von der Salzlösung nicht angegriffen wurden, fast augenblicklich zerstört, das Wasser geht roth durchs Filter, Blut, Hämatin, albuminartige und andere Stoffe enthaltend. Dar-

aus scheint mir nun in Bezug auf diese Kügelchen der Beweis für die Existenz von Hüllen hervorzugehen, welche für schwefelsaures Natron haltiges Wasser und folglich auch für den flüssigen Theil des lebenden Blutes undurchdringlich, ausserdem unfähig sind, unter dem Einflusse dieser beiden Flüssigkeiten zu zerreißen, wie sie es in reinem Wasser thun.

3. Die reinen Kügelchen enthalten:

Extractivstoffe, Fette, Salze, Albumin, welche sich von denen des Serums nicht unterscheiden, — Globulin, ein dem Albumin ähnlicher Körper, welchen seine Löslichkeit in siedendem Alkohol von 20 p. C., die Eigenthümlichkeit mit kaltem Wasser eine Lösung zu geben, welche basisch essigsäures Blei nicht trübt, von dem gewöhnlichen Albumin unterscheidet und den man weder im Serum noch im Eiweiss wiederfindet, — eine fibrinartige Materie, von dem Fibrin unterschieden; ihre blasige, oder vielmehr kleine häutige Säcke bildende Structur, ihr perlmutterglänzendes Ansehen, an das der Blutkügelchen erinnernd, wenn sie sich im Sonnenlichte in salzigem Wasser bewegt, ihr Widerstand, welchen sie der auflösenden Einwirkung kaustischer Alkalien entgegengesetzt, führen zu der Vermuthung, dass sie die wahre Substanz der Hüllen sei; — Hämatin, oder den eigenthümlichen eisenhaltigen Farbstoff; es bildet etwas mehr als $\frac{1}{50}$ vom Gewicht der trocknen Kügelchen; — Wasser. Die Gegenwart von Wasser, bis jetzt nur angenommen, kann experimentell nachgewiesen werden.

Wenn Wasser, mit schwefelsaurem Natron gesättigt, ihnen die seröse Substanz, mit welcher sie getränkt sind, ohne davon durchdrungen zu sein, entzieht, ohne etwas von ihrer eignen Substanz aufzunehmen, so sieht man, dass die Kügelchen, wenn sie wirklich gebundenes Wasser enthalten, beim Trocknen eine grössere Menge Wasser verlieren müssen, als die aus dem salzhaltigen Wasser herrührende, die sie nach dem Auswaschen benetzt, und welche man kennen lernt aus dem Gewicht des im getrockneten Rückstande zurückgebliebenen schwefelsauren Natrons, das durch Wasser ausgezogen werden kann.

Die Kügelchen des Rindsblutes enthielten im Mittel ein Drittel ihres Gewichts Wasser.

Das Wasser, Albumin, die Extractivstoffe, Fette und Salze, welche man darin findet, müssen im Innern der Kügelchen ein

wirkliches Serum bilden, das vielleicht ihr Hämatin und Globulin flüssig macht, so dass man sich die Kügelchen vorstellen könnte als kleine Blasen, deren Wände, ausser den eigenthümlichen Stoffen, auch einen Theil derer enthalten, welche auch das innere Serum enthält.

Indem durch dieses Resultat die Vermuthungen von Dumas und Prevost bestätigt werden, nach welchen das Wasser im Blute ganz als Serum existirt, hebt es zugleich den wichtigen Einwurf auf, den ihr Verfahren der Analyse veranlasste. Bei der unbestreitbaren Leichtigkeit der Ausführung, welche die meisten Chemiker zu seiner Anwendung veranlasste, gewährt dies Verfahren eine grosse Genauigkeit.

Man darf niemals vergessen, dass der Unterschied zwischen dem Gewicht des trocknen Blutkuchens und der Summe der festen Stoffe des Serums das Gewicht der eigenthümlichen Materien der Blutkügelchen (Hämatin, Globulin) repräsentirt und nicht das der Kügelchen selbst.

LVI.

Ueber einige der krystallinischen Verbindungen des Opiums.

Von

Thom. Anderson.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. V, 257.*)

Um einige der Basen des Opiums abzuscheiden, bediente sich A. der schwarzen Flüssigkeit, welche bei der Bereitung des salzsauren Morphins nach Robertson's und Gregory's Methode als Mutterlauge bleibt. Er verdünnte sie mit Wasser, fällte mit Ammoniak, colirte den Niederschlag, presste ihn aus und wiederholte das Letztere nach Anfeuchten mit Wasser mehrmals. Der schwarze körnige Niederschlag enthält Narcotin und sehr viel Harz; auch eine geringe Menge Thebain, die Flüssigkeit aber Narcein.

Ein Theil des Niederschlags wurde mit rectific. Weingeist ausgekocht und aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten

stark gefärbte Krystalle von Narcotin aus, welche mit ein wenig concentrirter Kalilauge einige Zeit in Berührung gelassen und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Mutterlauge der ersten gefärbten Krystalle, nachdem sie öfters zur Auflösung neuer Portionen Niederschlags gedient hatten, liessen beim Abdestilliren des Spiritus eine dunkel gefärbte Masse von viel Harz, ein wenig Narcotin und dem ganzen Thebain. Man behandelte sie mit heisser verdünnter Essigsäure, welche die Basen und nur wenig Harz löste, setzte zu der Lösung basisch essigsaures Blei bis zur alkalischen Reaction und behielt auf diese Weise das Thebain in Lösung, während Narcotin und Harz sich ausschieden. Aus der Lösung wurde zuerst das Bleioxyd durch Schwefelsäure, dann das Thebain durch Ammoniak gefällt und die Basis durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt.

Zu der Flüssigkeit, welche das Narceïn enthielt, setzte man essigsaures Bleioxyd hinzu, filtrirte den dabei entstandenen schmutzigen Niederschlag ab, entfernte das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelsäure aus der Lösung und verdampfte diese langsam nach der Neutralisation mit Ammoniak bei gelinder Temperatur. Bei gewisser Concentration erscheint ein dünnes Häutchen auf der Oberfläche und beim Erkalten setzen sich nach einigen Tagen krystallinische Massen ab, welche bisweilen farblos, meist aber etwas braun gefärbt sind; man reinigt sie durch Lösen in heissem Wasser, aus welchem sich das Narceïn in Gestalt feiner seidenglänzender Krystalle ausscheidet, die schliesslich mit Alkohol behandelt und aus Wasser umkrystallisirt werden.

N a r c e ï n .

Das Narceïn hat von Pelletier die Formel $C_{32}H_{24}NO_{14}$, von Couërbe die Formel $C_{28}H_{20}NO_{12}$ erhalten, indessen haben beide sein Atomgewicht nicht bestimmt, weil sie keine Verbindung des Narceïns mit Säuren kannten. Die Analysen der Platinverbindung führen zu der Formel



Narceïn krystallisirt in feinen Nadeln, die sich in einander verfilzen. Es ist in kaltem Wasser nur spärlich, in heissem Wasser leicht, in Alkohol mehr löslich, in Aether unlöslich,

Ammoniak und verdünnte Kali- und Natronlösung lösen es leichter als Wasser, aber concentrirte Alkalien fällen es selbst aus heisser Lösung als eine ölige Masse, die einige Zeit flüssig bleiht. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird die Flüssigkeit gelb und beim Absättigen mit Kali entwickelt sich der Geruch einer flüchtigen Base. Concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte stark ein und bildet Oxalsäure. Starke Schwefelsäure löst Narceïn kalt mit tief rother Farbe, welche beim Erwärmen in Grün übergeht. Starke Salzsäure löst es völlig auf, bringt aber nicht die blaue Farbe hervor, welche Pelletier als charakteristisches Merkmal anführt, wenn die Substanz rein ist.

Chlorwasserstoff-Narceïn erhält man bisweilen in strahligen Nadeln, bisweilen in dicken unregelmässigen Prismen, die in Wasser und Alkohol löslich, sauer reagiren und bei 100° C. die Zusammensetzung $C_{46}H_{29}NO_{18}HCl$ besitzen.

Schwefelsaures Narceïn, schwach in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, setzt sich in Büscheln seidenglänzender Nadeln ab, die wie die Basis selbst aussehen.

Salpetersaures Narceïn bildet strahlige Krystallgruppen und ist noch spärlicher in der Kälte löslich.

Narceïnplatinchlorid scheidet sich bald als krystallinisches Pulver, bald in schmalen Prismen aus, wenn Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Narceïn vermischt werden. Es besteht aus $C_{46}H_{29}NO_{18}HCl + PtCl_2$.

T h e b a ï n.

Für diese Basis sind folgende Formeln aufgestellt: von Pelletier $C_{34}H_{18}NO_6$, von Couërbe $C_{25}H_{13.5}NO_4$, von Kane $C_{25}H_{14}NO_3$. Die beiden letzten haben auch das Atomgewicht zu bestimmen versucht durch Ermittlung der Quantität Chlorwasserstoffgas, welche die Basis absorhirt. Indess haben diese Bestimmungen keinen Werth, da A. fand, dass die Basis durch Chlorwasserstoff leicht zersetzt wird. Die Zusammensetzung, welche A. fand, ist



Das Thebaïn krystallisirt aus seiner alkoholischen oder ätherischen Lösung in quadratischen Tafeln mit Silberglanz. Es ist unlöslich in Wasser, Kali, Ammoniak, aber sehr löslich in Alkohol oder Aether und Säuren, mit denen es Salze bildet, welche

aus wässrigen Lösungen nicht krystallisirt zu erhalten sind. Starke Schwefelsäure färbt es tief roth, concentrirte Salpetersäure greift es unter Entwicklung rother Dämpfe heftig an. In Salzsäure löst es sich leicht, die Lösung färbt sich beim Abdampfen dunkel und hinterlässt einen harzigen Stoff. Schwefelsäure von 1,3 spec. Gew. löst es in der Kälte, zersetzt es aber theilweise beim Erwärmen. Chlor und Brom zersetzen es schnell unter Bildung von harzigen Materien.

Chlorwasserstoff-Thebain bildet sich, wenn Thebain mit wenig starkem Weingeist gemischt und mit alkoholischer Lösung von Chlorwasserstoff versetzt wird, bis es sich gelöst hat. Beim Stehenlassen scheidet sich das Salz in feinen rhombischen Krystallen aus, die sehr löslich im Wasser sind, aber beim Verdampfen des Wassers sich zersetzen. Sie lösen sich nur wenig in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether und bestehen, bei 100° C. getrocknet, aus $C_{38}H_{21}NO_6HCl + 2H$.

Thebainplatinchlorid bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, welches in heissem Wasser nur schwach löslich ist und bei 100° C. aus $C_{38}H_{21}NO_6HCl + PtCl_2 + 2H$ besteht.

Schwefelsaures Thebain, welches sich aus der ätherischen Lösung der Base bei Zusatz von Schwefelsäure krystallinisch ausscheidet, und das Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Thebain mit Quecksilberchlorid konnten nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden.

Einwirkung der Salpetersäure auf Narcotin.

Wenn man $2\frac{1}{2}$ Unzen Salpetersäure (dem Maasse nach) von 1,4 spec. Gew., mit 10 Unzen Wasser verdünnt, auf 600 Grm. Narcotin bei 49° C. einwirken lässt, so löst sich die Basis nach und nach auf und wenn die Lösung beinahe vollständig ist, scheidet sich ein weisser Niederschlag aus und die Flüssigkeit füllt sich bald mit einer Menge krystallinischer Flocken an. Mit Wasser gewaschen und aus viel Alkohol krystallisirt erhält man farblose kleine Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwach in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte und färbt sich dann beim Erwärmen etwas carmoisinroth, Salpetersäure zersetzt sie, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak sind ohne

Wirkung. Mit Kali gekocht entwickeln sie Ammoniak und Opiansäure ist in der Lösung, aber Xanthopensäure bildet sich dabei nicht. Ihre Zusammensetzung ist $C_{60}H_{29}NO_{28}$ und unterscheidet sich daher von Wöhler's Opiummon dadurch, dass sie aus 3 Aequiv. Opiansäure + 1 Aeq. Ammoniak — 4 Aeq. Wasser gebildet werden, während Opiummon aus 2 Aeq. Opiansäure + 1 Aeq. Ammon. — 4 Aeq. Wasser entsteht. Daher nennt A. seine Verbindung *Teropiammon* und schlägt für Wöhler's Verbindung den Namen *Binopiammon* vor.

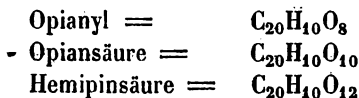
Die gelbe Flüssigkeit, aus welcher das Teropiammon sich ausgeschieden, lässt bei Uebersättigung mit Kali ein krystallinisches Pulver, Cotarnin, fallen und in der alkalischen Lösung findet sich dann, ausser Opian- und Hemipinsäure, eine andere Substanz, welche A. *Opianol* nennt. Man erhält diese, wenn die abgedampfte Lösung nach Entfernung der Salpeterkrystalle mit Alkohol und nach Abdestillation des Alkohols mit Salzsäure behandelt wird. Der Niederschlag, der sich hierbei bildet, enthält Opianyl, Hemipin- und Opiansäure. Jedoch sind in der salpetersauren Flüssigkeit die genannten Oxydationsprodukte nicht immer alle vorhanden, sondern es richtet sich ihre Anwesenheit nach den mehr oder wenigen glücklichen Gelingen der Operation und es fehlen daher bisweilen Opianyl und Opiansäure. Das Opianyl bildet sich nur bei sehr mässiger Oxydation.

Um *Opianyl* rein zu erhalten, löst man den eben erwähnten Niederschlag in viel siedendem Wasser auf und lässt erkalten. Scheidet sich in den Krystallen des Opianyls Opiansäure mit aus, so entfernt man letztere durch Umkrystallisiren in viel Wasser und dann in Wasser und Alkohol; scheidet sich Hemipinsäure mit aus, so löst man wieder auf, fällt durch Bleizucker die Hemipinsäure und wäscht mit heissem Wasser aus. Das Opianyl erhält man in langen farblosen Nadeln, die sich spärlich in kaltem, besser in heissem Wasser lösen, auch in Alkohol und Aether. Schwefelsäure zersetzt sie in der Kälte und die farblose Lösung wird beim Erwärmen charakteristisch purpurroth. Opianyl verbindet sich nicht mit Metalloxyden, wird durch siedende Salpetersäure zerlegt und besteht aus



Es steht in bemerkenswerther Beziehung zur Opian- und Hemipinsäure, vorausgesetzt, dass man für erstere die von Ber-

zelius corrigirte Formel und für letztere ein doppelt so hohes Atomgewicht, als Wöhler es vorgeschlagen, annimmt. Dann ist



also drei Oxydationsstufen desselben Radicals. Aus dem Narcotin entsteht das Opianyl durch Oxydation zweier Aeq. Wasserstoff, wodurch Cotarnin und Opianyl gebildet werden:



Zieht man vom Narcotin 1 Aeq. Cotarnin ab, so bleibt die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8$, welche als Opianylwasserstoff betrachtet werden kann, und in ähnlicher Beziehung zum Opianyl wie das Alloxantin zum Allofan steht. A. hat die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Opianyl und der Gährung auf das Narcotin, aber ohne Erfolg, versucht. Vielleicht steht Wöhler's Sulphopiansäure $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2$ in näherer Beziehung zu jener Substanz.

Einmal erhielt der Verf. ein Opianylhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_8 + \text{H}$, welches bei $+96^\circ$ C. schmolz.

Die Opiansäure ergab, völlig getrocknet, als Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$.

Hemipinsäure ist als zweibasisch zu betrachten, denn sie bildet mit Kali ein saures Salz und eine Aetherhemipinsäure. Das Kalisalz erhält man als dicke, sechseitige Tafeln, die leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind und aus $(\text{K}\dot{\text{H}})\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_{10} + 5\dot{\text{H}}$ bestehen. Die *Aetherhemipinsäure* bildet sich, wenn ein Strom Chlorwasserstoffgas durch die Lösung der Hemipinsäure in absolutem Alkohol geleitet wird. Sie krystallisirt in büschelförmigen Nadeln, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Kali unter Zersetzung beim Sieden, schmilzt bei 133° C., fällt gelöste Silber- und Bleisalze nicht, giebt aber mit Eisenchlorid einen dicken bräunlich-gelben Niederschlag. Sie besteht aus $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O} + \dot{\text{H}})\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_{10} + \dot{\text{H}}$. Ihr Barytsalz erhält man in kleinen Nadeln, aber nicht zur Analyse geeignet und leicht zur Zersetzung geneigt.

Einwirkung der Salpetersäure auf Cotarnin.

Oxydirt man Cotarnin durch starke Salpetersäure, so entsteht Oxalsäure, wendet man aber schwächere Säure an, so erhält man eine andere Säure, die Wöhler bei der Einwirkung des Platinchlorids auf Cotarnin entdeckt hat, die *Apophyllensäure*. Die Bereitung derselben muss vorsichtig geschehen, am besten auf folgende Art: Cotarnin wird in mit ihrem zweifachen Volum Wasser verdünnter Salpetersäure gelöst und hierzu starke Salpetersäure gesetzt, bis die Flüssigkeit kocht. Nach einiger Zeit nimmt man eine Probe der Lösung heraus, versetzt sie mit viel Alkohol und Aether und beobachtet, ob sich Krystalle ausscheiden. Geschieht dies, so behandelt man die ganze Flüssigkeit auf dieselbe Art und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren. Sie sind

Apophyllensäure, löslich in Wasser und concentrirter Schwefelsäure, nicht in Alkohol oder Aether. Sie schmilzt bei $+ 216^{\circ}$ C. und erstarrt krystallinisch, ihre Zusammensetzung ist $C_{16}H_7NO_8$, ihre Salze sind alle sehr leicht löslich. Wie die Säure aus dem Cotarnin entsteht, kann nicht bestimmt angegeben werden, da die Nebenprodukte nicht studirt sind; zieht man aber von der Formel des Cotarnins $+ 2$ Sauerstoff die Formel der Apophyllensäure ab, so erhält man $C_{10}H_6$. Die Apophyllensäure ist = Anthranilsäure $+ 2\ddot{C}$. Destillirt man die Säure, so entsteht nach Wöhler Chinolin, A. fand unter den Produkten ein basisches und nicht basisches Oel.

Apophyllensaures Silberoxyd ist ein krystallinisches Pulver, $\dot{A}gC_{16}H_6NO_7$ von ungemeiner Leichtlöslichkeit im Wasser; es explodirt nicht beim Erhitzen. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet es ein wenig lösliches Doppelsalz $\dot{A}gC_{16}H_6NO_7 + \dot{A}g\ddot{N}$, welches beim Erhitzen heftig explodirt.

Das Ammoniaksalz bildet schmale prismatische Nadeln, das Barytsalz warzenförmige Krystalle.

Einmal erhielt A. zugleich mit der Apophyllensäure eine in gelben Nadeln krystallisirte Substanz, von der Zusammensetzung $C_{36}H_{13}NO_{14}$ und eine andere, deren Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften aus Mangel an Material nicht weiter ermittelt werden konnten.

Destillirt man die Lösung, aus welcher die Apophyllensäure sich ausgeschieden hat, so erhält man eine syrupsdicke Flüssigkeit, die bei Zusatz von Kali den Geruch nach einer flüchtigen Basis entwickelt. Wenn, um diese zu erhalten, die Destillation mit Kali unternommen wird, so geht in der Vorlage eine stark alkalische Flüssigkeit über, die mit Salzsäure ein Salz in feinen Schuppen giebt, welches mit Platinchlorid ein goldgelbes Doppelsalz von Methylamin liefert. Bei einer andern Gelegenheit fand A. Methylamin und noch eine andere Base von höherem Atomgewicht.

LVII.

Ueber das Cocinon.

Von

W. Delffs.

(Pogg. Ann. LXXXVI, 587.)

Um die berechneten Schmelzpunkte einiger Acetone mit den durch das Experiment gefundenen vergleichen zu können, wo die bisherigen Angaben von der Theorie beträchtlich abweichen, hat der Verf. das Cocinon selbst der Untersuchung unterworfen und Dr. Overbeck zur Untersuchung des Myristons und Laurostearons Anlass gegeben. Das Resultat seiner und Overbeck's Untersuchung ist:

Cocinon = $C_{42}H_{42}O_2$ Schmelzpunkt bei 58° C.

Laurostearon = $C_{46}H_{46}O_2$ „ „ 66° C.

Myriston = $C_{50}H_{50}O_2$ „ „ 72° C.

Das Cocinon wurde durch trockne Destillation des rohen Kalksalzes und 6—7maliges Umkrystallisiren des Destillats dargestellt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes geschah in einem dünnen, an beiden Seiten offenen und an einem etwas ausgezogenen Glasröhrchen (von circa $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge und 1 Linie äusserem Durchmesser), welches bis zu $\frac{2}{3}$ mit Cocinon angefüllt wurde. Das Röhrchen wurde in einem Gefäss mit Wasser neben einem Thermometer erwärmt und der Punkt beobachtet, wo das geschmolzene Cocinon vom Wasser in die Höhe gehoben wurde.

Ebenso wurde bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des Laurostearons und Myristons verfahren. Von den Eigenschaften des Cocinons giebt der Verf. Folgendes an: Es krystallisirt aus der heissen Lösung in absolutem Alkohol in leichten, blendend weissen Schuppen. Nach dem Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen walrathähnlichen Masse. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack und löst sich leichter in Aether, als in absolutem Alkohol. Der Siedepunkt liegt höher als der des Quecksilbers.

LVIII.

Ueber das Myriston und Laurostearon.

Von

Dr. *Albr. Overbeck.*

1. *Myriston.* Um reines zu gewinnen, wurde käufliche Muskatbutter aus Aether umkrystallisirt und das erhaltene Myristin, nachdem es längere Zeit im Schmelzen erhalten war, aus gleichen Theilen Aether und Alkohol von 96 p. C. umkrystallisirt. Das Myristin, mit Natron verseift und die Lösung der Seife mit Chlorcalciumlösung versetzt, lieferte den myristinsäuren Kalk, welcher in kleinen Portionen der Destillation unterworfen wurde. Man muss langsam destilliren und die Operation unterbrechen, wenn braune Tropfen im Hals der Retorte erscheinen, sonst wird das Produkt zu schwer zu reinigen.

Mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und mittelst Thierkohle entfärbt, stellt das Myriston blendend weisse, perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Schuppen dar, geschmolzen erstarrt es strahlig-krystallinisch. Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Bleioxyd und lieferte eine Zusammensetzung nach der Formel $C_{25}H_{25}O$.

2. *Laurostearon.* Seine Bereitung geschah auf dieselbe Weise wie die des Myristons. Die Eigenschaften sind ebenfalls dem vorigen Körper ähnlich. Die Analyse lieferte als Zusammensetzung die Formel $C_{23}H_{23}O$.

LVIX.

Ueber eine neue Reihe Doppelchloride, welche Diplatosammonium enthalten.

Von

G. B. Buckton.

(Quat. Journ. of the Chem. Soc. V, 213.)

Chlordiplatosammonium und *Chlorblei* bildet sich, wenn erstere Verbindung mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd, beide in concentrirter Lösung, vermischt wird. Aus siedendem Wasser scheidet sich das Salz in schmalen vierseitigen perlglänzenden Platten aus, die feucht wie mattes Silber, trocken wie Cholesterin aussehen. Sie zersetzen sich nicht unter 170° C. und bestehen bei 100°—120° aus:

Mittel aus 7 Versuchen. Berechnet nach d. Formel
 $\text{PtN}_2\text{H}_6\text{Cl} + \text{PbCl}$.

Chlor	23,25	23,15
Blei	33,55	33,67
Platin	32,67	32,10
Wasserstoff	2,13	1,95
Stickstoff	9,00	9,10

Das Doppelsalz ist unlöslich in Alkohol und Salzsäure, wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, indem sich Dämpfe von Chlorwasserstoff entwickeln und schwefelsaures Bleioxyd niederfällt. Schwefelwasserstoff zerlegt es unter Freiwerden von Chlordiplatosammonium und Abscheidung von schwefelsaurem Blei, welches in der Regel etwas Platin mit niederreißt.

Chlordiplatosammonium und *Quecksilberchlorid* fällt als dicker krystallinischer Niederschlag, der sich leicht in siedendem Wasser löst und daraus als federartige Masse von zahlreichen Würfeln wieder erhalten wird. Bei Zusatz von Säuren krystallirt das Salz leichter. Es verträgt starke Hitze ohne Zersetzung, bei gewisser Temperatur schmilzt es, stößt Dämpfe von Salmiak und Chlorquecksilber aus und lässt reines Platin im Rückstand. Es besteht im Mittel aus 4 Versuchen aus:

Berechnet nach der Formel		
$PtN_2H_6Cl + HgCl$		
Platin	32,57	32,58
Chlor	23,30	23,35
Wasserstoff	—	1,97
Stickstoff	—	9,21
Quecksilber	—	32,89

Chlordiplatossammonium und Chlorzink ist leicht löslich und krystallisirt in farblosen Tafeln, die die allgemeinen Charaktere der früher angeführten Salze besitzen. Man erhält es am besten rein durch Fällen der wässrigen Lösung mittelst Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser. Es besteht in 100 Theilen aus:

Berechnet nach der Formel		
$PtN_2H_6Cl + ZnCl$		
Platin	41,66	41,86
Chlor	30,02	30,02

Chlordiplatossammonium und Kupferchlorid. Diese Verbindung fällt sogleich nieder, wenn concentrirte Lösungen der Salze vermischt werden. Bei 100° getrocknet hat sie eine schöne olivengrüne Farbe und besteht aus gelben metallglänzenden Tafeln. Durch siedendes Wasser wird sie zersetzt, in Kali löst sie sich mit intensiv blauer Farbe. Durch Hitze zersetzt sie sich unter Absatz von Kupferoxyd. Sie besteht aus:

$PtN_2H_6Cl + CuCl$		
berechnet.		
Platin	41,51	41,90
Kupfer	14,10	13,41

Chlordiplatossammonium und Zinnchlorür bilden einen weissen voluminösen Niederschlag, der sich in der Wärme leicht löst und beim Erkalten in der Gestalt dünner Häute wieder ausscheidet, die mehr oder weniger durch Zinnoxid verunreinigt sind. Die Zersetzung geht schnell vor sich beim Erwärmen, indem die Lösung tief braunroth wird und ein Pulver von Platin und Zinnoxid absetzt.

Die Verbindung des Zinnchlorides mit dem Chlordiplatossammonium ist schwer rein zu erhalten und darum nicht quantitativ untersucht.

Quecksilberchlorür, Chlorbarium und Chlorsilber gehen keine Verbindung ein.

Zweifach chromsaures Diplatossammonium ist ein schwer löslicher gelber Niederschlag, der sich aus heisser Lösung in kleinen Würfeln absetzt und von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen zu werden scheint. Das Salz wird bei 100° etwas zersetzt; es wurde daher Behufs der Analyse im luftleeren Raum getrocknet. Mit Salzsäure und Alkohol versetzt reducirt sich die Chromsäure zu Oxyd und es bildet sich ein Chlordiplatossammon, welches durch Alkohol abgeschieden werden kann. Die Analyse ergab für 100 Theile des Salzes

nach der Formel

$PtN_2H_6O\ddot{C}r_2$ berechnet:

Platin	40,44	40,35
Chrom	22,59	22,95

Bei mässiger Hitze zersetzt sich das Salz unter Funken-sprühen und die Produkte sind Platin, Chromoxyd, Stickstoff, Wasser und Ammoniak.

Eine dem oben erwähnten Salz im Aeussern ähnliche Verbindung, die aber aus $PtN_2H_6O\ddot{C}r$ besteht, erhält man, wenn das zweifach saure Salz in Ammoniak gelöst wird.

LX.

Ueber die sauren oxalsauren Salze der Erden.

Von

Eduard Clapton.

(*Quat. Journ. of the Chem. Soc.* V, 223.)

Saure oxalsaure Baryterde. Wenn ungefähr gleiche Mengen gesättigter Lösungen von Oxalsäure und Chlorbarium vermischt werden, so bilden sich nach kurzer Zeit Krystalle, sehr spitze rhombische Tafeln, die in 336 Th. Wasser von 60° (F.?) sich auflösen. Heisses Wasser zersetzt sie, ebenso Ammoniak und Kali. Das im Vacuo getrocknete Salz verliert bei 350° F. Wasser und bei 400° F. Oxalsäure. Es wurde durch Schwefelsäure und durch Glühen zersetzt und lieferte in 100 Theilen:

		Berechnet.
Baryterde	45,86	45,98
nach der Formel $\text{Ba}\ddot{\text{C}} + \text{H}\ddot{\text{C}} + \text{H}$.		

Saure oxalsaure Strontianerde fällt wahrscheinlich im Gemisch mit der neutralen nieder, wenn man auf ähnliche Weise wie bei der Darstellung des Barytsalzes verfährt.

Kalkerde und Magnesia liefern keine sauren Salze.

Gladstone lieferte zu diesen Versuchen folgende Bemerkungen:

Das Hauptinteresse an diesen Salzen beruht auf dem bestärkenden Zeugniß derselben für den zweibasischen Charakter der darin enthaltenen Säure. Man kann die Oxalsäure als das erste Glied der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{n-1}\text{O}_4$ oder $\text{C}_n\text{H}_{n-2}\text{O}_8$ betrachten, welche durch Addition der Elementemultipeln von C_2H_2 fortschreitet. Die gemeinsamen Eigenschaften dieser Säuren sind ihre allgemeine Entstehung durch heftige Oxydation organischer Substanzen, ihr Widerstand gegen die meisten Oxydationsmittel, ihr fester und krystallinischer Zustand bei gewöhnlicher Temperatur, ihre Schmelzbarkeit und Sublimation, wenn auch unter theilweiser Zersetzung, bei schnellem Erhitzen und ihr Bestreben, saure sowohl als neutrale Salze und Amidsäuren wie Amide zu bilden.

Da die letzten Untersuchungen für die Bibasicität der Oxalsäure sprechen, so ist die rationelle Formel des Barytsalzes $\text{BaHC}_4\text{O}_6 + \text{H}$.

Die Reihe der erwähnten Säuren würde demnach sein:

Oxalsäure	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8$
Bernsteinsäure	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8$
Pyroweinsäure	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8$
Adipinsäure	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8$
Pimelinsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8$
Korksäure	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$
Fettsäure (Sabainsäure)	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$

LXI.

Beiträge zur Kenntniss des Processes der Gasbereitung.

Von

E. Frankland.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 1.)

Zur Prüfung der Produkte, die bei der Anwendung des sogenannten *Hydrocarbon process* von White behufs der Darstellung von Leuchtgas entstehen, veranlasst, hat der Verf. eine gediegene gründliche Untersuchung über die Gase aus Harz- und Steinkohlen, deren Zusammensetzung und Leuchtkraft angestellt, deren Resultate wir hier kurz mittheilen, indem wir rücksichtlich der Details, wie der angewendeten Methoden und der zur Untersuchung angewendeten Materialien auf die Originalabhandlung verweisen.

Bei der gewöhnlichen Methode, Leuchtgas zu bereiten, erhält man bekanntlich ausser den Coaks zweierlei Destillationsprodukte, flüssige und gasige, die je nach der angewendeten Temperatur in Qualität und Quantität sehr variiren. Im Allgemeinen steht fest, dass bei niedrigerer Temperatur mehr flüssige und bei höherer Temperatur mehr gasige Produkte sich bilden, wobei aber auch die Qualität der Gase Aenderungen erleidet indem das bei niedrigen Temperaturen erzeugte Gas mehr Leuchtkraft besitzt. Das gereinigte Steinkohlengas enthält Wasserstoff, leichten Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd, ölbildendes Gas und andere Gase von der Formel C^nH^n , Dämpfe von Kohlenwasserstoffen der Formel C^nH^n und $C^nH^{(n-6)}$ und unbekannter Zusammensetzung, endlich zu vernachlässigende Mengen Stickstoff, Sauerstoff und Schwefelkohlenstoffdampf. Die Leuchtkraft dieses Gemisches hat man bisher immer in den Gehalt der sämtlichen Kohlenwasserstoffe gesetzt; indessen ist nach F. der leichte Kohlenwasserstoff für praktische Zwecke ohne alle Leuchtkraft und man hat daher in einem Gemisch als nicht leuchtende Gase Kohlenoxyd, leichten Kohlenwasserstoff und Wasserstoff, als leuchtende ölbildendes Gas und die andern Kohlenwasserstoffe.

Die letztern zersetzen sich schon bei schwacher Rothgluth und der dabei sich ausscheidende Kohlenstoff liefert eben die grössere oder geringere Menge Licht einer Flamme. Es steht also der Leuchtwertth eines Gases in directem Verhältniss zu der in einem Volum desselben enthaltenen Menge Kohlenstoffdampf und die dichtesten oder die am leichtesten condensirbaren Kohlenwasserstoffe sind daher auch die mit stärkster Leuchtkraft versehenen. F. hat deshalb auch die Ermittlung des Kohlendampfs in 1 Volum des Gases bei Beurtheilung der Leuchtkraft zu Grunde gelegt, wo er nicht directe photometrische Versuche anstellte. Da die stark leuchtenden Gase bei verhältnissmässig niedriger Temperatur sich schon zersetzen, so muss die Gasdarstellung ihre Aufmerksamkeit darauf richten, sie frühzeitig der hohen Temperatur der Retorte zu entziehen. Diess kann geschehen, indem man sie schnell heraussaugt (wie es einige Anlagen thun) oder indem man sie mit nicht leuchtenden aber brennbaren Gasen vermischt, also verdünnt, und auf diese Weise die Oberfläche der leuchtenden Gase, die sie zur Zersetzung den Retortenwänden darbieten, verändert. Dabei würden die verdünnenden Gase noch den Vortheil bieten, dass sie eine Partie flüssiger oder fester Kohlenwasserstoffe mit stärkstem Leuchtvermögen auflösen. Es fragt sich aber, welches der brennbaren Gase eignet sich am besten zu diesem Zwecke, Kohlenoxyd, Wasserstoff oder leichter Kohlenwasserstoff? Wenn man das Steinkohlengas bloss zum Leuchten verwenden will, so leistet das Wasserstoffgas die besten Dienste, weil bei seiner Verbrennung weniger Wärme entwickelt und weniger Sauerstoff verzehrt wird, als bei der Verbrennung des leichten Kohlenwasserstoffs und keine Kohlensäure, wie bei Verbrennung des Kohlenoxyds, welches sonst mit dem Wasserstoff gleiche Wärme liefert.*)

*) 1 Cub.-F. leichter Kohlenwasserstoff verbraucht bei $+ 15^{\circ}$ C. und $30''$ B. 2 Cub.-F. Sauerstoff und wärmt die Luft eines Zimmers von 2500 Cub.-F. Inhalt von 15° auf 27° . 1 Cub.-F. C verbraucht unter denselben Umständen $\frac{1}{2}$ Cub.-F. Sauerstoff und erwärmt das Zimmer von 15° auf $19^{\circ}22$. 1 Cub.-F. H verbraucht $\frac{1}{2}$ Cub.-F. Sauerstoff und erwärmt die Zimmerluft von 15° auf $19^{\circ}11$. Hierbei sind die Angaben Dulong's über Wärmeentwicklung jener drei Substanzen zu Grunde gelegt.

White's Process besteht nun in der Erzeugung nicht leuchtender brennbarer Gase durch Zersetzung von Wasser mittelst glühender Kohle (Holzkohle oder Coaks) in einer Retorte, aus welcher die gebildeten Gase in die für die Erzeugung der leuchtenden Gase bestimmte Retorte übertreten und von hier so schnell als möglich die leuchtenden wegführen. Das Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche sich durch Zersetzung des Wassers bilden, bringen aber gleichzeitig einen Ueberschuss von Wasserdampf mit, welcher in der Kohlenretorte auf den Theer und die Kohlenwasserstoffe so einwirkt, dass der Kohlenstoff derselben zu Kohlenoxyd und dagegen eine beträchtliche Menge Wasserstoff, sowohl aus den Kohlenwasserstoffen als aus dem Wasserdampf in Freiheit gesetzt wird. Obwohl hierbei von den leuchtenden Gasen ein Theil zersetzt wird, so wird dieser Nachtheil durch die schnelle Entfernung der mit einer grossen Quantität flüchtiger Kohlenwasserstoffe beladenen Gase doch bei weitem überwogen.

Bei den Versuchen mit Harz fand F., dass bei der Entwicklung der Gase aus Wasser sich neben Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht unbeträchtliche Mengen Kohlensäure bildeten, welche bei der Reinigung des Gases auf gewöhnliche Art durch Kalk nicht weggenommen wurden. Er schlägt daher für die Reinigung auch der Steinkohlengase zur Entfernung der Kohlensäure eine Natronlösung vor, welche völlig zweckentsprechend wirkt und von den Kohlenwasserstoffen nichts condensirt. Für die Beleuchtung der Wohnzimmer giebt F. dem Harzgas den Vorzug besonders aus dem Grunde, weil das Steinkohlengas nicht zu entfernende Beimischung von Schwefelkohlenstoff enthält, welcher bei der Verbrennung unangenehm auf die Respiration und verderblich auf Möbel und Kleidungsstücke einwirkt. Wenn die durch Zersetzung des Wassers gebildeten Gase in die Retorte, worin Steinkohlen erhitzt sind, geleitet werden, so verschwindet die beigemengte Kohlensäure fast völlig und wahrscheinlich wandelt sie sich auf Kosten der Coaks in Kohlenoxyd um, da die Kohlenwasserstoffe (wie sich bei der Destillation des Harzes zeigt) dieselben nicht wegschaffen.

Bei der reichlichen Anwesenheit condensirbarer Kohlenwasserstoffe lag die Vermuthung nahe, dass bei niedrigen Temperaturen das Gas stark an Leuchtkraft verlieren würde. Indess die

Versuche zeigten, dass mit Wasserdampf gesättigtes Gas, eine Stunde bei 0° erhalten, zwischen 0,37 (von Ince-Hall Cannelkohle) bis 4,42 (von der Boghead Cannelkohle) p. C. seines Volums verlor, dass aber das letztere, wenn es mit Wassergasen dargestellt war, statt 4,42 nur 0,24 verlor.

Zur Vergleichung des White'schen mit dem gewöhnlichen Verfahren mögen hier einige Analysen der Gase, auf 100 Theile bezogen, folgen:

Wigan Cannelkohle ohne Wassergas		mit Wassergas dargestellt.			
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas		10,81		10,55	
Leichter Kohlenwasserstoff		41,99		27,20	
Wasserstoff		35,94		47,39	
Kohlenoxyd		10,07		14,86	
Kohlensäure		1,19		0,00	
Stickstoff u. Sauerstoff		Spuren			
Leuchtkraft, wenn 5 Cub.-F. in d. Stunde verbrannt =		240,8	Wallrathkerzen.	= 322,4	Wallrathkerzen.
Boghead Cannelkohle		Lecmahago Cannelkohle		Newcastle Cannelkohle	
	ohne mit	ohne mit		ohne m. Wasserg.	
Kohlenwasserstoff u. ölbildendes Gas	24,50 14,12	16,31 10,89		9,68 9,04	
Leichter Kohlenwasserstoff	58,38 22,25	32,01 18,94		41,38 26,84	
Wasserstoff	10,54 45,51	26,84 55,09		33,30 44,26	
Kohlenoxyd	6,58 14,34	14,18 15,02		15,64 19,39	
Kohlensäure	0,00 3,78	0,66 0,06		0,00 0,47	
		Spuren Stickst. u. Sauerst.			
Leuchtkraft, b. 3 C.-F. in d. Stunde = Wallrathkrz.	567 : 1068,4	b. C. F. i. d. St. } 381 : 696		252,3	: 282,3

Die Vortheile, welche White's Verfahren darbietet, sind folgende:

1) Die Gasproduction aus gegebenen Gewichtsmengen gewöhnlicher Steinkohle wird bedeutend vermehrt und der Zuwachs beträgt je nach der Qualität des angewendeten Materials von 46 bis 290 p. C.

2) Die Leuchtkraft der ganzen aus einem gegebenen Gewicht Kohle erhaltenen Gasmenge wächst bedeutend, um 12—108 p. C. und dann am meisten, wenn Steinkohlen angewendet werden, welche Gase von hoher Leuchtkraft erzeugen.

3) Die Quantität des zurückbleibenden Theers nimmt ab,

indem ein Theil desselben in Gase von starker Leuchtkraft verwandelt wird.

4) Die Leuchtkraft der Gase und mancher Kohlenarten kann vermindert und dadurch ein Brennen derselben ohne Rauch und Verlust an Licht erzielt werden.

5) Der Procentgehalt an Wasserstoff wird vermehrt und der an leichtem Kohlenwasserstoff vermindert, wodurch die schädliche Einwirkung auf die Atmosphäre und die drückende Hitze der mit Gas beleuchteten Räume beschränkt wird.

6) Die neue Methode erfordert keine wesentlichen Aenderungen in der Einrichtung schon vorhandener Gasanstalten.

LXII.

N o t i z e n .

1) Ueber Auffindung des Fluors bei Gegenwart von Kieselsäure.

(Aus einer brieflichen Mittheilung von Herrn Prof. Dr. Fresenius.)

In „*the quaterly Journ. of the chemical society*“ 1852 pag. 151 (Juliheft), auch in „*Chem. Gazette* 1852“ pag. 239 und daraus entnommen im „*Journ. f. prakt. Chemie*“ LVII, 254 findet sich eine angeblich neue Methode zur Auffindung von Fluor bei Gegenwart von Kieselsäure von George Wilson. Ich bin weit entfernt, behaupten zu wollen, dass Herr Wilson diese Methode nicht neu und selbstständig ermittelt habe, glaube aber doch auch bemerken zu müssen, dass ich *ganz dieselbe* schon vor anderthalb Jahren durch zahlreiche Versuche gefunden und festgestellt habe und dass sie sich genau und detaillirt bereits in der 7ten Auflage meiner Anleitung zur qualitativen Analyse (welche im Sommer 1851 gedruckt und im Januar 1852 ausgegeben wurde) angegeben findet. Es heisst daselbst auf Seite 130:

„Weniger einfach, aber ungleich sicherer ist nachstehendes Verfahren. Man kocht die Substanz, der man (um eine fort-dauernde geringe Gasentwicklung herzustellen) einige gröbere Marmorstückchen zufügt, mit concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben, leitet die sich entwickelnden Gase in Ammoniakflüssig-

keit, erhitzt, filtrirt, verdampft in einem Platintiegel zur Trockne und prüft den Rückstand nach 5 (d. h. durch Erwärmen mit Schwefelsäure nach Auflegung eines bis auf einige blossgelegte Stellen mit Wachs überzogenen Uhrglases). Bei schwerer zersetzbaren Substanzen wendet man statt der Schwefelsäure saures schwefelsaures Kali an und erhitzt, ebenfalls unter Zusatz von etwas Marmor, andauernd zum Schmelzen.“

2) Entdeckung einer geringen Menge Natrons durch polarisirtes Licht.

Da das Platinchlorid und Kaliumplatinchlorid auf das polarisirte Licht nicht wirken, so benutzte Andrews (Chem. Gaz. Oct. 1852, p. 378) diese Eigenschaft, um geringe Mengen Natron, die dem Kali beigemischt sind, zu entdecken, da das Natriumplatinchlorid depolarisirt. Man bringt behufs des Versuchs einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf eine Glasplatte, setzt ein wenig verdünnte Platinchloridlösung dazu und lässt krystallisiren. Dann bringt man die Glasplatte zwischen die polarisirenden Prismen unter das Mikroskop und man wird jeden Krystall von Natriumplatinchlorid das dunkle Feld erhellen sehen. Eine Lösung, die $\frac{1}{10000}$ ihres Gewichts an Chlornatrium enthielt, lieferte auf diese Weise noch den deutlichen Beweis der Anwesenheit des Natrons.

3) Eine neue Varietät von Magneteisenstein

kommt in den Schiefern der Mourne-Gebirge nahe beim Zusammentreffen mit Granit vor. Aeusserlich ist er dem gewöhnlichen Magneteisenstein ähnlich, aber von geringerem Glanz, er findet sich theils amorph, theils in unvollkommenen Oktaedern und war nach Andrews Analyse (Chem. Gaz. Oct. 1852, p. 379) zusammengesetzt aus

Eisenoxyd	71,41
Eisenoxydul	21,59
Magnesia	6,45

was der Formel $\left. \begin{matrix} \text{Fe} \\ \text{Mg} \end{matrix} \right\} \text{Fe}$ entspricht. Auch in anderen Magnet-

eisensteinen, die Andrews nachher untersucht hat, fand sich ein Theil des Eisenoxyduls durch Magnesia ersetzt, aber nie eine Spur Kalkerde vor. Dagegen ist gewöhnlich Manganoxydul, wiewohl in sehr geringer Menge anwesend.

Um das Eisenoxyd von der Magnesia zu trennen, bedient sich A. der Auflösung von kohlenaurer Baryterde in kohlenäurehaltigem Wasser und fand, dass sehr bequem und vollständig diese Methode eine Trennung jener beiden Oxyde und des Manganoxyduls bewirkte.

4) Ueber die Atomgewichte des Platins und Baryums.

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Platins hat Andrews (Chem. Gaz. Oct. 1852, p. 379) das Kaliumplatinchlorid gewählt, welches bei 150° C. getrocknet durch Digestion mit Wasser und metallischem Zink zersetzt wurde. Beim Trocknen selbst bei höherer Temperatur hatte das Salz noch 0,0055 seines Gewichts Feuchtigkeit zuzückgehalten. Das überschüssige Zink wurde durch Essigsäure und dann durch Salpetersäure entfernt und das Chlor in der Flüssigkeit nach Gay Lussac's Methode ermittelt. Das Resultat dreier Versuche ergab im Mittel die Atomzahl 98,94 ($H = 12,5$) oder 1236,75 ($O = 100$).

In zwei nahe übereinstimmenden Versuchen erhielt A. für das Barium das Atomgewicht 68,789 ($H = 12,5$) oder 859,86 ($O = 100$). Er theilt gelegentlich eine Stelle aus einem Briefe von Liebig mit, welche so lautet: „Es ist nicht bestimmt, dass Prout's Gesetz nicht für Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff Geltung haben solle, ohne nothwendigerweise als Consequenz annehmen zu müssen, dass andere Körper sich ähnlich verhalten, dass also ihr Atomgewicht ein Multiplum in ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs sei. Das Gesetz ist sicherlich nicht gültig für alle Körper, aber es mag für gewisse Gruppen wahr sein, deren Glieder rücksichtlich des Atomgewichts in einfachem numerischen Verhältniss zu einander stehen. So verhalten sich die Atomgewichte des Silicium; Kobalt, Strontium, Zinn, Arsenik und Blei wie 1, 2, 3, 4, 5, 7. Wir sehen nicht die Nothwendigkeit, sondern nur die Möglichkeit dieses Verhaltens. Warum sollten bloss gebrochene Zahlen vorkommen und nicht auch

ganze? Ich betrachte diese Verhältnisse nur als Thatsachen; das Gesetz der Zahlen selbst ist uns ganz unbekannt, so unbekannt als die absoluten Gewichte der Atome.“

5) Analyse des Orangits.

Damour (*Ann. des Mines*, 5. Ser. I, 587) hat in Bezug auf die Angaben Bergemann's über das Donarium eine genaue Analyse des Orangits angestellt, welche als Ergebniss für 100 Theile des Minerals folgende Bestandtheile lieferte:

			Sauerstoff- gehalt.	Verhältniss.
Si	17,52		9,1	3
Th	71,65	8,48	8,99	3
Ca	1,59	0,45		
Pb	0,88	0,06		
Ü	1,13			
Mn	0,28			
Fe	0,31			
Al	0,17			
K	0,14			
Na	0,33			
H	6,14 (m. Spuren Kohlens.)		5,46	2
Mg	Spuren			

Er schliesst, dass in Bergemann's Analyse, da nichts von der Anwesenheit des Blei- und Uranoxyds bemerkt ist, diese Oxyde dem angeblichen Donaroxyde beigemischt gewesen, und dass Orangit nichts Anderes als wasserhaltige drittel-kieselsaure Thorerde sei. $\text{Th}_3\text{Si} + 2\text{H}$, wesshalb auch der Name dieses Minerals wieder mit der Bezeichnung Thorit zu vertauschen sei.

6) Neue Schwefelminen

sind in Egypten am Ufer des rothen Meeres zu Bahor el Saphingue entdeckt, die nach einem Uberschlag im Jahre 2500000 Kilogramm. Schwefelerz liefern können, welches 45 p. C. raß-

nirten Schwefel giebt. Die Gestehungskosten an Ort und Stelle betragen $2\frac{1}{2}$ Fracs. für 100 Kilogrm. und bis an den Einschiffungsort (fünf Tagereisen durch die Wüste nach Kenoh und von hier nach Alexandrien den Nil herab) 7 Fracs.

(*Ann. des Mines, 5te Ser. I, 599.*)

7) Neue Goldminen

hat man in der Provinz Cumana nahe am Golf Paria und der Insel Trinidad gefunden. Sie liegen beim Dorf Cariequito zwischen Campano und San José, wo ein Hafen zweiten Ranges ist. In der Nähe befinden sich Zuckerplantagen und reichliche Ansiedler, darunter viele Franzosen und Spanier. Carupano hat ein gesundes Klima und wohlgeordnete Verwaltung. Die Nachforschungen, die man bisher angestellt, lassen vermuthen, dass die kleine Cordillere, welche sich von Carupano nach S. José erstreckt, von W. nach O., ihrer ganzen Ausdehnung nach mehr oder weniger goldführend ist.

(*Ann. des Mines, 5te Ser. I, 600.*)

8) Analyse roher Soda.

Unger (*Ann. d. Chem u. Pharm. LXXXI, 289*) hat die Untersuchung einer rohen Soda von Ringkuhl bei Gross-Almerode angestellt, deren Resultate mit Uebergehung der unwesentlichen Bestandtheile folgende procentige Zusammensetzung lieferte:

Kohlensaures Natron	37,8
Chlornatrium	0,4
Basisches Schwefelcalcium ($3\text{Ca} + \text{Ca}$)	40,0
Kalkerde	8,5
Magnesia	0,8
Natron	1,6
Kieselsäure	5,0
Thonerde	1,2
Schwefeleisen	1,2
Braunkohlenstücke	2,6

Das freie Natron glaubt der Verf. an Kieselsäure und Thonerde gebunden, dafür einen Theil der Kalkerde an Kohlensäure,

so zwar, dass in der rohen Soda basische Silicate von Thonerde und Natron vorhanden seien, die sich durch Säuren zersetzen, und nur eine geringe Menge einer sauren Verbindung, die durch Salzsäure nicht oder nur schwierig angegriffen wird.

9) *Analyse der Asche von gesalzenem Ochsenfleisch und Schinken so wie von Schweinefleisch.*

Das gesalzene Ochsenfleisch, von Haut und Fett befreit, bei 100° getrocknet, verkohlte Thiel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXI, 370) gelinde in einem hessischen Tiegel und äscherte es bei schwacher Rothgluth in der Muffel ein. Er erhielt aus 1053 Grm. Fleisch 491 Grm. bei 100° und 15,834 Grm. Asche. Letztere reagirte stark alkalisch und bestand aus

Kohle und Sand	5,50	Nach Abzug des unlöslichen
Chlor	25,95	Rückstandes, des NaCl und der Si
Natrium	16,82	auf 100 berechnet:
Kali	24,70	49,01
Kalk	0,73	1,44
Magnesia	1,90	3,77
Phosphors. Eisenoxyd	1,04	2,06
Phosphorsäure	21,41	42,49
Schwefelsäure	0,62	1,23
Kieselsäure	0,20	
	<hr/>	
	98,87	

Die Asche beträgt 3,22 p. C. des bei 100° getrockneten Fleisches.

Das Schinkenfleisch, auf dieselbe Art behandelt, lieferte von 1645 Grm. 109,07 Grm. Asche und von 15,718 Grm. des bei 100° getrockneten Fleisches 3,084 = 19,62 p. C. Asche. Diese Asche bestand aus

		Nach Abzug des unlöslichen,
		des NaCl und KCl
		auf 100 berechnet:
Asche und Sand	0,23	
Kali	5,30	47,41
Kalk	0,41	3,66
Magnesia	0,54	4,83
Phosphors. Eisenoxyd	0,10	0,89
Kalium	1,25	—
Natrium	34,06	—
Chlor	53,72	—
Phosphorsäure	4,71	42,13
Schwefelsäure	0,12	1,08
	<hr/>	
	100,44	

Die Asche von ungesalzenem Schweinefleisch enthielt nach Echevarria (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXI, 373):

Sand	2,74	Nach Abzug von Kohle und Sand	
Kohle	0,51	auf 100 berechnet:	
Kali	35,83		37,79
Natron	3,81		4,02
Kalk	7,15		7,54
Magnesia	4,56		4,81
Eisenoxyd	0,33		0,35
Phosphorsäure	42,16		44,47
Natrium	0,38		0,40
Chlor	0,59		0,62
	<u>98,06</u>		

In der Asche dieses Fleisches, bei 100^o getrocknet, fand Thiel 4,40 p. C. Asche.

10) Gewinnung reiner Essigsäure aus Holzessig.

Eine wohlfeilere Gewinnung reiner Essigsäure aus dem Holzessig wird nach Völckel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 49) auf folgende Art erzielt: Roher Holzessig wird mit Kalk gesättigt, wobei ein Theil der harzigen Stoffe in Verbindung mit Kalk sich ausscheidet und abfiltrirt wird. Die bis zur Hälfte eingedampfte Flüssigkeit versetzt man mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, schäumt das sich dabei ausscheidende Harz ab, verdampft zur Trockne und erhitzt den essigsauren Kalk so lange bis er nur noch schwach empyreumatisch riecht. Er wird alsdann mit der angemessenen Menge Salzsäure in kupfernen Blasen mit bleiernem Kühlröhren erhitzt und liefert eine farblose, nur mit wenig Salzsäure verunreinigte Essigsäure, die schwach empyreumatisch riecht. Diesen Beigeruch und die freie Salzsäure kann man ihr durch nochmalige Destillation über 2—3 p. C. saures chromsaures Kali nehmen. Wenn die Essigsäure in Kühlröhren von Blei verdichtet wird, so muss man, um Auflösung von Bleioxyd zu verhindern, den Zutritt der Luft abhalten.

Will man aus dem Holzessig zugleich Holzgeist gewinnen, so ist es am zweckmässigsten, denselben einer Destillation zu unterwerfen und die Dämpfe in ein gegen Wärmeableitung gut geschütztes mit Kalk gefülltes Gefäss zu leiten und dann erst die daraus abziehenden Wasserdämpfe, welche den Holzgeist enthalten, zu verdichten.

Die nicht über chromsaures Kali gereinigte Essigsäure lässt sich nicht wohl zur Darstellung des Bleizuckers verwenden, weil beim Abdampfen der Lösung die Krystalle des Bleisalzes gelb

gefärbt anschliessen und die Krystallisation überhaupt nicht so gut von statten geht, selbst wenn der Farbstoff durch Thierkohle weggenommen ist. Es beruht diese warzenförmige Krystallisation wahrscheinlich auf der Anwesenheit flüchtiger Substanzen, die in ihrer Verbindung mit Bleioxyd die deutliche Krystallisation des Bleizuckers beeinträchtigen.

11) Darstellung reiner Essigsäure aus Branntweinessig

gelingt nach Völckel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 60) am besten, wenn sogenannter Spritessig (der ungefähr 12—15 p. C. wasserfreie Essigsäure enthält) mit Kalk gesättigt, filtrirt, zur Trockne gedampft und dann mit Salzsäure destillirt wird. Man wendet auf 100 Theile trocknen essigsäuren Kalkes 110 bis 120 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht an und erhält bei 100—120° C. etwas mehr als das Gewicht der angewendeten Salzsäure an Essigsäure, die 40 p. C. wasserfreie enthält. Will man diese von der geringen Menge Salzsäure, die sie enthält, befreien, so destillirt man sie über einer kleinen Quantität kohlen-säuren Natrons.

Die Zersetzung des essigsäuren Kalks mit Schwefelsäure liefert stets eine mit brenzlichen Produkten und schwefliger Säure stark verunreinigte Essigsäure.

12) Die Gewinnung von Blei aus schwefelsaurem Bleioxyd,

welches bei der Kattundruckerei in so grosser Menge als Nebenprodukt gewonnen wird, lässt sich nach Völckel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 64) mit Vortheil durch Behandlung des Bleisalzes im Flammenofen mit Kohlenklein bewerkstelligen. Man erhält durchschnittlich aus 1 Centner Bleisalz 60 Pfund Blei.

13) Ueber Löslichkeit und Hydratzustand der Kieselsäure

hat J. Fuchs Versuche angestellt, welche mit denen Doveri's

(vergl. dies. Journ. XLII, 194) nicht übereinstimmen. Er fand nämlich:

1) Das gallertartige feuchte Kieselsäurehydrat (aus Kieselgas dargestellt) braucht auf je 1 Theil 7700 Wasser zur Lösung und 11000 Th. kalte, 5500 Th. kochende Salzsäure.

2) Das über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Kieselsäurehydrat enthält im Mittel aus 3 Analysen 9,3 p. C. Wasser. Diess entspricht einem Sauerstoffverhältniss des $\text{H} : \text{Si} = 1 : 5,71$ oder nahezu 1 : 6.

3) Das bei 100° (18 Tage lang) getrocknete Hydrat enthält im Mittel aus 6 Analysen 6,76 p. C. Wasser; diess entspricht einem Sauerstoffverhältniss des $\text{H} : \text{Si} = 1 : 8,12 = 1 : 8$. Aus diesem letztern Verhältniss folgert der Verf., dass die Kieselsäure aus Si bestehe. Die beiden Hydrate sind alsdann HSi_3 und HSi_4 .

14) Bei der Analyse bittererdehaltiger Mineralwässer

schlägt es Tillmanns (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXI, 369) als zweckmässig vor, eine bestimmte Menge schwefelsaures Kali zuzusetzen, damit sich das Doppelsalz von $\text{K}\text{S} + \text{Mg}\text{S}$ bilde, welches geglüht werden kann, ohne sich zu zersetzen. Es wird dann das Chlormagnesium, welches kein Glühen ertragen kann, in jenes Doppelsalz mit übergeführt und die fixen Bestandtheile der Bitterwässer können beim Abdampfen ohne Besorgniss stark erhitzt werden.

15) Zinnerne Kühlröhren in kupfernen Tonnen

schützte Wolff (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXI, 374) gegen das durch den galvanischen Process schnell herbeigeführte Anfressen am besten dadurch, dass er die Tonnen mit Zinkweiss anstrich. Bleiweissanstrich und das Umwickeln der Röhren mit Zinkstreifen hatten keine wesentlichen Dienste geleistet.

L i t e r a t u r.

Die chemisch-technischen Mittheilungen der Jahre 1850—1852, ihrem wesentlichen Inhalte nach alphabetisch zusammengestellt von Dr. L. Elsner. Berlin 1853. Verlag von Jul. Springer.

Vollständiges Taschenbuch der chemischen Technologie zur schnellen Uebersicht bearbeitet von Dr. J. Gottlieb, Professor am Joanneum zu Gratz. Mit 36 eingedruckten Holzschnitten. Leipzig 1852. Renger'sche Buchhandlung. (Oskar Bankwitz.)

Elemente der Mineralogie von Dr. C. F. Naumann, Prof. a. d. Universität Leipzig. Dritte vermehrte u. verbesserte Auflage. Mit 385 Fig. in Holzschnitt. Leipzig, Verlag von W. Engelmann. 1852.

Die Probirkunst mit dem Löthrohr von C. F. Platner, Professor der Hüttenkultur a. d. K. S. Bergakademie etc. Dritte grösstentheils umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit vielen in den Text eingedr. Holzschnitten. Erste Lieferung. Bogen 1—12. Leipzig, Verlag von J. A. Barth. 1853.

Die Fortschritte der angewandten Chemie. Von Dr. F. L. Strumpf. Erster Band. Erste Abtheilung: Agrikulturchemie. Berlin, Verlag von F. Enslin. 1853.

Die Genussmittel und Gewürze in chemischer Beziehung von Friedrich Rochleder, Dr. d. M., Prof. d. Chem. a. d. Univers. zu Prag etc. Wien 1852. Verlag von Fr. Manz. 8.

(Aus dem Inhaltsverzeichnisse: Einleitung. Genussmittel.

1. Gruppe. G. welche Caffein oder Theobromin enthalten: Caffe, Thee, Paraguaythee, Quarano, Cacao.
 2. Gruppe. G. welche Alkohol enthalten: Wein, Bier, Branntwein.
- Gewürze.
1. Gruppe. Gewürze die ein ätherisches Oel $C_{10}H_8$ enthalten: Gewürznelken, Pfeffer, Wachholder, Kümmel, Petersilie, Calmus etc.
 2. Gruppe. Gewürze welche einen flüchtigen Stoff $C_{20}H_{12}O_2$ enthalten: Anis, Fenchel, Sternanis, Esdragon. — Zimmt.
 3. Gruppe. Gewürze welche eine Allylverbindung enthalten: Senf, Knoblauch, Merrettig und Zwiebeln etc.)
-

LXIII.

Ueber Zinnäthyle, neue aus Zinn und Aethyl bestehende organische Radicale.

Von

Carl Löwig.

(Aus den Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich vom Verf. mitgetheilt.)

Die Untersuchungen, welche im hiesigen chemischen Laboratorium über die Einwirkung des Jodäthyls, Jodmethyls etc. auf Legirungen von Antimon und Wismuth mit Kalium vorgenommen wurden, an welche sich eine neue über das Arsenäthyl anschliesst, mit welcher Herr Landolt gegenwärtig beschäftigt ist, haben zu dem Resultate geführt, dass sich diese Metalle mit Aethyl, Methyl, Amyl in demselben Verhältnisse vereinigen, wie mit dem Wasserstoff, und Verbindungen bilden, welche mit dem Ammoniak und dem Ammonium in chemischer Beziehung und in der Zusammensetzung übereinkommen. Es war daher interessant zu erforschen, wie sich Metalle, welche nicht zu der Gruppe des Antimons gehören, zu den genannten Radicalen verhalten, und ich unterwarf zu diesem Zwecke die Legirungen des Zinns und Bleis mit Natrium der Einwirkung des Jodäthyls. In vorliegender Abhandlung theile ich die Resultate mit, zu denen ich durch die Reaction des Jodäthyls auf Zinnnatrium gelangte. War auch die Untersuchung des Stibäthyls, Stibmethyls etc. mit Schwierigkeiten verknüpft, welche wesentlich in der leichten Oxydirbarkeit dieser Körper bestanden, so wurde doch die Arbeit insofern erleichtert, als bei der Einwirkung des Jodäthyls, Jodmethyls etc. auf Antimon- und Wismuthkalium nur *eine* Verbindung gebildet wird und die Metallegirungen leicht und ohne

Kosten durch Glühen von Weinstein mit den genannten Metallen darstellbar sind. Bei der Reaction des Jodäthyls auf Zinnnatrium hingegen entstehen gleichzeitig eine ganze Reihe von Radicalen und Verbindungen derselben mit Jod, deren Trennung nur nach zahlreichen analytischen Untersuchungen gelang, und ausserdem kenne ich bis jetzt, um Legirungen von Zinn mit Kalium oder Natrium zu erhalten, keinen andern Weg als den directer Vereinigung dieser Metalle. Alle Versuche, durch Glühen von Weinstein oder andern organischsauren Kali- oder Natronsalzen mit Zinn oder dessen Oxyde eine Legirung zu gewinnen, gaben ein negatives Resultat. Ist daher die vorliegende Arbeit nicht in der Art vollendet und gerundet, wie man wohl zu erwarten das Recht hat, so glaube ich doch auf eine nicht zu strenge Beurtheilung derselben Anspruch machen zu dürfen. Die Schwierigkeiten, mit denen ich beim Beginn meiner Untersuchung zu kämpfen hatte, bestanden noch ganz besonders darin, dass ich bei Wiederholung der Versuche oft ganz andere Resultate erhielt. Je nach dem Verhältniss zwischen Zinn und Natrium in der Legirung, je nach der Menge von Quarzsand, welche derselben zugesetzt wurde um die heftige Einwirkung des Jodäthyls zu mässigen, je nachdem die Legirung oder das Jodäthyl im Ueberschuss zugegen war, entstanden zum Theil andere Verbindungen, und erst als auf diese Verhältnisse genaue Rücksicht genommen wurde, und was beim Beginn der Arbeit nicht vorausgesehen werden konnte, erhielt dieselbe eine einfachere und bestimmtere Gestalt und in dem gleichen Maasse wurde es möglich, die scheinbar vereinzelt Thatsachen zu vereinigen.

Zur Darstellung der Verbindungen, welche das Zinn mit dem Aethyl bildet, kann sowohl Zinnkalium als Zinnnatrium der Einwirkung des Jodäthyls unterworfen werden. Beim Beginn meiner Untersuchung habe ich Zinnkalium angewendet; die Natriumlegirung hat jedoch verschiedene Vorzüge, sie ist viel spröder und desshalb leichter zu pulvern als die des Kaliums, auch entzündet sie sich nicht beim Reiben, was bei der letztern stets der Fall ist, ferner vereinigt sich das Natrium leichter mit dem Zinn als das Kalium. Ueberhaupt bietet die Darstellung des Zinnnatriums gar keine Schwierigkeiten dar; man schmilzt das Zinn bei mässigem Feuer in einem gewöhnlichen irdenen Tiegel und setzt das Natrium, noch mit Steinöl befeuchtet, in kleinen

Quantitäten hinzu, wobei, wie sich von selbst versteht, die Luft so viel wie möglich abgehalten werden muss, und wozu das noch anhängende Steinöl, welches sich sogleich entzündet, wesentlich beiträgt. Ist das Natrium geschmolzen, so rührt man mit einem eisernen Stabe um, wodurch es sogleich und ohne Feuererscheinung vom Zinn aufgenommen wird. Ist das Natrium vollständig eingetragen, so wird Tiegel und Ofen geschlossen und die Masse langsam erkalten gelassen. Die Operation muss schnell beendigt werden; in einer Viertelstunde kann man sich leicht 2 bis 3 Pfd. der Legirung bereiten. Wendet man auf 1 Theil Natrium 3 bis 4 Theile Zinn an, aber nicht mehr, so findet beim Erstarren der Masse eine starke Ausdehnung statt, wodurch der Tiegel jedesmal zersprengt wird; bei einem Verhältniss von 1 Theil Natrium auf 6 Theile Zinn wird diese Ausdehnung nicht beobachtet. Diese Legirung ist vollkommen krystallinisch, silberweiss und lässt sich in dicken Stücken und bedeckt mit Quarzsand in einem wohl verschlossenen Glase ohne sichtbare Veränderung lange aufbewahren.

Zur Ausführung der Operation dienen kleine Glaskölbchen von 3 bis 4 Unzen Inhalt. In jedes Kölbchen kommt ein inniges Gemenge von circa 4 Loth der Legirung mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Theilen Quarzsand. Die Legirung wird in einem eisernen Mörser schnell fein zerrieben und der Sand in kleinen Quantitäten zugesetzt. In längstens 2 Minuten muss das Kölbchen mit der Mischung gefüllt sein. Dieselbe wird momentan mit so viel Jodäthyl innig durch Schütteln gemengt, dass das Ganze einen dicken Brei bildet, und dann schnell die Destillationsröhre aufgesetzt. In einigen Minuten und um so rascher, je mehr Natrium die Legirung enthält, beginnt die Einwirkung unter starker Erhitzung. Ist das im Ueberschuss zugesetzte Jodäthyl abdestillirt, so wird der Kolben noch warm luftdicht verschlossen und die gleiche Operation mit einem zweiten Kolben vorgenommen. In einer Stunde kann man, wenn sich 2 Personen in die Hände arbeiten, die Operation 16 Mal wiederholen: dazu ist 1 Pfd. Jodäthyl nöthig. Ist der Kolbeninhalt vollständig erkaltet, so wird die Masse nochmals mit Jodäthyl befeuchtet. In der Regel tritt nach 5 bis 8 Minuten, besonders wenn die angewandte Legirung aus 1 Theil Natrium und 4 Theilen Zinn besteht, eine heftige Reaction ein; und sollte nach abermaligem Erkalten eine

kleine Menge des Kolbeninhalts in Wasser gebracht eine Wasserstoffgasentwicklung veranlassen, so muss zum dritten Mal Jodäthyl zugesetzt werden. Die Reaction, die eintritt, ist immer noch mit einer so starken Wärmeentwicklung verbunden, dass das im Ueberschuss zugesetzte Jodäthyl vollständig abdestillirt. Nach dem Erkalten ist die Masse in den Kolben vollkommen trocken und staubig; sie besitzt eine gelbliche Farbe und einen unerträglichen Geruch. Der Kolbeninhalt wird nun in eine mit Aether so weit gefüllte Flasche gebracht, dass derselbe noch Raum hat und das Ganze umgeschüttelt werden kann. Auf 16 Kolben wendet man $4\frac{1}{2}$ bis 5 Pfund Aether an. Die Flasche wird nun lose (nicht luftdicht) verschlossen, und der Aether 1 bis 2 Stunden unter öfterm Umschütteln mit der Masse in Berührung gelassen. Hierauf wird die tief dunkelgelbbraun gefärbte Lösung klar in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche gegossen, und in derselben $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde gelassen. Während dieser Zeit scheidet sich, besonders wenn die Luft nicht vollständig aus der Flasche entfernt war, ein brauner Körper aus, welcher auf einem Filter gesammelt, an der Luft zu einer weissen, geruchlosen Masse eintrocknet. In der ätherischen Lösung befinden sich nun 5 bis 6 organische Radicale und eine Anzahl Jodverbindungen; die letztern sind um so reichlicher vorhanden, wenn der Kolbeninhalt kein unzersetztes Zinnatrium mehr enthält; im entgegengesetzten Falle und wenn die Legirung aus 1 Theil Natrium und 6 Theilen Zinn besteht, haben sich gewöhnlich nur die Radicale gebildet.

Um Wiederholungen zu vermeiden, nehme ich an, dass eine aus 1 Theil Natrium und 6 Theilen Zinn zusammengesetzte Mischung angewandt wurde, und sich im Aether sowohl die Radicale als die Jodverbindungen gelöst finden. Die Radicale sind in Weingeist, selbst in absolutem unlöslich, oder doch schwer löslich, während die Jodverbindungen selbst von wasserhaltigem Weingeist leicht aufgenommen werden. Aus einer mit Weingeist vermischten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fallen die Radicale in der ätherischen Lösung sogleich metallisches Silber in Gestalt eines schwarzen Pulvers; die Jodverbindungen hingegen geben momentan einen Niederschlag von Jodsilber. Bei gewöhnlicher Temperatur erscheinen die Radicale dickflüssig wie Terpentin, oder von der Consistenz des Baumöls;

sie sind in Wasser total unlöslich und besitzen zu demselben keine Adhäsion. Ihr Geruch ist nicht besonders hervorstechend, aber schwer zu bezeichnen, er erinnert schwach an faulende Früchte; reibt man einen Tropfen zwischen den Fingern, so tritt der Geruch des Zinnes auffallend stark hervor. Der Geschmack ist unangenehm scharf brennend. Sie entzünden sich nicht an der Luft, rauchen auch nicht an derselben; aber angezündet brennen sie mit stark leuchtender Flamme unter Verbreitung eines dichten weissen Rauches von Zinnoxid und unter Funkensprühen. Lässt man die ätherische Lösung der Radicale freiwillig an der Luft verdunsten, so findet eine langsame Oxydation statt, und man erhält die Oxyde derselben. Diese Oxyde bleiben entweder als weisse amorphe, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Pulver, oder als syrupdicke Massen zurück, welche nach einiger Zeit krystallisiren, sich schwer in Wasser, aber leicht in Weingeist und auch in Aether lösen. In dieser Beziehung zerfallen die Radicale in 2 scharf geschiedene Classen. Die in Weingeist unlöslichen Oxyde werden durch Ammoniak aus ihren salzartigen Verbindungen gefällt; die in Weingeist löslichen hingegen scheiden das Ammoniak aus, sind überhaupt sehr starke Basen und bläuen rothes Lakmuspapier wie die Alkalien. Die der ersten Classe geben mit den Säuren Salze, welche sämmtlich krystallisiren, und ebenso verhalten sich auch die Haloïdverbindungen, sie sind fast geruchlos, während die Haloïde der zweiten Classe flüssig erscheinen und einen dem Senföl ähnlichen Geruch besitzen, der an Intensität von wenig Stoffen übertroffen wird. Sämmtliche Radicale entzünden sich unter Explosion, wenn sie mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure übergossen werden; verdünnte Säure wirkt auf die Radicale ein wie auf die Metalle und es bilden sich unter Entwicklung von Stickoxydgas salpetersaure Salze. Mit den Salzbildern vereinigen sich die Radicale mit der grössten Heftigkeit, die sich bei Brom und Chlor momentan bis zur Entzündung steigert; sie zersetzen die Wasserstoffsäuren unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Haloïden. Aus diesen Verhältnissen geht hervor, dass sich diese Radicale ganz wie positive Metalle verhalten und dass jedes einzelne, gleich einem Metall, die Quelle für eine Menge von Verbindungen ist. Durch die nun folgende Untersuchung soll allein nur die Natur der

Radicale festgestellt und deren Zusammensetzung ermittelt werden. Von den Verbindungen sind deshalb nur so viele näher beschrieben, als nöthig schien zur Charakterisirung derselben. Eine genaue Untersuchung der Verbindungen soll der Gegenstand einer besondern Arbeit sein, deren Resultate seiner Zeit bekannt gemacht werden sollen.

In Beziehung auf die Elementaranalyse bemerke ich im Allgemeinen, dass die Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmung mit Kupferoxyd vorgenommen wurde, welchem etwas chloresures Kali beigemischt war. In den vordern Theil der langen Verbrennungsröhre wurden Kupferspähne gebracht, welche den überschüssigen Sauerstoff vollständig aufnahmen. Die Bestimmung des Zinnes bietet Schwierigkeiten dar. Dasselbe ist in den Radicalen so innig gebunden, wie der Kohlenstoff. Während beim Erhitzen des Stibäthyls, Wismuthäthyls und der mit denselben verwandten Stoffen das Metall vollständig abgeschieden wird, bilden sich beim Glühen der Zinnradicale eine Menge zinnhaltiger flüchtiger Destillationsprodukte, die ein besonderes Studium verlangen und von denen in gegenwärtiger Abhandlung nicht die Rede ist. Obgleich die Salpetersäure mit Heftigkeit auf die Radicale einwirkt, erfolgt doch auch bei Anwendung starker Säure vollständige Lösung ohne Ausscheidung von Zinnoxid. Wird die Lösung verdunstet und der Rückstand vorsichtig in einer bedeckten Platinschaale geglüht, so erhält man 3 bis 4 p. C. und oft noch weniger Zinnoxid als dem Zinngehalte der Verbindung entspricht. Nur wenn man den Rückstand von Neuem mit concentrirter Säure behandelt, abermals abdampft und die Operation 8 bis 9 Mal wiederholt, kann man ziemlich gute Resultate erhalten, versteht sich, wenn die salpetersaure Verbindung nicht flüchtig, was bei einigen der Fall ist. Mehrere Zinnbestimmungen wurden auf diese Weise ausgeführt. Königswasser kann wegen der Flüchtigkeit des Chlorzinns nicht angewandt werden. Die besten Resultate erhält man, wenn die Verbindung mit Kupferoxyd, jedoch ohne Zusatz von chloresurem Kali, in einer Verbrennungsröhre verbrannt und der Rückstand in der Röhre mit Salpetersäure behandelt wird, wo dann das Zinnoxid zurückbleibt. Ich habe jedoch fast nur bei den Radicalen Zinnbestimmungen gemacht; war einmal die Quantität des Metalls indenselben festgestellt, so ergab sich bei den Verbindungen der

Gehalt des Zinns aus dem Verluste. Die Verbindungen der Radicale verhalten sich so vollständig wie die unorganischen Salze, dass die Analysen derselben keine weitere Schwierigkeiten darbieten. Bei den Jodbestimmungen ist es rathsam, nach der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd noch ein wenig Salpetersäure hinzuzusetzen. Nach diesen allgemeinen Bemerkungen wende ich mich nun an die Untersuchung der in der ätherischen Lösung vorkommenden Substanzen.

Untersuchung der bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnatrium gebildeten Substanzen.

Die ätherische Lösung der bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnatrium gebildeten Radicale und der Jodverbindungen wird mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ absolutem Weingeist vermischt und der Aether auf dem Wasserbade vollständig abdestillirt. Auf dem Boden der Retorte befindet sich nun eine dunkelrothe, fast schwarze Masse von terpentinartiger Consistenz, von welcher die weingeistige Lösung noch heiss in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäss abgegossen wird. Nach 24stündigem ruhigen Stehen scheidet sich eine beträchtliche Menge eines gelb gefärbten Oeles aus, von welcher die klare weingeistige Flüssigkeit abgegossen wird. Obgleich die Radicale in Weingeist fast unlöslich sind, wenn sie isolirt mit demselben in Berührung kommen, so findet sich doch in der weingeistigen Lösung noch eine nicht unbedeutende Menge derselben vor. Man setzt nun zu derselben tropfenweise Wasser, wodurch fast farblose ölige Flüssigkeiten gefällt werden, welche man einzeln am besten unter Wasser in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Mit dem Wasserzusetzen fährt man so lange fort, bis eine Probe aus einer mit Weingeist versetzten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd kein metallisches Silber mehr, sondern reines Jodsilber fällt. Das Gefällte sind die Radicale und in der Lösung befinden sich die Jodverbindungen.

Untersuchung der Radicale.

Die Untersuchung der Radicale zerfällt:

1) in die Untersuchung der dunkelgefärbten terpentinartigen Masse, welche sich beim Abdestilliren des Aethers aus der heissen weingeistigen Lösung ausgeschieden;

2) in die Untersuchung des gelb gefärbten Oeles, welches sich nach 24 Stunden aus der kalten weingeistigen Lösung abgesetzt, und

3) in die Untersuchung der öartigen, farblosen Flüssigkeiten, welche durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt werden.

1. Untersuchung der dunkelgefärbten terpen- artigen Masse.

Diese Masse wird selbst von kochendem Weingeist nur in sehr geringer Menge aufgenommen und sie scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung wieder vollständig aus. Setzt man zu der dunkelrothen ätherischen Lösung derselben Weingeist in kleinen Quantitäten, so scheidet sich sogleich eine fast schwarze schmierige Masse aus, und in dem Verhältniss als diese Ausscheidung stattfindet, entfärbt sich die Lösung, Diese gefällte Masse gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,741 Grm. Substanz gaben:

0,528 Grm. Kohlensäure = 19,45 Kohlenstoff.

0,279 „ Wasser = 4,17 Wasserstoff.

0,548 Grm. Substanz gaben:

0,422 Grm. Kohlensäure = 20,89 Kohlenstoff.

0,229 „ Wasser = 4,61 Wasserstoff.

Lässt man die ätherische Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches zu einer zusammenhängenden Masse eintrocknet. Die bei 100° ausgetrocknete Substanz gab folgende Resultate:

0,500 Grm. Substanz gaben:

0,341 Grm. Kohlensäure = 18,60 Kohlenstoff,

0,186 „ Wasser = 4,20 Wasserstoff.

0,710 Grm. Substanz gaben:

0,475 Grm. Kohlensäure = 18,31 Kohlenstoff.

0,256 „ Wasser = 4,18 Wasserstoff.

Oben ist angegeben, dass sich öfters aus der ätherischen Lösung ein Körper ausscheidet, welcher zu einer zusammenhängenden Masse eintrocknet. Es ist diess dieselbe Substanz, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

0,634 Grm. Substanz gaben:

0,420 Grm. Kohlensäure = 18,12 Kohlenstoff.

0,260 „ Wasser = 4,33 Wasserstoff.

Diese Verbindung wurde in Salzsäure, welche mit Weingeist verdünnt war, gelöst, die Lösung mit Wasser und Aether geschüttelt, und die ätherische Lösung, welche sich ausgeschieden, verdunstet. Es wurde ein schönes perlmutterglänzendes Salz erhalten.

0,500 Grm. dieses Salzes gaben:

0,147 Grm. Chlorsilber = 7,20 Chlor.

Fasst man diese Resultate zusammen, so ergibt sich für das Radical die Formel: Sn_6Ae_4 , für das Oxyd die: $(\text{Sn}_6\text{Ae}_4)\text{O}$ und für die Chlorverbindung die: $(\text{Sn}_6\text{Ae}_4)\text{Chl}$.

Radical:

6 At. Zinn	354	75,32		
16 At. Kohlenstoff	96	20,43	19,45	20,89
20 At. Wasserstoff	20	4,25	4,17	4,61
	<u>470</u>	<u>100,00</u>		

Oxyd:

6 At. Zinn	354	74,06		
16 At. Kohlenstoff	97	20,09	18,60	18,31
20 At. Wasserstoff	20	4,51	4,20	4,18
1 At. Sauerstoff	8	1,34		4,33
	<u>478</u>	<u>100,00</u>		

Chlorverbindung:

6 At. Zinn	354		
4 At. Aethyl	116		
1 At. Chlor	35,5	7,36	7,20
	<u>505,5</u>		

Ich hatte jedoch von diesen Substanzen nur wenig Material, um ausführliche Untersuchungen vornehmen zu können, wesshalb ich auf die Resultate nicht viel Werth lege.

Oefters scheidet sich aus der klaren ursprünglichen ätherischen Lösung ein graues Pulver aus, welches in Aether und Weingeist kaum löslich ist, einen durchdringenden Geruch besitzt und sich beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure entzündet.

0,710 Grm. dieser Substanz gaben:

0,393 Grm. Kohlensäure = 15,5 Kohlenstoff.

0,258 „ Wasser = 3,8 Wasserstoff.

0,417 Grm. Substanz gaben:
 0,155 Grm. Iodsüber = 21,1 Jod.
 0,291 Grm. Substanz gaben:
 0,202 Grm. Zinnoxid = 58,8 Zinn.
 0,573 Grm. Substanz gaben:
 0,427 Grm. Zinnoxid = 58,6 Zinn.

Diese Resultate entsprechen

6 At. Zinn	354	59,2	58,8	58,6
16 At. Kohlenstoff	96	16,0	15,5	
20 At. Wasserstoff	20	3,5	3,8	
1 At. Jod	127	21,3	21,1	
	<hr/>	597	100,0	

(Sn_6Ae_4)Jd.

Verdunstet man die entfärbte ätherische Lösung, aus welcher durch ein wenig Weingeist das gefärbte Radical ausgeschieden wurde, bei abgehaltener Luft, so bleibt eine fast farblose dick-ölige Flüssigkeit von 1,654 spec. Gewicht zurück. Dieselbe ist leicht in Aether löslich und wird durch einen grossen Zusatz von Weingeist nach und nach, aber nicht vollständig gefällt. Die Substanz wurde portionenweise aus der ätherischen Lösung durch Weingeist ausgeschieden, und jede Portion so lange unter Wasser in einem Chlorcalciumbade erhitzt, bis der anhängende Weingeist vollständig verflüchtigt war. Die einzelnen Portionen wurden in Aether gelöst, der Lösung so viel Weingeist zugesetzt, bis sich die Substanz anfang auszuschneiden und dann die Menge des metallischen Silbers bestimmt, welche aus einer ebenfalls mit Weingeist versetzten salpetersauren Silberlösung gefällt wurde.

				Atomgewicht d. Substanz
1. Portion.				
0,940 Grm. Substanz gaben	1,145 Grm. Silber	=	0,085	88,49
0,742 „ „ „	0,889 „ „	=	0,065	88,00
2. Portion.				
0,752 „ „ „	0,872 „ „	=	0,064	90,00
0,525 „ „ „	0,606 „ „	=	0,045	91,00
3. Portion.				
0,959 „ „ „	1,150 „ „	=	0,085	93,00
0,823 „ „ „	1,020 „ „	=	0,075	94,00

Ferner:

1. Portion.

0,923 Grm. Substanz gaben:	
0,918 Grm. Kohlensäure	= 27,30 Kohlenstoff.
0,490 „ Wasser	= 5,89 Wasserstoff.
0,853 Grm. Substanz gaben:	
0,843 Grm. Kohlensäure	= 26,96 Kohlenstoff.
0,455 „ Wasser	= 5,86 Wasserstoff.

2. Portion.

0,625 Grm. Substanz gaben:	
0,620 Grm. Kohlensäure	= 26,99 Kohlenstoff.
0,339 „ Wasser	= 6,00 Wasserstoff.
0,823 Grm. Substanz gaben:	
0,816 Grm. Kohlensäure	= 28,07 Kohlenstoff.
0,433 „ Wasser	= 5,83 Wasserstoff.

3. Portion.

0,925 Grm. Substanz gaben:	
0,915 Grm. Kohlensäure	= 28,00 Kohlenstoff.
0,486 „ Wasser	= 5,83 Wasserstoff.
0,415 Grm. Substanz gaben:	
0,412 Grm. Kohlensäure	= 27,00 Kohlenstoff.
0,230 „ Wasser	= 6,00 Wasserstoff.
0,639 Grm. Substanz gaben mit Salpetersäure:	
0,539 Grm. Zinnoxid	= 66,89 Zinn.

Diese Resultate stimmen mit der Formel: SnAe .

1 At. Zinn	59	67,03
4 At. Kohlenstoff	24	27,27
5 At. Wasserstoff	5	5,08
	88	100,00

Ich nenne dieses Radical *Stannäthyl*. Die Jodverbindung desselben erhielt auch Cahours *) als er Jodäthyl mit Zinn in einer eingeschlossenen Röhre einer Temperatur von 160 bis 180° aussetzte zu einer Zeit, als ich bereits das reine Radical und die wichtigsten seiner Verbindungen kannte.

Ich habe angegeben, dass aus der ätherischen Lösung durch Weingeist nicht die ganze Menge des aufgelösten Radicals gefällt wird. Setzt man zu der von dem Gefällten getrennten weingeistig-ätherischen Flüssigkeit so lange Jod, als noch dessen

*) Dies. Journ. LVII, 149.

Farbe verschwindet, und überlässt man die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man ausgezeichnet schöne glänzende Krystallnadeln nebst einer kleinen Menge einer durchdringend riechenden öligen Flüssigkeit. Die Krystalle besitzen anfangs denselben Geruch; lässt man sie aber längere Zeit an der Luft liegen, so verschwindet der Geruch vollständig, woraus sich ergibt, dass derselbe nur von einer Spur der öligen Substanz herrührt.

Die Analyse dieser Krystalle gab folgende Resultate:

0,530 Grm. Substanz gaben:

0,215 Grm. Kohlensäure = 11,19 Kohlenstoff.

0,130 „ Wasser = 2,72 Wasserstoff.

0,360 Grm. Substanz gaben:

0,393 Grm. Jodsilber = 59,20 Jod

entsprechend:

1 At. Zinn	59	27,48	26,79
4 At. Kohlenstoff	24	11,16	11,19
5 At. Wasserstoff	5	2,32	2,72
1 At. Jod	127	59,04	59,20
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	215	100,00	100,00

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die Substanz, welche sich, nachdem der Aether abdestillirt, sogleich ausscheidet, wesentlich Stannäthyl ist, gemengt mit dem rothgefärbten Radicale Sn_6Ac_4 .

2. Untersuchung des gelbgefärbten Oeles, welches sich nach dem Erkalten au's der weingeistigen Lösung ausscheidet.

Die ölige Substanz, welche sich aus der heissen weingeistigen Lösung nach dem Erkalten ausgeschieden, erscheint als eine fettartige schmierige Masse und trennt sich nach einiger Zeit in zwei Schichten (diese Trennung findet jedoch nicht immer statt, und besonders nur wenn die angewandte Legirung auf 1 Theil Natrium 6 Theile Zinn enthält). Die *untere* besitzt eine schwach röthliche Farbe; sie ist vollkommen durchsichtig und von der Consistenz des Baumöls. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,670 Grm. Substanz gaben:

0,689 Grm. Kohlensäure = 27,48 Kohlenstoff.

0,375 „ Wasser = 6,05 Wasserstoff.

0,745 Grm. Substanz gaben:

0,749 Grm. Kohlensäure = 27,54 Kohlenstoff.

0,404 „ Wasser = 6,04 Wasserstoff.

Diese Substanz wurde in Aether gelöst, die Lösung mit Jod gesättigt und dieselbe hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zuerst schied sich eine kleine Menge in Weingeist ziemlich schwer löslicher Krystalle aus und später wurde eine reichliche Krystallisation von schönen langen Nadeln erhalten, gemengt mit der stark riechenden öligen Substanz.

0,520 Grm. der nadelförmigen Krystalle gaben:

0,560 Grm. Jodsilber = 59,03 Jod.

Diese ölige Flüssigkeit ist demnach grösstentheils Stannäthyl, gefärbt durch eine kleine Menge gefärbten Radicals.

Die *obere* Schicht hat eine grünlich gelbe Farbe und die Consistenz eines dicken Oeles. Sie wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit einer concentrirten Kalilauge geschüttelt. Es sammelte sich sogleich auf dem Boden des Gefässes eine dicke schwach gefärbte Masse an, der noch etwas Aether anhing, welcher durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig entfernt wurde. Die ätherische Lösung, welche auf der Kalilauge schwamm, hinterliess nach dem Verdunsten eine fast farblose ölige Flüssigkeit.

Die Substanz, welche sich ausschied, hatte ein spec. Gewicht von 1,623 und gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,650 Grm. Substanz gaben:

0,454 Grm. Kohlensäure = 17,30 Kohlenstoff.

0,280 „ Wasser = 4,60 Wasserstoff.

Die Substanz wurde in der ätherischen Lösung mit Jod gesättigt und hierauf die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Es blieb eine ölige Masse, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte.

0,980 Grm. dieser krystallinischen Substanz gaben:

0,479 Grm. Kohlensäure = 13,36 Kohlenstoff.

0,285 „ Wasser = 3,20 Wasserstoff.

0,507 Grm. Substanz gaben:

0,490 Grm. Jodsilber = 50,0 Jod.

Diese Jodverbindung wurde in Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zuerst krystallisirte ein Salz in prachtvollen sternförmig gruppirten Nadeln,

und später wurden grosse Krystallnadeln erhalten, welche sich schon nach dem äussern Ansehen als Jodstannäthyl erwiesen, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,860 Grm. Substanz gaben nämlich:
0,940 Grm. Jodsilber = 59,2 Jod.

Die sternförmig gruppirtten Nadeln wurden nochmals aus Weingeist umkrystallisirt und hierauf der Analyse unterworfen.

0,532 Grm. Substanz gaben:
0,296 Grm. Kohlensäure = 15,26 Kohlenstoff.
0,172 „ Wasser = 3,60 Wasserstoff.
0,497 Grm. Substanz gaben:
0,265 Grm. Jodsilber = 28,78 Jod.

entsprechend:

4 At. Zinn	236	52,44	52,66
12 At. Kohlenstoff	72	16,00	15,26
15 At. Wasserstoff	15	3,33	3,30
1 At. Jod	127	28,22	28,78
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	450	100,00	190,00

Die Formel des Radicales, welches dieser Jodverbindung zu Grunde liegt, ist demnach Sn_4Ae_3 . Ich nenne dasselbe *Acetstannäthyl*.

Die fast farblose ölige Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung zurückblieb, hatte ein spec. Gewicht von 1,580.

0,570 Grm. Substanz gaben 0,803 Grm. Silber = 0,660 Sauerstoff. Mit 100 Theilen Substanz vereinigten sich demnach 8,3 Sauerstoff.

0,570 Grm. Substanz gaben:
0,522 Grm. Kohlensäure = 24,98 Kohlenstoff,
0,290 „ Wasser = 5,70 Wasserstoff.
0,751 Grm. Substanz gaben:
0,700 Grm. Kohlensäure = 25,43 Kohlenstoff.
0,402 „ Wasser = 5,81 Wasserstoff.

Die Substanz wurde ebenfalls in Aether gelöst und nach der Sättigung mit Jod die mit Weingeist vermischte ätherische Lösung langsam verdunstet; man erhielt zuerst eine kleine Menge Jodacetstannäthyl und später, neben der stark riechenden öligen Flüssigkeit, eine grosse Menge Jodstannäthyl.

Demnach war die aus der weingeistigen Lösung nach dem Erkalten sich ausgeschiedene ölige Masse wesentlich ein Gemenge von Stammäthyl und Acetstannäthyl.

3. Untersuchung der aus der kalten weingeistigen Lösung durch Zusatz von kleinen Quantitäten Wasser fractionsweise gefällte Substanzen.

In dem Verhältnisse als Wasser zu der kalten weingeistigen Lösung gesetzt wurde, wurde das Gefällte dünnflüssiger und flüchtiger. Das zuletzt Ausgeschiedene war vollkommen wasserhell und hatte ein spec. Gewicht = 1,372. Aus den verschiedenen Quantitäten Silber, welche von den verschiedenen Portionen aus der salpetersauren Silberlösung ausgefällt wurden, ergab sich, dass das Atomgewicht der ausgeschiedenen Theile in dem Verhältniss sich vergrößerte, als sie später gefällt wurden, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht:

0,630 Grm. Substanz der *ersten* Portion gaben:

0,440 Grm. Silber = 70 Silber für 100 Substanz.

0,542 Grm. Substanz der *zweiten* Portion gaben:

0,350 Grm. Silber = 64 Silber für 100 Substanz.

0,520 Grm. Substanz der *dritten* Portion gaben:

0,285 Grm. Silber = 55 Silber für 100 Substanz.

0,616 Grm. Substanz der *vierten* Portion gaben:

0,271 Grm. Silber = 44 Silber für 100 Substanz.

0,525 Grm. Substanz der *fünften* Portion gaben:

0,188 Grm. Silber = 36 Silber für 100 Substanz.

Die Elementaranalysen führten zu folgenden Resultaten:

0,827 Grm. Substanz der *ersten* Portion gaben:

0,830 Grm. Kohlensäure = 27,45 Kohlenstoff.

0,460 „ Wasser = 6,15 Wasserstoff.

0,712 Grm. Substanz der *zweiten* Portion gaben:

0,731 Grm. Kohlensäure = 28,08 Kohlenstoff.

0,394 „ Wasser = 6,17 Wasserstoff.

0,524 Grm. Substanz der *dritten* Portion gaben:

0,593 Grm. Kohlensäure = 30,90 Kohlenstoff.

0,314 „ Wasser = 6,65 Wasserstoff.

0,432 Grm. Substanz der *vierten* Portion gaben:

0,550 Grm. Kohlensäure = 34,72 Kohlenstoff.

0,303 „ Wasser = 7,70 Wasserstoff.

0,623 Grm. Substanz der *fünften* Portion gaben:
 0,780 Grm. Kohlensäure = 34,22 Kohlenstoff.
 0,406 „ Wasser = 7,23 Wasserstoff.

Als die verschiedenen Portionen in Jodverbindungen übergeführt und deren weingeistigen Lösungen der freiwilligen Verdunstung überlassen wurden, ergab sich, dass die erste und zweite Portion noch grösstentheils aus Stannäthyl bestanden; 'ausser Jodstannäthyl wurden aber stets noch andere krystallisirte Jodverbindungen erhalten, deren nähere Untersuchung ich hier übergehe, weil ich später Veranlassung habe auf dieselben zurückzukommen. Die dritte und namentlich die vierte und fünfte Portion hingegen hinterliessen *syropdicke Jodverbindungen* von furchtbarem Geruche, in denen sich nach längerem Stehen schöne *rhombische Tafeln* ausschieden. Diese öligen Flüssigkeiten traten stets, wenn auch nur in geringer Menge, bei den bereits erwähnten Stoffen auf.

Untersuchung der rhombischen Krystalle. Da die Krystalle in kaltem Weingeist ziemlich schwer löslich sind, die ölige Flüssigkeit aber mit demselben in allen Verhältnissen mischbar ist, so lässt sich eine theilweise Trennung beider so bewerkstelligen, dass man die ganze Masse mit kaltem Weingeist übergiesst und die Lösung schnell von den Krystallen abgiesst. Dieselben werden zwischen Filtrirpapier ausgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Diese Krystalle sind im reinen Zustande fast geruchlos; ist aber nur eine Spur des Oeles beigemischt, so verbreiten sie einen furchtbaren Geruch, der nur durch langes Liegenlassen an der Luft verschwindet. Die analytische Untersuchung dieser Krystalle gab folgende Resultate:

0,520 Grm. Substanz gaben:
 0,375 Grm. Kohlensäure = 19,61 Kohlenstoff.
 0,205 „ Wasser = 4,32 Wasserstoff.

0,517 Grm. Substanz gaben:
 0,360 Grm. Kohlensäure = 19,14 Kohlenstoff.
 0,200 „ Wasser = 4,28 Wasserstoff.

0,415 Grm. Substanz gaben:
 0,288 Grm. Kohlensäure = 19,28 Kohlenstoff.
 0,170 „ Wasser = 4,52 Wasserstoff.

0,451 Grm. Substanz gaben:
 0,282 Grm. Zinnoxid = 49,22 Zinn.
 0,440 Grm. Substanz gaben:
 0,209 Grm. Jodsilber = 25,74 Jod.
 0,270 Grm. Substanz gaben:
 0,130 Grm. Jodsilber = 26,00 Jod.
 0,360 Grm. Substanz gaben:
 0,167 Grm. Jodsilber = 25,10 Jod.

Diese Resultate entsprechen:

4 At. Zinn	236	49,27	49,22	49,22	49,22
16 At. Kohlenstoff	96	20,04	19,61	19,14	29,28
20 At. Wasserstoff	20	4,15	4,32	4,28	4,52
1 At. Jod	127	26,52	25,74	26,00	25,10
	479	100,00			

Die Formel des Radicales ist demnach Sn_4Ae_4 . Ich nenne dieses Radical *Elaystannäthyl*.

Untersuchung der flüssigen jodhaltigen Substanz. Wie schon mehrmals bemerkt wurde, rührt von dieser Substanz der starke senföl-ähnliche Geruch her, welcher sogleich beobachtet wird, wenn zu den gemengten Radicalen Jod gesetzt wird, und sie bleibt zurück, wenn die andern Jodverbindungen aus dem Gemenge herauskrystallisirt sind. Sie ist vollkommen farblos, oft ziemlich dünnflüssig, meistens aber von der Consistenz eines dicken Syrups. Das spec. Gewicht wechselt zwischen 1,7 und 1,6. Schon aus diesen Verhältnissen geht hervor, dass die Substanz ein Gemenge sein muss, und in der That hatte ich sie von verschiedenen Bereitungen immer verschieden zusammengesetzt gefunden. Die Differenz ist beim Kohlenstoffgehalte nicht bedeutend, desto grösser aber im Jodgehalte. Je grösser der Jodgehalt, desto dünnflüssiger ist die Substanz. Ich habe eine grosse Zahl von Analysen gemacht, von denen ich einige mittheile:

- a. 1,008 Grm Substanz gaben:
 0,932 Grm. Kohlensäure = 23,18 Kohlenstoff.
 0,505 „ Wasser = 5,60 Wasserstoff.
 0,508 Grm. Substanz gaben:
 0,279 Grm. Jodsilber = 29,66 Jod.
- b. 0,695 Grm. Substanz gaben:
 0,597 Grm. Kohlensäure = 23,51 Kohlenstoff.
 0,370 „ Wasser = 5,16 Wasserstoff.

	0,840 Grm. Substanz gaben:	
	0,620 Grm. Jodsilber	= 38,80 Jod.
c.	0,388 Grm. Substanz gaben:	
	0,345 Grm. Kohlensäure	= 24,25 Kohlenstoff.
	0,207 „ Wasser	= 5,30 Wasserstoff.
	0,532 Grm. Substanz gaben:	
	0,304 Grm. Jodsilber	= 30,88 Jod.
d.	1,255 Grm. Substanz gaben:	
	1,034 Grm. Kohlensäure	= 22,48 Kohlenstoff.
	0,530 „ Wasser	= 5,28 Wasserstoff.
	0,616 Grm. Substanz gaben:	
	0,402 Grm. Jodsilber	= 35,23 Jod.

Ohne Zweifel sind in der flüssigen Substanz noch kleine Mengen von Jodstannäthyl, überhaupt von den festen krystallisirbaren Jodverbindungen gelöst.

Da diese flüssigen Jodverbindungen ziemlich flüchtig sind, so suchte ich durch Destillation eine Trennung derselben zu bewerkstelligen. Ich wagte jedoch nicht die Substanz für sich der Destillation zu unterwerfen, sondern habe dieselbe mit Wasser vorgenommen und den im Anfange, in der Mitte und den zuletzt mit den Wasserdämpfen übergegangenen Theil für sich gesammelt. Jeder Theil wurde vom Wasser getrennt und durch einige Stückchen Chlorcalcium getrocknet. Der zuerst übergegangene ziemlich dünnflüssige Theil gab folgende Resultate:

	0,673 Grm. Substanz gaben:	
	0,550 Grm. Kohlensäure	= 22,28 Kohlenstoff.
	0,320 „ Wasser	= 5,27 Wasserstoff.
	0,512 Grm. Substanz gaben:	
	0,426 Grm. Kohlensäure	= 22,69 Kohlenstoff.
	0,240 „ Wasser	= 5,18 Wasserstoff.
	0,623 Grm. Substanz gaben:	
	0,402 Grm. Jodsilber	= 35,00 Jod.

Zweites Destillat:

	0,423 Grm. Substanz gaben:	
	0,345 Grm. Kohlensäure	= 22,24 Kohlenstoff.
	0,192 „ Wasser	= 5,06 Wasserstoff.
	0,364 Grm. Substanz gaben:	
	0,202 Grm. Jodsilber	= 30,00 Jod.

Drittes Destillat:

0,518 Grm. Substanz gaben:

0,448 Grm. Kohlensäure = 22,51 Kohlenstoff.

0,248 „ Wasser = 5,20 Wasserstoff.

0,420 Grm. Substanz gaben:

0,410 Grm. Jodsilber = 27,44 Jod.

Aus diesen Analysen geht nur mit Bestimmtheit hervor, dass die Flüchtigkeit in dem Verhältniss abnimmt, als der Jodgehalt sich vermindert. Passende Formeln lassen sich aber aus denselben nicht berechnen. Da nun dieser Weg zu keinem Resultate führte, so stellte ich die Oxyde der Radicale dar, und da ich hinreichendes Material sowohl von der dünnflüssigen als dickflüssigen Substanz hatte, so wurde zu jedem Theil in der weingeistigen Lösung so viel frisch gefälltes und mit Weingeist ausgewaschenes Silberoxydhydrat gefügt, bis der Geruch vollständig verschwunden. Die vom Jodsilber abfiltrirte weingeistige Lösung reagirte stark alkalisch und hatte einen ungemein heftigen, stark ätzenden, brennenden Geschmack. Nach dem Verdunsten blieben von der flüchtigen Substanz schöne säulenförmige Krystalle, gemengt mit einer kleinen Menge drüsenförmiger, und von der dickflüssigen drüsenförmige, denen eine geringe Quantität säulenförmige beigemengt waren, zurück. Die Oxyde wurden in Weingeist gelöst, dann genau mit Schwefelsäure gesättigt und die Lösungen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Oxyd der dickflüssigen Jodverbindung gab zuerst kleine spiessige Krystalle, welche an der Luft bald ihre Durchsichtigkeit verloren, und später eine kleine Menge schöner säulenförmiger. Das Oxyd von der dünnflüssigen Jodverbindung hinterliess ausgezeichnet schöne, stark glänzende, grosse säulenförmige Krystalle, welche sich an der Luft nicht veränderten, denen nur eine geringe Menge der spiessigen Krystalle beigemengt waren. Da die letztern in Weingeist schwerer löslich sind, als die erstern, so konnten die beiden Salze leicht getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Die Salze wurden einige Zeit einer Temperatur von 50° ausgesetzt und dann der Analyse unterworfen. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Salz in Weingeist gelöst, der Lösung etwas Salzsäure zugesetzt, hierauf Chlorbaryum zugefügt und das Ganze, ohne vorher den schwefelreichen Baryt abzufiltriren, auf dem

Wasserbade zur Trockniss abgedampft. Nachdem die organische Chlorverbindung verflüchtigt war, wurde der Rückstand mit Wasser behandelt und der schwefelsaure Baryt auf einem Filter gesammelt. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd und etwas chloresurem Kali. Das erhaltene Wasser war ganz rein und enthielt keine Spur schwefeliger Säure. Ich habe das Salz zuerst mit dem chloresuren Kali zusammengerieben und diese Mischung mit dem Kupferoxyd gemengt.

*Analyse der säulenförmigen, luftbeständigen, in Wein-
geist leicht löslichen Krystalle.*

0,800 Grm. Salz gaben:

0,824 Grm. Kohlensäure = 28,01 Kohlenstoff.

0,430 „ Wasser = 5,94 Wasserstoff.

0,561 Grm. Salz gaben:

0,579 Grm. Kohlensäure = 28,17 Kohlenstoff.

0,316 „ Wasser = 6,24 Wasserstoff.

0,700 Grm. Salz gaben:

0,721 Grm. Kohlensäure = 28,14 Kohlenstoff.

0,386 „ Wasser = 6,01 Wasserstoff.

0,867 Grm. Salz gaben:

0,886 Grm. Kohlensäure = 28,02 Kohlenstoff.

0,475 „ Wasser = 6,06 Wasserstoff.

0,552 Grm. Salz gaben:

0,253 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,79 Schwefelsäure.

0,534 Grm. Salz gaben:

0,240 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,56 Schwefelsäure.

0,839 Grm. Salz gaben:

0,384 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,78 Schwefelsäure.

0,867 Grm. Salz gaben:

0,395 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,72 Schwefelsäure.

Diese Resultate entsprechen:

2 At. Zinn	118	46,60				
12 At. Kohlenstoff	72	28,45	28,01	28,17	28,43	28,02
15 At. Wasserstoff	15	5,93	5,94	6,24	6,01	6,08
1 At. Sauerstoff	8	3,21				
1 At. Schwefelsäure	40	15,81	15,79	15,56	15,78	15,72
	253	100,00				

Die Formel für das Salz ist demnach: $(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{O}, \text{SO}_2$. Das Radical besteht daher aus Sn_2Ae_3 ; ich nenne dasselbe Methylstannäthyl oder kürzer *Methstannäthyl*.

Analyse der spiessigen in Weingeist schwer löslichen Krystalle.

0,553 Grm. Salz gaben:

0,553 Grm. Kohlensäure = 27,31 Kohlenstoff.

0,299 „ Wasser = 6,01 Wasserstoff.

0,672 Grm. Salz gaben:

0,678 Grm. Kohlensäure = 27,53 Kohlenstoff.

0,358 „ Wasser = 5,98 Wasserstoff.

0,487 Grm. Salz gaben:

0,483 Grm. Kohlensäure = 27,11 Kohlenstoff.

0,254 „ Wasser = 5,75 Wasserstoff.

0,773 Grm. Salz gaben:

0,200 Grm. schwefelsauren Baryt = 8,91 Schwefelsäure.

0,833 Grm. Salz gaben:

0,228 Grm. schwefelsauren Baryt = 9,20 Schwefelsäure.

1,254 Grm. Salz gaben:

0,334 Grm. schwefelsauren Baryt = 9,17 Schwefelsäure.

entsprechend:

4 At. Zinn	236	55,03			
20 At. Kohlenstoff	120	27,97	27,31	27,53	27,11
25 At. Wasserstoff	25	5,82	6,01	5,98	5,75
1 At. Sauerstoff	8	1,86			
1 At. Schwefelsäure	40	9,32	9,20	9,17	8,81
	429	100,00			

Die Formel des Salzes ist demnach: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{O}, \text{SO}_3$, und die des Radicales: S_4Ae_5 . Ich bezeichne das Radical mit Aethylstannäthyl oder *Aethstannäthyl*.

Vergleicht man mit der Zusammensetzung dieser schwefelsauren Salze die oben mitgetheilten Analysen der Jodverbindungen, so ergibt sich, dass dieselben Gemenge waren von Jodmethstannäthyl mit Jodäthstannäthyl. Das Jodmethstannäthyl besteht nämlich aus:

2 At. Zinn	118	35,64
12 At. Kohlenstoff	72	21,62
15 At. Wasserstoff	15	4,52
1 At. Jod	127	38,22
	332	100,00

Formel: $(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{Jd}$.

und das Jodäthstannäthyl aus:

4 At. Zinn	236	46,46
20 At. Kohlenstoff	120	23,62
25 At. Wasserstoff	25	4,90
1 At. Jod	127	25,02
	<hr/>	
	508	100,00

Formel; $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{Jd}$.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen ergibt sich, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium wenigstens 6 Radicale gebildet werden, nämlich:

Stannäthyl	SnAe .
Elaylstannäthyl	Sn_4Ae_4 .
Acetstannäthyl	Sn_4Ae_3 .
Methstannäthyl	Sn_2Ae_3 .
Aethstannäthyl	Sn_4Ae_5 .
Das Radical	Sn_6Ae_4 .

Zu diesen kommt noch, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ein Radical von der Zusammensetzung Sn_2Ae_2 .

Untersuchung der Jodverbindungen, welche bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium, gleichzeitig mit den Radicalen, gebildet werden.

Wie bereits oben angegeben wurde, bilden sich bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium, gleichzeitig mit den Radicalen, gewöhnlich noch Jodverbindungen, deren Anzahl und Quantität verschieden ist, je nach der Zusammensetzung der Natriumlegirung und je nachdem die Legirung oder das Jodäthyl im Ueberschusse angewandt wird. Legirungen von 1 Theil Natrium auf 6 Th. Zinn, gemischt mit gleich viel Sand, liefern im Ueberschusse angewandt nur die Radicale, während Mischungen von einem grössern Natriumgehalte mit einem Ueberschusse des Jodäthyls stets noch Jodverbindungen geben. Im letztern Falle ist die wechselseitige Einwirkung ungemein heftig, und die Wärmeentwicklung so bedeutend, dass bisweilen die Masse an einzelnen Punkten zum Glühen kommt, was, wie sich von selbst versteht, durch einen vermehrten Sandzusatz vermieden werden muss.

Die Jodverbindungen, welche sich bilden, zerfallen in zwei Gruppen. Die der einen besitzen die Fähigkeit zu krystallisiren, sie sind im reinen Zustande und nach längerem Liegenlassen an der Luft fast geruchlos; die der andern erscheinen flüssig.

meistens von öliger Consistenz und besitzen einen ungemein heftigen Geruch. Die erstern bilden sich zuweilen in so grosser Menge, dass sie sich zum Theil schon krystallinisch ausscheiden, wenn von der weingeistig-ätherischen Mischung der Aether abdestillirt ist, und sind dann gemengt mit den Radicalen. In diesem Falle kann die Trennung mit kaltem Weingeist vorgenommen werden, in welchem sich die Jodverbindungen lösen. Meistens jedoch bleiben sie gelöst und finden sich dann in der weingeistigen Flüssigkeit vor, aus welcher durch allmählichen Wasserzusatz die Radicale gefällt wurden. Ueberlässt man dieselbe der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich zuerst, jedoch nicht immer, kleine harte Krystalle aus, welche in Weingeist schwer löslich sind, und aus kochender weingeistiger Lösung tafelförmig krystallisiren. Später erscheint in der Regel eine reichliche Krystallisation von sternförmig gruppirten Nadeln und nach vollständigem Verdunsten bleibt eine bald dünnflüssige, bald dickflüssige Masse von penetrantem Geruch zurück. Löst man diesen Rückstand in Weingeist, schüttelt man die Lösung mit Aether und so viel Wasser, dass sich der Aether ausscheidet, und verdunstet man die ätherische Lösung, so scheiden sich in dem öligen Rückstand rhombische Tafeln aus, die nur schwierig und nicht ohne bedeutenden Verlust von der öligen Flüssigkeit getrennt werden können. In dem wässrigen Weingeist ist noch Jodstannäthyl gelöst, welches nach dem Verdunsten in Krystallen gewonnen wird.

Analyse der Krystalle, welche sich zuerst aus der weingeistigen Lösung ausscheiden:

0,595 Grm. Substanz gaben:

0,330 Grm. Kohlensäure = 15,13 Kohlenstoff.

0,182 „ Wasser = 3,32 Wasserstoff.

0,539 Grm. Substanz gaben:

0,290 Grm. Kohlensäure = 14,84 Kohlenstoff.

0,156 „ Wasser = 3,12 Wasserstoff.

0,521 Grm. Substanz gaben:

0,398 Grm. Jodsilber = 41,25 Jod.

oder:

2 At. Zinn	118	39,22		
8 At. Kohlenstoff	48	15,84	15,13	14,84
10 At. Wasserstoff	10	3,03	3,32	3,12
1 At. Jod	127	41,91	41,25	41,25
		<hr/>		
	303	100,00		

Die Formel ist demnach: $(\text{Sn}_2\text{Ac}_2)\text{Jd}$. Das Radical Sn_2Ac_2 habe ich *Metystenstannäthyl* genannt.

Analyse der sternförmigen Krystalle.

0,801 Grm. Substanz gaben:

0,445 Grm. Kohlensäure = 15,25 Kohlenstoff.

0,249 „ Wasser = 3,40 Wasserstoff.

0,532 Grm. Substanz gaben:

0,298 Grm. Kohlensäure = 15,41 Kohlenstoff.

0,172 „ Wasser = 3,76 Wasserstoff.

0,310 Grm. Substanz gaben:

0,175 Grm. Kohlensäure = 15,50 Kohlenstoff.

0,110 „ Wasser = 3,76 Wasserstoff.

0,442 Grm. Substanz gaben:

0,231 Grm. Jodsilber = 28,06 Jod.

0,497 Grm. Substanz gaben:

0,260 Grm. Jodsilber = 28,38 Jod.

0,335 Grm. Substanz gaben:

0,220 Grm. Zinnoxyd = 51,64 Zinn.

oder:

4 At. Zinn	236	52,45	51,64	51,54	51,64
12 At. Kohlenstoff	72	16,00	15,25	15,41	15,50
15 At. Wasserstoff	15	3,33	3,46	3,41	3,45
1 At. Jod	127	28,22	28,06	28,38	28,34
		<hr/>			
	450	100,00			

Die Verbindung ist demnach Jodacetstannäthyl: $(\text{Sn}_4\text{Ac}_3)\text{Jd}$.

Analyse der rhombischen Tafeln. Die Krystalle wurden durch Auspressen von der öligen Flüssigkeit getrennt, in Aether gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

0,624 Grm. Substanz gaben:

0,451 Grm. Kohlensäure = 19,71 Kohlenstoff.

0,348 „ Wasser = 4,40 Wasserstoff.

0,510 Grm. Substanz gaben:

0,360 Grm. Kohlensäure = 19,26 Kohlenstoff.

0,195 „ Wasser = 4,22 Wasserstoff.

0,630 Grm. Substanz gaben:
0,310 Grm. Jodsilber = 26,51 Jod.

oder:

4 At. Zinn	236	49,27		
16 At. Kohlenstoff	96	20,04	19,71	19,26
20 At. Wasserstoff	20	4,15	4,40	4,22
1 At. Jod	127	26,52	26,51	26,50

Diese Verbindung ist demnach Jodelaystannäthyl: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{Jd}$.

Analyse der öligen Flüssigkeit. Schon die physikalischen Verhältnisse dieser Flüssigkeit, namentlich der durchdringende Geruch, deuteten darauf hin, dass dieselbe ein Gemenge sei von Jodmethstannäthyl und Jodäthstannäthyl, was dann auch durch die Analyse bestätigt wurde. Von der grossen Zahl von Elementaranalysen, welche ich mit dieser Substanz angestellt habe, aus welcher hervorgeht, dass die Quantitäten, in welchen sich diese beiden Verbindungen bilden, fast immer verschieden sind, will ich einige mittheilen:

1) 0,867 Grm. Substanz von 1,625 spec. Gewicht gaben:

0,756 Grm. Kohlensäure = 23,78 Kohlenstoff.

0,420 „ Wasser = 5,20 Wasserstoff.

0,532 Grm. der gleichen Substanz gaben:

0,532 Grm. Jodsilber = 31,04 Jod.

2) 0,695 Grm. Substanz von 1,540 spec. Gewicht gaben:

9,597 Grm. Kohlensäure = 23,48 Kohlenstoff.

0,358 „ Wasser = 5,25 Wasserstoff.

0,508 Grm. Substanz gaben:

0,280 Grm. Jodsilber = 29,70 Jod.

3) 0,529 Grm. Substanz von 1,770 spec. Gewicht gaben:

0,452 Grm. Kohlensäure = 23,31 Kohlenstoff.

0,246 „ Wasser = 5,16 Wasserstoff.

0,856 Grm. Substanz gaben:

0,556 Grm. Jodsilber = 34,67 Jod.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass mit den Radicalen auch gleichzeitig ihre Jodverbindungen gebildet werden.

Fortsetzung der Untersuchung über die Stannäthyle und deren Verbindungen.

Wie sich aus der Untersuchung der Radicale ergeben hat, ist es, auch wenn hinreichendes Material zur Verfügung steht, fast unmöglich, mit Ausnahme des Stannäthyls, dieselben, wegen

der grossen Uebereinstimmung in ihren physikalischen und chemischen Verhältnissen, vollkommen rein zu erhalten. Zur Darstellung der Verbindungen der Stannäthyle können deshalb die reinen Radicale nicht angewandt werden. Bevor ich daher die Verbindungen derselben anführe, will ich einige allgemeine Methoden angeben, nach welchen sie leicht erhalten werden können, ohne dass man nöthig hat, vorher eine Trennung der Radicale vorzunehmen.

Erste Methode. Ist die Reaction, welche stattfindet, wenn man Jodäthyl auf Zinnnatrium einwirken lässt, vorüber, und hat man, wie diess oben angegeben wurde, die ätherische Lösung sämtlicher Produkte, welche durch dieselbe gebildet werden, dargestellt, so setzt man zu der Lösung so lange Jod, als dasselbe unter Verschwindung seiner Farbe aufgenommen wird. Die so erhaltene Lösung sämtlicher Jodverbindungen wird mit Weingeist vermischt und hierauf der Aether vollständig abdestillirt. Man führt nun sämtliche Jodverbindungen in Oxyde über, indem man zu der weingeistigen Lösung bis zur vollständigen Zersetzung frisch gefälltes und mit Weingeist ausgewaschenes Silberoxydhydrat fügt. Diese Oxyde zerfallen in zwei Classen. Die der einen sind in Weingeist löslich, und zu dieser gehören Methstannäthylxyd und Aethstannäthylxyd; die der andern sind in demselben unlöslich, und schlagen sich mit dem Jodsilber nieder. Man filtrirt nun und wäscht das Jodsilber nebst den unlöslichen Oxyden mit Weingeist vollständig aus. Die weingeistige, stark alkalisch reagirende Lösung wird genau mit Schwefelsäure, welche vorher mit Weingeist verdünnt wurde, gesättigt und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen. Die schwefelsauren Salze von Methstannäthylxyd und Aethstannäthylxyd werden auf die bereits schon angegebene Weise durch mehrmaliges Umkrystallisiren getrennt und vollständig rein erhalten. Die reinen Salze werden abermals in Weingeist gelöst, die Lösung genau mit Barytwasser zersetzt und die Lösung der reinen Oxyde vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Dieselben werden dann zur Darstellung der reinen Salze benutzt.

Das Jodsilber, welches sich ausgeschieden, und welches mit dem im Ueberschuss zugesetzten Silberoxyd und mit den unlöslichen Basen gemengt ist, wird in einem Becherglase mit Weingeist zu einem dünnen Brei angerührt, dann so lange mit Wein-

geist vermischte starke Salzsäure zugesetzt, bis sie schwach prädominirt und hierauf die weingeistige Lösung der organischen Chlorverbindungen am besten durch Pressen zwischen feiner Leinwand vom Chlor- und Jodsilber getrennt. Da die Chlorverbindungen in Weingeist verschieden löslich sind, so scheiden sie sich bei der freiwilligen Verdunstung nach und nach in der Ordnung: $(\text{Sn}_2\text{Ae}_2)\text{Chl}$, $(\text{Sn}_4\text{Ae}_3)\text{Chl}$, $(\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{Chl}$ aus. Aus den reinen Chlorverbindungen können dann durch Ammoniak (nicht durch Kali) die reinen Oxyde gefällt werden. Dieses Verfahren kann noch folgendermaassen abgeändert werden. Man vermischt die weingeistige Lösung sämtlicher Jodverbindungen mit starkem Ammoniak, wodurch sämtliche Oxyde, mit Ausnahme der des Meth- und Aethstannäthyls, gefällt werden. Der weisse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen, dann in Salzsäure oder irgend einer andern Säure, die aber mit Weingeist vermischt sein muss, gelöst und das Gemenge der Salze durch Krystallisation getrennt. In der von den Oxyden abfiltrirten weingeistigen Lösung befinden sich noch Jodmethstannäthyl und Jodäthstannäthyl vor. Die Lösung vermischt man mit Wasser und schüttelt das Ganze mit Aether, welcher die Jodverbindungen aufnimmt, deren Trennung dann durch Silberoxyd vorgenommen wird.

Zweite Methode. Man vermischt die ätherische Lösung der Radicale und der Jodverbindungen mit so viel Weingeist, bis die Radicale sich auszuscheiden beginnen und setzt dann eine mit Weingeist versetzte Lösung von salpetersaurem (oder schwefelsaurem) Silberoxyd bis zur vollständigen Zersetzung, jedoch mit der Vorsicht hinzu, dass das Silbersalz nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Man filtrirt desshalb gegen das Ende der Präcipitation kleine Proben ab, und beobachtet, ob durch salpetersaures Silberoxyd noch eine Fällung erfolgt. Man lässt nun das Ganze, bevor man den Silberniederschlag abfiltrirt, so lange an einem mässig warmen Orte stehen, bis der Aether vollständig verflüchtigt ist. Diess ist nöthig, weil die salpetersauren Verbindungen der Stannäthylxyde zum Theil in weingeistigem Aether unlöslich oder doch schwer löslich sind; es scheidet sich daher bei der Fällung ein Theil dieser Verbindungen aus, der, wenn man sogleich filtrirt, nur sehr schwer dem Niederschlage von Jodsilber durch Weingeist wieder entzogen werden kann. Verdunstet man

aber den Aether vor der Filtration, so löst sich das Gefällte leicht wieder auf. Die weingeistige Lösung der salpetersauren Salze wird auf dem Wasserbade langsam bis zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird mit Aether behandelt, welcher kleine weisse Krystalle zurücklässt. Werden die letztern in wasserhaltigem Weingeist gelöst und wird die Lösung langsam verdunstet, so erhält man zuerst Krystalle von salpetersaurem Acetstannäthyl oxyd und hierauf solche von salpetersaurem Stannäthyl oxyd. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man eine krystallinische Masse und eine ölige Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten vollkommen durchsichtig ist und fest wird. Die krystallinische Masse ist ein Gemenge von salpetersaurem Elaylstannäthyl oxyd mit salpetersaurem Acetstannäthyl oxyd und enthält noch eine kleine Menge salpetersaures Stannäthyl oxyd. Der firnissartige Rückstand besteht aus salpetersaurem Methstannäthyl oxyd und salpetersaurem Aethstannäthyl oxyd. Löst man denselben in wasserfreiem Weingeist und digerirt man die Lösung mit kohlsaurem Baryt, so bleiben die Basen in Weingeist gelöst und können durch Verdunstung in Krystallen gewonnen werden.

Dritte Methode. Man vermischt die ätherische Lösung der Radicale und der Jodverbindungen mit Weingeist und überlässt dieselbe in einem weiten Glase der freiwilligen Verdunstung. Es findet eine langsame Oxydation der Radicale statt und es scheiden sich die in Weingeist unlöslichen in Gestalt eines weissen Pulvers aus, während die Jodverbindungen und die Oxyde des Meth- und Acetstannäthyls in dem Weingeist gelöst bleiben. Die ausgeschiedenen Oxyde werden in einer Mischung von Weingeist und Salzsäure gelöst und die Chlorverbindungen durch Krystallisation getrennt. Die Trennung der Jodverbindungen von den Oxyden des Meth- und Aethstannäthyls ergiebt sich aus dem bereits Angeführten von selbst.

Die nun folgenden Mittheilungen über einige Verbindungen der Stannäthyle sollen, wie schon bemerkt, nur zur nähern Charakteristik der Radicale dienen. Eine ausführliche Untersuchung derselben ist der Gegenstand einer besondern Arbeit, deren Resultate seiner Zeit bekannt gemacht werden sollen.

Stannäthyl: SnAe.

Die Eigenschaften dieses Radicals sind im Allgemeinen oben angegeben, und ich habe nichts Wesentliches nachzutragen. Es stellt eine dickkölige Flüssigkeit dar, welche im reinen Zustande wahrscheinlich farblos ist. Bei -12° ist es noch nicht fest; sein spec. Gewicht ist bei $+15^{\circ} = 1,558$. Es besteht aus:

1 At. Zinn	59	67,08
4 At. Kohlenstoff	24	27,27
5 At. Wasserstoff	5	5,67
	<hr/> 88	<hr/> 100,00

Stannäthyl oxyd: (SnAe) O. Lässt man die ätherische Lösung des Stannäthyls an der Luft verdunsten, so scheidet sich das Oxyd als weisses, geschmack- und geruchloses Pulver aus. Durch Ammoniak wird das Oxyd aus seinen Verbindungen gefällt. Es ist nicht flüchtig; wird es bei Zutritt der Luft erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit heller Flamme unter Verbreitung eines dicken Rauches von Zinnoxid.

0,530 Grm. Substanz gaben:

0,488 Grm. Kohlensäure = 25,09 Kohlenstoff.

0,261 „ Wasser = 5,47 Wasserstoff.

1 At. Zinn	59	61,46	
4 At. Kohlenstoff	24	25,00	25,09
5 At. Wasserstoff	5	5,21	5,47
1 At. Sauerstoff	8	8,33	
	<hr/> 96	<hr/> 100,00	

Die Salze des Stannäthyl oxyds besitzen, so weit ich sie kenne, alle die Eigenschaft zu krystallisiren; in Aether sind sie schwer löslich, sie lösen sich aber in Weingeist und Wasser. Kali fällt das Oxyd und löst es im Ueberschuss angewandt wieder auf. Die Salze sind sämmtlich geruchlos.

Salpetersaures Stannäthyl oxyd: (SnAe)O, NO₅. Man erhält das Salz entweder durch Auflösen des Oxydes in verdünnter Salpetersäure oder durch doppelte Zersetzung von Jodstannäthyl mit salpetersaurem Silberoxyd. Dasselbe krystallisirt in ziemlich grossen Krystallen; es schmilzt beim Erhitzen und brennt unter schwachem Verpuffen ab. Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde die Lösung des Salzes mit kohlensaurem Baryt digerirt und aus dem Filtrate der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

0,671 Grm, Salz gaben:

0,385 Grm. Kohlensäure = 15,66 Kohlenstoff.

0,190 „ Wasser = 3,13 Wasserstoff.

0,717 Grm. Salz gaben:

0,540 Grm. schwefelsauren Baryt = 34,93 Salpetersäure.

oder:

1 At. Zinn	59	39,34	
4 At. Kohlenstoff	23	16,00	15,66
5 At. Wasserstoff	5	3,33	3,13
1 At. Sauerstoff	.8	5,33	
1 At. Salpetersäure	54	36,00	34,93
	150	100,00	

Schwefelsaures Stannäthyloxyd: (SnAe) O, SO₃. Wird durch wechselseitige Zersetzung von Jodstannäthyl mit schwefelsaurem Silberoxyd gewonnen. Krystallisirbares in Wasser und Weingeist lösliches Salz. Das bei 100° ausgetrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,500 Grm. Salz gaben:

0,316 Grm. Kohlensäure = 17,20 Kohlenstoff.

0,175 „ Wasser = 3,90 Wasserstoff.

0,336 Grm. Salz gaben:

0,280 Grm. schwefelsauren Baryt = 28,78 Schwefelsäure.

oder:

1 At. Zinn	59	43,40	
4 At. Kohlenstoff	24	17,64	17,20
5 At. Wasserstoff	5	3,67	3,90
1 At. Sauerstoff	8	5,88	
1 At. Schwefelsäure	40	29,41	28,78

Jodstannäthyl: (SnAe)Jd. Man setzt zu der ätherischen Lösung von Stannäthyl so lange Jod, als noch dessen Farbe verschwindet, und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. Krystallisirt in ausgezeichnet schönen, farblosen, oft 4 Zoll langen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether; schmilzt auf dem Wasserbade zu einem farblosen flüssigen Oele. Langsam erhitzt sublimirt es in ausgezeichnet schönen, leichten Nadeln, wie Benzoesäure. Schon früher wurden einige Analysen dieses Salzes mitgetheilt; ich lasse hier noch einige folgen:

0,630 Grm. Substanz gaben:

0,251 Grm. Kohlensäure = 10,90 Kohlenstoff.

0,136 „ Wasser = 2,38 Wasserstoff.

0,820 Grm. Substanz gaben:

0,368 Grm. Kohlensäure = 11,46 Kohlenstoff.

0,244 „ Wasser = 2,30 Wasserstoff.

0,421 Grm. Substanz gaben:

0,458 Grm. Jodsilber = 58,89 Jod.

1 At. Zinn	59	27,57		
4 At. Kohlenstoff	24	11,21	10,90	11,46
5 At. Wasserstoff	5	2,32	3,38	2,30
1 At. Jod	127	58,80	58,89	58,89
	<hr/>	215	100,00	

Bromstannäthyl: ((SnAc)Br. Wird direct wie die Jodverbindung erhalten. Krystallisirt in ausgezeichnet schönen Nadeln, schmilzt leicht und verhält sich zu Wasser, Weingeist und Aether wie die vorige Verbindung.

0,586 Grm. Substanz gaben:

0,300 Grm. Kohlensäure = 14,00 Kohlenstoff.

0,170 „ Wasser = 3,23 Wasserstoff.

0,946 Grm. Substanz gaben:

0,490 Grm. Kohlensäure = 14,16 Kohlenstoff.

0,258 „ Wasser = 3,02 Wasserstoff.

0,532 Grm. Substanz gaben:

0,590 Grm. Bromsilber = 47,36 Brom.

oder:

1 At. Zinn	59	35,12		
4 At. Kohlenstoff	24	14,28	14,00	14,16
5 At. Wasserstoff	5	3,00	3,23	3,02
1 At. Brom	80	47,60	47,36	47,36
	<hr/>	168	100,0	

Chlorstannäthyl: (SnAc)Chl. Lässt man die Lösung von Stannäthyl oxyd in mit Weingeist verdünnter Salzsäure in einem flachen Gefässe verdunsten, so erhält man silberweiße Krystallnadeln von der Länge der Bodenfläche des Gefässes. Schmilzt schon bei einigen 30° und erstarrt schnell abgekühlt zu einer amorphen Masse; ist sehr flüchtig und sublimirt bei gelinder Wärme, bei welcher die Verbindung noch nicht schmilzt, in prachtvollen harten Krystallnadeln. Verhält sich in den Eigenschaften wie die Brom- und Jodverbindung.

0,500 Grm. Substanz gaben:

0,340 Grm. Kohlensäure = 18,60 Kohlenstoff.

0,178 „ Wasser = 4,80 Wasserstoff.

0,730 Grm. Substanz gaben:

0,502 Grm. Kohlensäure = 18,80 Kohlenstoff.

0,252 „ Wasser = 4,00 Wasserstoff.

0,500 Grm. Substanz gaben:

0,570 Grm. Chlorsilber = 28,30 Chlor.

0,523 Grm. Substanz gaben:

0,583 Grm. Chlorsilber = 28,25 Chlor.

oder:

1 At. Zinn	59	48,35		
4 At. Kohlenstoff	24	19,43	18,60	18,80
5 At. Wasserstoff	5	4,06	4,80	4,00
1 At. Chlor	35,5	28,86	28,30	28,25
		<hr/>		
		123,5	100,00	

Metylestannäthyl: Sn₂Ae₂.

Die Jodverbindung dieses Radicales scheidet sich zuerst aus, wenn die weingeistige Lösung der gemengten Jodsalze der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Auf gleiche Weise erhielt ich auch zwei Mal die Chlorverbindung des Radicales. Das Radical selbst konnte ich nicht auffinden. Die Procentzusammensetzung des Radicales ist die gleiche, wie die des Stannäthyls. Das Atomgewicht = 176.

Metylestannäthylöxyd: (Sn₂Ae₂)O. Wird durch Ammoniak aus seinen Verbindungen gefällt und gleicht ganz dem Stannäthylöxyd.

Jodmetylestannäthyl: (Sn₂Ae₂)Jd. Ein in Weingeist schwer lösliches Salz, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung oben angegeben wurde.

Chlormetylestannäthyl: (Sn₂Ae₂)Cbl. Diese Verbindung ist in Weingeist schwer löslich und scheidet sich aus der heissen weingeistigen Lösung in glänzend weissen Blättchen aus. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

0,530 Grm. Substanz gaben:

0,430 Grm. Kohlensäure = 22,14 Kohlenstoff.

0,241 „ Wasser = 4,86 Wasserstoff.

0,842 Grm. Substanz gaben:

0,688 Grm. Kohlensäure = 22,25 Kohlenstoff.

0,341 „ Wasser = 5,00 Wasserstoff.

0,329 Grm. Substanz gaben:

0,266 Grm. Kohlensäure = 22,20 Kohlenstoff.

0,150 „ Wasser = 5,02 Wasserstoff.

0,426 Grm. Substanz gaben:

0,294 Grm. Chlorsilber = 17,06 Chlor.

0,532 Grm. Substanz gaben:

0,363 Grm. Chlorsilber = 16,84 Chlor.

oder:

2 At. Zinn	118	55,79			
8 At. Kohlenstoff	48	22,69	22,14	22,25	22,20
10 At. Wasserstoff	10	4,74	4,86	5,00	5,02
1 At. Chlor	35,5	16,78	17,06	16,84	16,84
		<hr/>			
		211,5	100,00		

Elaylstannäthyl: St_4Ae_4 .

Wie sich aus der Untersuchung der Radicale ergeben, finden sich in der kalten weingeistigen Lösung, aus welcher sich das Stannäthyl und Acetstannäthyl grösstentheils ausgeschieden, noch Radicale vor, welche durch Wasserzusatz aus derselben gefällt, und welche in dem Verhältniss kohlenstoffreicher werden, als die Fällung später erfolgt. So wurden aus derselben nach und nach 5 Portionen ausgefällt, von denen die erste 27,45, die zweite 28,08, die dritte 30,90 und die vierte und fünfte zwischen 34,72 und 34,42 p. C. Kohlenstoff enthielten. Die letzten Portionen hinterliessen, nachdem die Radicale in Jodverbindungen übergeführt waren, nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung ölige Flüssigkeiten, aus welchen sich nach längerem Stehen Krystalle von Jodelaylstannäthyl ausschieden. Das Radical dieser Verbindung macht den wesentlichen Theil der dritten Portion aus. Dieser Theil ist vollkommen farblos, ölig, und besitzt ein spec. Gewicht von 1,410. Die procentische Zusammensetzung des Elaylstannäthyls ist die gleiche wie die des Stannäthyls und sein Atomgewicht = 352.

Elaylstannäthyl oxyd: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{O}$. Dieses Oxyd erscheint, wie das Stannäthyl oxyd, als ein schneeweisses, amorphes Pulver, welches aus seinen Verbindungen durch Ammoniak in Gestalt eines flockigen Niederschlages gefällt wird. Auch von reinem Kali wird es gefällt, löst sich aber in einem geringen Ueberschuss desselben wieder auf. In Wasser ist es ganz unlöslich, löst sich dagegen in geringer Menge in kochendem Weingeist

und reichlicher in Aether, scheidet sich aber aus den Lösungen wieder als amorphes Pulver aus. Mit den Säuren bildet es farblose in Weingeist und in Aether lösliche Salze, welche durch einen grossen Wasserzusatz aus der weingeistigen Lösung gefällt werden, wodurch sie sich wesentlich von den Stannäthyl-oxydsalzen unterscheiden. Die Salze fühlen sich in trockenem Zustande fettig, campherartig an und besitzen einen schwachen eigenthümlichen Geruch. Das Oxyd besteht aus:

4 At. Zinn	236	65,55
16 At. Kohlenstoff	196	26,66
20 At. Wasserstoff	20	5,55
1 At. Sauerstoff	8	2,24
	360	100,00

Salpetersaures Elaylstannäthyl-oxyd: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{O}, \text{NO}_3$. Man erhält diese Verbindung, wenn man das Gemenge der Radicale, welche durch Wasser aus der kalten weingeistigen Lösung gefällt werden, besonders die letzten Portionen, in einem Gemische von Weingeist und Aether löst, die gelösten Radicale genau durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt, und die vom Silberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunstet. In dem öligen Rückstand bilden sich nach einiger Zeit Krystalle. Dieselben werden ausgepresst, und dann mit Aether behandelt, welcher einen Theil ungelöst lässt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt das salpetersaure Elaylstannäthyl-oxyd, jedoch sind nur die letzten Theile, welche sich ausscheiden, die ganz reine Verbindung. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate. (Die Bestimmung der Salpetersäure geschah durch kohlen-sauren Baryt, mit welchem die weingeistige Lösung des Salzes digerirt wurde, auf die schon angegebene Weise.)

0,815 Grm. Substanz gaben:

0,420 Grm. Kohlensäure = 22,20 Kohlenstoff.

0,240 „ Wasser = 5,20 Wasserstoff.

0,432 Grm. Substanz gaben:

0,126 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,43 Salpetersäure,
oder:

4 At. Zinn	236	57,01	
16 At. Kohlenstoff	96	23,14	22,23
20 At. Wasserstoff	20	4,83	5,02
1 At. Sauerstoff	8	1,98	
1 At. Salpetersäure	54	13,04	13,43
	404	100,00	

Jodelaylstannäthyl: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{Jd}$. Diese schöne Verbindung krystallisirt gewöhnlich in rhombischen Tafeln; manchmal erhält man sie auch in schuppigen und in nadelförmigen Krystallen, welche sich fettig anfühlen und leicht zerreiben lassen. In Wasser ist die Verbindung ganz unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und namentlich in Aether. Die Darstellung des Salzes und die Analyse desselben sind oben angegeben.

Bromelaylstannäthyl: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{Br}$. Die Verbindung, welche in den Eigenschaften mit der vorigen übereinkommt, wird erhalten, wenn das gemengte Radical (s. die salpetersaure Verbindung) in der weingeist-ätherischen Lösung mit Brom gesättigt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. In dem öligen Rückstande bilden sich Krystalle, welche ausgepresst und dann aus der ätherischen Lösung umkrystallisirt werden. Die Krystalle, welche sich zuletzt ausscheiden sind die Verbindung, die aber nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden.

0,678 Grm. Substanz gaben:

0,530 Grm. Kohlensäure = 21,40 Kohlenstoff.

0,278 „ Wasser = 4,56 Wasserstoff.

0,585 Grm. Substanz gaben:

0,476 Grm. Kohlensäure = 22,22 Kohlenstoff.

0,255 „ Wasser = 4,78 Wasserstoff.

0,185 Grm. Substanz gaben:

0,150 Grm. Kohlensäure = 22,17 Kohlenstoff.

0,547 Grm. Substanz gaben:

0,231 Grm. Bromsilber = 18,08 Brom.

oder:

4 At. Zinn	236	52,57			
16 At. Kohlenstoff	96	22,27	21,40	22,22	22,17
20 At. Wasserstoff	20	4,63	4,56	4,78	
1 At. Brom	80	18,53	18,08	18,08	18,28
		<u>432</u>	100,00		

Chloreylstannäthyl: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{Chl}$. Diese Verbindung krystallisirt zuletzt heraus, wenn das Gemenge der Oxyde in Weingeist und Salzsäure gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. In den Eigenschaften kommt sie mit den vorigen Verbindungen überein. Sie besteht aus:

4 At. Zinn	236	61,18
16 At. Kohlenstoff	96	24,76
20 At. Wasserstoff	20	5,16
1 At. Chlor	35,5	8,90
	<hr/>	<hr/>
	387,5	100,00

Acetstannäthyl: Sn_4Ae_3 .

Dieses Radical scheidet sich, gemengt mit Stannäthyl, beim Erkalten der weingeistigen Lösung aus, nachdem der Aether abdestillirt ist (m. s. oben die Untersuchung der Radicale), und ist der wesentliche Theil des Radicalgemenges, welches zuerst durch Wasserzusatz aus der kalten weingeistigen Flüssigkeit gefällt wird. In seinem reinen Zustande konnte ich es nicht erhalten, es besitzt aber im Allgemeinen die Eigenschaften, welche oben angegeben wurden. Dasselbe besteht aus:

4 At. Zinn	236	70,00
12 At. Kohlenstoff	72	22,29
15 At. Wasserstoff	15	7,71
	<hr/>	<hr/>
	323	100,00

Acetstannäthyl oxyd: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{O}$. Dieses Oxyd wird, wie die bereits erwähnten Oxyde, aus der Jodverbindung durch Ammoniak als ein weisses, amorphes, in Kalilauge lösliches Pulver gefällt und steht in seinen Verhältnissen dem Elaylstannäthyl oxyd am nächsten. Die Salze sind in Wasser kaum löslich, lösen sich aber in Weingeist und, wie das salpetersaure Salz, auch etwas in Aether. Das Oxyd besteht aus:

4 At. Zinn	236	68,28
12 At. Kohlenstoff	72	21,75
15 At. Wasserstoff	15	4,53
1 At. Sauerstoff	8	5,44
	<hr/>	<hr/>
	331	100,00

Salpetersaures Acetstannäthyl oxyd: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_3)\text{O}, \text{NO}_5$. Man erhält dieses Salz gemeinschaftlich mit salpetersaurem Elaylstannäthyl oxyd, wenn man die gemengten Radicale, welche durch Waschen aus der weingeistigen kalten Lösung gefällt werden, durch salpetersaures Silberoxyd in salpetersaure Salze überführt. Da es in Aether schwer löslich ist, so kann es durch mehrmaliges Behandeln mit kaltem Aether und Umkrystallisiren aus der ätherisch-weingeistigen Lösung, aus welcher es zuerst sich ausscheidet, jedoch nur schwierig, rein erhalten werden. Am besten stellt man es dar, wenn man die reine Jodverbindung, welche

ich einige Mal in grosser Menge erhielt, genau mit salpetersaurem Silberoxyd in der weingeistigen Lösung zersetzt. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden, ziemlich harten Krystallen, welche beim Erhitzen ohne Verpuffung abbrennen. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,584 Grm. Substanz gaben:

0,390 Grm. Kohlensäure = 18,32 Kohlenstoff.

0,245 „ Wasser = 4,67 Wasserstoff.

0,631 Grm. Substanz gaben:

0,180 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,67 Salpetersäure.

oder:

4 At. Zinn	236	61,30	
12 At. Kohlenstoff	72	18,70	18,32
15 At. Wasserstoff	15	3,89	4,67
1 At. Sauerstoff	8	2,09	
1 At. Salpetersäure	54	14,02	13,67
	<hr/>	<hr/>	
	385	100,00	

Jodacetstannäthyl: (Sn_4Ae_3)Jd. Diese Verbindung, die bereits schon mehrmals erwähnt wurde, krystallisirt aus der ätherischen Lösung gewöhnlich in ausgezeichnet schönen sternförmig gruppirten Nadeln, öfters aber auch, und namentlich aus der weingeistigen Lösung, in kleinen nadelförmigen Krystallen. Unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Weingeist und Aether, jedoch weniger leicht als das Jodelaylstannäthyl. Fast geruchlos. Die Analysen dieses Salzes sind oben angegeben. (Einige Mal erhielt ich auch sternförmig gruppirte Nadeln, welche wie Schnee aussahen, aber nur 24,4 und 23,9 p. C. Jod enthielten, also 4 p. C. weniger als das Jodacetstannäthyl.)

Bromacetstannäthyl: (Sn_4Ae_3)Br. Man erhält dieses Salz gemeinschaftlich mit Bromelaylstannäthyl, wenn die ätherische Lösung der gemengten Radicale, welche aus der kalten weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt werden, mit Brom gesättigt, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Das Salz scheidet sich dann zuerst in kleinen nadelförmigen Krystallen aus.

0,500 Grm. Substanz gaben:

0,241 Grm. Bromsilber = 20,50 Brom.

4 At. Zinn	236	58,56	
12 At. Kohlenstoff	72	17,86	
15 At. Wasserstoff	15	3,73	
1 At. Brom	80	19,85	20,50
	<hr/> 403	<hr/> 100,00	

Methstannäthyl: Sn_2Ae_3 .

Dieses Radical ist, nebst dem Aethstannäthyl, das interessanteste der ganzen Gruppe. Die letzten Portionen, welche aus der kalten weingeistigen Lösung der gemengten Radicale durch Wasser gefällt werden, bestehen hauptsächlich aus Methstannäthyl und Aethstannäthyl. Dieses Gemenge ist vollkommen farblos und besitzt ein spec. Gewicht = 1,320. Diese Gemenge sind flüchtig und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den bereits Abgehändelten. Das Methstannäthyl besteht aus:

2 At. Zinn	118	56,83
12 At. Kohlenstoff	72	35,12
15 At. Wasserstoff	15	8,05
	<hr/> 205	<hr/> 100,00

Methstannäthyl oxyd: $(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{O}$. Um die reine Basis zu erhalten, stellt man sich erst nach der früher umständlich angegebenen Methode das reine schwefelsaure Salz dar. Dasselbe wird in Weingeist gelöst, die Lösung mit Barytwasser vermischt und das Ganze auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von circa 80° zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird mit wasserfreiem Weingeist geschüttelt, hierauf wird filtrirt und die weingeistige Lösung der Basis bei möglichst abgehaltener Luft, am besten unter der Glocke über Schwefelsäure, verdunstet. Bei einer gewissen Concentration bilden sich schöne säulenförmige, durchsichtige Krystalle, welche das Hydrat der Basis darstellen. Diese Krystalle schmelzen schon unter 100° zu einer öligen Flüssigkeit und verflüchtigen sich nach und nach, jedoch nur sehr langsam, so dass man die weingeistige Lösung ohne merklichen Verlust der Basis auf dem Wasserbade verdunsten kann. Die Krystalle scheinen noch ausser Hydratwasser Krystallwasser zu enthalten. Wegen der Flüchtigkeit der Basis ist es mir nicht gelungen, ihr dasselbe durch Erhitzen zu entziehen. Schmilzt man die Krystalle auf dem Wasserbade und hält man über die geschmolzene Masse einen mit Salzsäure befeuchteten Stab, so bilden sich weisse Nebel. Unter der Glocke über

Schwefelsäure nimmt das Gewicht der Krystalle stets ab; sie verlieren ihre Durchsichtigkeit aber nicht, ohne Zweifel weil Basis und Wasser gemeinschaftlich verdunsten. Ueber gebranntem Kalk verlieren sie ein wenig an ihrer Durchsichtigkeit. Das Hydrat ist in Wasser schwer löslich, es löst sich aber ziemlich leicht selbst in wasserhaltigem Weingeist und auch in Aether. Nach der Analyse der Salze besteht das reine Oxyd aus:

2 At. Zinn	118	55,40
12 At. Kohlenstoff	72	34,27
15 At. Wasserstoff	15	7,04
1 At. Sauerstoff	8	3,29
	<hr/> 213	<hr/> 100,00

Die Zusammensetzung des Hydrates ist:

1 At. Methstannäthyloxyd	213	35,85
1 At. Wasser	9	4,15
	<hr/> 222	<hr/> 100,00

Das Methstannäthyloxyd schliesst sich in Beziehung der basischen Eigenschaften an die reinen alkalischen Basen an. Es scheidet das Ammoniak, die Bittererde, das Zinkoxyd, überhaupt alle Metalloxyde aus ihren Salzen. Stark geröthetes Lakmuspapier wird sogleich gebläut; sein Geschmack ist ätzend, penetrant, verbreitet sich im ganzen Schlunde und ist sehr lange anhaltend. An der Luft zieht die Basis schnell Kohlensäure an, welche ihr durch Aetzkalk wieder entzogen werden kann. Mit den Säuren bildet das Methstannäthyloxyd, mit Ausnahme der Salpetersäure, schön krystallisirbare Salze, welche sich sämmtlich in Weingeist und auch in Aether lösen.

Schwefelsaures Methstannäthyloxyd: $(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{O}, \text{SO}_3$. Dieses Salz krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in ausgezeichnet schönen, luftbeständigen, säulenförmigen Krystallen; sie besitzen keinen starken Geruch und reizen heftig zum Niesen. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, es löst sich aber leicht in Weingeist. Die Analysen dieses Salzes sind oben mitgetheilt.

Salpetersaures Methstannäthyloxyd: $(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{O}, \text{NO}_3$. Diese Verbindung kann direct und durch Zersetzung der Haloidverbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten werden. Direct erhält man sie, wenn man zu der weingeistigen Lösung der Basis verdünnte Salpetersäure setzt, und die Mischung hierauf mit Aether und so viel Wasser schüttelt, dass sich die ätherische

Lösung des Salzes ausscheidet. Nach dem Verdunsten bleibt dieselbe in Gestalt einer syrupdicken Masse zurück, welche in der Kälte einen farblosen, durchsichtigen, firnissähnlichen Körper darstellt. Die Verbindung ist in Weingeist und Aether leicht löslich, und brennt ohne Verpuffung mit einer matten Luftentwicklung ab.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde die weingeistige Lösung des Salzes mit Barytwasser vermischt und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockniss abgedampft. Der Rückstand wurde mit ätherhaltigem Weingeist ausgezogen, das Ungelöste mit Wasser behandelt, in die wässerige Lösung Kohlensäure geleitet, hierauf filtrirt und der Baryt aus dem Filtrate durch Schwefelsäure gefällt.

0,528 Grm. Salz gaben;

0,320 Grm. schwefelsauren Baryt = 20,60 Salpetersäure.

Dasselbe besteht aus:

2 At. Zinn	118	44,18	
12 At. Kohlenstoff	72	26,93	
18 At. Wasserstoff	15	5,62	
1 At. Sauerstoff	8	3,05	
1 At. Salpetersäure	54	20,22	20,60

Jodsaures und bromsaures Methstannäthyl oxyd. Setzt man zu der weingeistigen Lösung des Methstannäthyl oxyds so lange Jod oder Brom, als noch deren Farbe verschwindet, so scheiden sich kleine glänzende Krystalle aus, welche beim Erhitzen schwach verpuffen, und in der Lösung befindet sich Jod- oder Brommethstannäthyl.

Jodmethstannäthyl: $(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{Jd}$. Diese Verbindung, welche sich fast immer bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium gemeinschaftlich mit Jodäthstannäthyl bildet, erhält man nur rein, wenn die weingeistige Lösung des Oxydes mit wässriger Jodwasserstoffsäure, Aether und so viel Wasser geschüttelt wird, dass sich die ätherische Lösung der Verbindung ausscheidet. Wird die ätherische Lösung verdunstet, so bleibt das Jodmethstannäthyl zurück und ist mit einer kleinen Schicht Wasser bedeckt. Das letztere wird entfernt und die Verbindung mit einigen Stückchen Chlorcalcium in Berührung gebracht, und nach einiger Zeit von demselben abgossen. Das Jodmethstannäthyl erscheint als eine dünnflüssige, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit und besitzt einen durchdringenden Geruch

nach Senföl, welcher die Augen stark angreift und heftig zum Niesen reizt. Obgleich diese Verbindung erst bei 180 bis 200° siedet, so verflüchtigt sie sich doch nach längerer Zeit vollständig auf dem Wasserbade. Mit Weingeist und Aether mischt sich das Jodmethstannäthyl in allen Verhältnissen, Wasser löst es nur in geringer Menge, es löst sich aber leicht in wasserhaltigem Weingeist. Das spec. Gewicht ist = 1,850.

0,532 Grm. Substanz gaben:

0,430 Grm. Kohlensäure = 21,96 Kohlenstoff.

0,220 „ Wasser = 4,58 Wasserstoff.

0,512 Grm. Substanz gaben:

0,415 Grm. Kohlensäure = 22,06 Kohlenstoff.

0,215 „ Wasser = 4,68 Wasserstoff.

0,552 Grm. Substanz gaben:

0,442 Grm. Kohlensäure = 21,83 Kohlenstoff.

0,234 „ Wasser = 4,71 Wasserstoff.

0,600 Grm. Substanz gaben:

0,422 Grm. Jodsilber = 37,93 Jod.

0,258 Grm. Substanz gaben:

0,179 Grm. Jodsilber = 37,55 Jod.

oder:

2 At. Zinn	118	35,44			
12 At. Kohlenstoff	72	21,68	21,96	22,06	21,83
15 At. Wasserstoff	15	4,26	4,58	4,68	4,71
1 At. Jod	127	38,22	37,93	37,93	37,55
		<hr/>			
	332	100,00			

Brommethstannäthyl: (Sn_2Ae_3)Br. Diese Verbindung wird mit Anwendung der Bromwasserstoffsäure auf gleiche Weise gewonnen, wie die Jodverbindung. Auch kann man die weingeistige Lösung des Oxydes mit Brom sättigen, hierauf die Lösung mit Aether und Wasser schütteln und die ätherische Lösung verdunsten. Die Bromverbindung gleicht in den physikalischen Verhältnissen ganz dem Jodmethstannäthyl, ihr spec. Gewicht ist gleich 1,630.

0,470 Grm. Substanz gaben:

0,350 Grm. Bromsilber = 27,66 Brom.

2 At. Zinn	118	41,44	
12 At. Kohlenstoff	72	25,26	
15 At. Wasserstoff	15	5,26	
1 At. Brom	80	28,07	27,66
	<hr/>		
	285	100,00	

Chlormethstannäthyl: $(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{Chl}$. Diese Verbindung erhält man auf gleiche Weise wie das Jod- und Brommethstannäthyl. Setzt man zu der weingeistigen Lösung des schwefelsauren Salzes Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich augenblicklich Chlormethstannäthyl. Eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch noch die vorigen Haloide an Intensität übertrifft. Sie ist die flüchtigste derselben, sie mischt sich mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. Das spec. Gewicht ist 1,320.

0,578 Grm. Substanz gaben:

0,340 Grm. Chlorsilber = 14,55 Chlor.

demnach:

2 At. Zinn	118	49,06	
12 At. Kohlenstoff	72	30,00	
15 At. Wasserstoff	15	6,18	
1 At. Chlor	35,5	14,76	14,55
	<u>240,5</u>	<u>100,00</u>	

Aethstannäthyl: Sn_4Ae_5 .

Ueber das Vorkommen und die Eigenschaften dieses Radicales vergleiche man das, was beim Methstannäthyl angegeben wurde. Das reine Aethstannäthyl besteht aus:

4 At. Zinn	236	61,94
20 At. Kohlenstoff	120	31,53
25 At. Wasserstoff	25	6,53
	<u>381</u>	<u>100,00</u>

Aethstannäthyl oxyd: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{O}$. Diese Basis wird aus dem reinen schwefelsauren Aethstannäthyl oxyd (s. oben) auf gleiche Weise gewonnen, wie das Methstannäthyl oxyd aus dem schwefelsauren Methstannäthyl oxyd. Es krystallisirt als Hydrat aus der weingeistigen Lösung in warzenförmigen Drusen. In seinen Eigenschaften kommt es mit dem Methstannäthyl oxyd überein; es ist eine sehr starke Basis, bläut rothes Lakmuspapier, schmeckt ätzend und scharf, scheidet Ammoniak und die Metalloxyde aus seinen Verbindungen, ist in Wasser schwer, aber leicht in Weingeist und in Aether löslich, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, giebt mit den Säuren krystallisirbare in Weingeist lösliche Salze etc. Jedoch scheint es in seinen basischen Eigenschaften dem Methstannäthyl etwas nachzustehen. Die reine Basis besteht aus:

4 At. Zinn	236	60,66
20 At. Kohlenstoff	120	30,84
25 At. Wasserstoff	24	6,42
1 At. Sauerstoff	8	2,08
	<hr/>	
	389	100,00

Das Hydrat, welches einige Zeit auf dem Wasserbade in flüssigem Zustande erhalten, aber nicht ganz frei von Kohlensäure war, gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,536 Grm. Substanz gaben:

0,548 Grm. Kohlensäure = 28,00 Kohlenstoff.

0,310 „ Wasser = 6,41 Wasserstoff.

4 At. Zinn	236	56,42	
20 At. Kohlenstoff	120	30,26	28,00
26 At. Wasserstoff	25	6,30	6,41
2 At. Sauerstoff	16	7,02	
	<hr/>		
	397	100,00	

oder:

1 At. Aethstannäthyloxyd	389	97,73
1 At. Wasser	9	2,27
	<hr/>	
	398	100,00

Schwefelsaures Aethstannäthyloxyd: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{O}, \text{SO}_3$. Die Darstellung und Zusammensetzung dieses Salzes sind oben mitgetheilt. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen Krystallnadeln, welche an der Luft schnell ihre Durchsichtigkeit verlieren. In Wasser ist es kaum und in Weingeist schwerer löslich, als das entsprechende Methstannäthyloxydsalz.

Salpetersaures Aethstannäthyloxyd: $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{O}, \text{NO}_5$. Man erhält diese Verbindung auf gleiche Weise wie das salpetersaure Methstannäthyloxyd, mit dem es auch in seinen Eigenschaften übereinkommt.

Jod- und bromsaures Aethstannäthyloxyd scheiden sich aus, wenn die weingeistige Lösung des Oxydes mit Jod oder Brom gesättigt wird.

Die *Haloidverbindungen* des Aethstannäthyls unterscheiden sich von den Haloiden des Methstannäthyls fast nur dadurch, dass sie dickflüssig sind und ein geringeres spec. Gewicht besitzen. Im Geruch, im Verhalten zu Wasser, Weingeist und Aether kommen sie ganz mit dem letztern überein. Auch die Darstellung ist die gleiche; man schüttelt die weingeistige Lösung des Oxydes mit der entsprechenden Wasserstoffsäure, Aether und Wasser, verdunstet die ätherische Lösung auf dem Wasserbade und trocknet die Verbindungen über Chlorcalcium.

Jodäthstannäthyl: (Sn_4Ae_5)Jd. bildet sich gleichzeitig mit Jodmethstannäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium. Vollkommen farblose, dickölige Flüssigkeit von 1,724 spec. Gewicht. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,610 Grm. Substanz gaben:

0,532 Grm. Kohlensäure = 23,75 Kohlenstoff.

0,298 „ Wasser = 5,08 Wasserstoff.

0,537 Grm. Substanz gaben:

0,452 Grm. Kohlensäure = 22,92 Kohlenstoff.

0,254 „ Wasser = 5,21 Wasserstoff.

0,480 Grm. Substanz gaben:

0,228 Grm. Jodsilber = 25,62 Jod.

0,530 Grm. Substanz gaben:

0,260 Grm. Jodsilber = 26,43 Jod.

oder:

4 At. Zinn	236	46,46		
20 At. Kohlenstoff	120	23,62	23,75	22,92
25 At. Wasserstoff	25	4,90	5,08	5,21
1 At. Jod	127	25,02	25,62	26,43
	508	100,00		

Bromäthstannäthyl: (Sn_4Ae_5)Br. Weniger dickflüssig als die Jodverbindung von 1,48 spec. Gewicht.

0,530 Grm. Substanz gaben:

0,219 Grm. Bromsilber = 17,40 Brom.

Diese Verbindung besteht demnach aus:

4 At. Zinn	236	51,30		
20 At. Kohlenstoff	120	26,04		
25 At. Wasserstoff	25	5,28		
1 At. Brom	80	17,38	17,40	
	461	100,00		

Chloräthstannäthyl: (Sn_4Ae_5)Chl. Gleicht ganz der Bromverbindung und besitzt ein spec. Gewicht = 1,30.

0,630 Grm. Substanz gaben:

0,210 Grm. Chlorsilber = 8,14 Chlor.

Die Verbindung ist demnach zusammengesetzt aus:

4 At. Zinn	236	56,66		
20 At. Kohlenstoff	120	28,38		
25 At. Wasserstoff	25	6,44		
1 At. Chlor	35,5	8,52	8,14	
	416,5	100,00		

Bringt man in die Haloïdverbindungen Kalium oder Natrium, so werden sie augenblicklich reducirt; durch diese Zersetzung

ist ein Mittel gegeben, die reinen Radicale zu erhalten, auch habe ich mir auf diese Weise eine kleine Menge Methstannäthyl dargestellt. Wirkt das Metall nicht mehr ein, so entzieht man der Masse durch Aether das Radical und verdunstet die ätherische Lösung. Bei den festen Verbindungen möchte jedoch dieser Weg kein genügendes Resultat geben.

Ich schliesse die Abhandlung mit einigen allgemeinen Betrachtungen. Aus den mitgetheilten Untersuchungen geht hervor, dass mit den Radicalen bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium gleichzeitig, jedoch nicht immer, auch die Jodverbindungen derselben gebildet werden. Lässt man auf Antimonkalium Jodäthyl reagiren, so erhält man neben Stibäthyl: StAe_3 auch noch Jodstibäthylum: StAe_4Jd . Die Bildung des letztern erfolgt einfach, indem mit dem Stibäthyl noch 1 At. Jodäthyl sich vereinigt. Das Verhältniss beider Verbindungen ist das gleiche wie zwischen Ammoniak und Jodammonium. Die Beziehungen hingegen zwischen den Stannäthylen und ihren entsprechenden Jodverbindungen sind die nämlichen, wie die zwischen den Metallen und ihren correspondirenden Haloiden. Wie erklärt sich nun die gleichzeitige Bildung der Radicale und ihrer Jodverbindungen bei der wechselseitigen Reaction des Jodäthyls und des Zinnnatriums? Und in der That ist die Antwort auf diese Frage nicht so leicht zu geben. Wie Cahours gezeigt hat, erhält man Jodstannäthyl: $(\text{SnAe})\text{Jd}$. nebst Jodzinn, wenn Jodäthyl mit Zinn in einer geschlossenen Röhre einer Temperatur von 180° ausgesetzt wird. Das Jodzinn kann sich allein nur auf Kosten des Jods im Jodäthyl bilden, es muss Aethyl frei werden, welches sich mit Zinn zu Zinnäthyl vereinigt. Nimmt man nun an, das Zinnäthyl reducire einen andern Theil Jodäthyl unter Bildung von Jodzinnäthyl, so muss, wie sich von selbst versteht, entweder Aethyl oder Zinnäthyl zum Vorschein kommen. Von einem Auftreten dieser Stoffe erwähnt aber Cahours nichts; ich bin jedoch überzeugt, dass neben dem Jodstannäthyl auch Stannäthyl gebildet wurde. Cahours hat nämlich nach stattgefundener Reaction die Masse mit Weingeist ausgezogen; in demselben ist aber das Stannäthyl unlöslich, er

bekam daher in der Lösung nur das Jodstannäthyl und das erstere blieb in dem Rückstande. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium bildet sich, wie ich mich überzeugt habe, kein Jodzinn, und wie bereits schon bemerkt wurde, werden die Haloide der Stannäthyle sogleich reducirt, wenn sie mit Kalium oder Natrium zusammengebracht werden. In Beziehung auf das gleichzeitige Auftreten der Radicale und ihrer entsprechenden Jodverbindungen bei der Reaction des Jodäthyls auf Zinnnatrium können 2 Erklärungen gegeben werden, die allerdings in ihren Endresultaten mit einander übereinkommen. Der einfachste Fall ist die Bildung von Stannäthyl: SnAe , und Jodstannäthyl: $(\text{SnAe})\text{Jd}$. Nach der einen Ansicht entsteht bei der ersten Reaction Zinnäthyl und Jodnatrium: $\text{SnNa} + \text{AeJd} = \text{SnAe} + \text{NaJd}$. Das Stannäthyl wirkt nun auf einen zweiten Theil Jodäthyl ein, es entsteht Jodstannäthyl, während das freigeordnete Aethyl sich mit dem im Ueberschuss vorhandenen Zinn zu Stannäthyl vereinigt: $\text{SnAe} + \text{Sn} + \text{AeJd} = (\text{SnAe})\text{Jd} + \text{SnAe}$. Ist aber das Natrium im Ueberschuss, so wirkt dieses allein reducirend auf das Jodäthyl, und in diesem Falle entsteht kein Jodstannäthyl. Auch kann man annehmen, dass bei einem Ueberschuss von Natrium das gebildete Jodstannäthyl wieder ganz oder theilweise reducirt werde. Die andere Erklärung ist: im ersten Momente der Einwirkung reagiren 2 At. Jodäthyl auf 2 At. Zinn und 1 At. Natrium unter Bildung von Stannäthyl, Jodstannäthyl und Jodnatrium. $2 \text{AeJd} + 2 \text{Sn} + \text{Na} = \text{SnAe} + (\text{SnAe})\text{Jd} + \text{NaJd}$. Im zweiten Momente wird das gebildete Jodstannäthyl entweder ganz oder theilweise durch noch vorhandenes Natrium reducirt. Wirkt Jodäthyl auf Zinn allein ein, so vertritt ein Theil des letztern die Stelle des Natriums, die Erklärung des Vorganges ist daher die gleiche. Reagiren auf 4 At. Zinn und 3 At. Natrium 4 At. Jodäthyl, so bilden sich 1 At. Jodelaystannäthyl und 3 At. Jodnatrium: $4 \text{Sn} + 3 \text{Na} + 4 \text{AeJd} = (\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{Jd} + 3 \text{NaJd}$, und ebenso erhält man bei der Einwirkung von 3 At. Jodäthyl auf 2 At. Zinn und 2 At. Natrium 1 At. Jodmethstannäthyl und 2 At. Jodnatrium: $2 \text{Sn} + 2 \text{Na} + 3 \text{AeJd} = (\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{Jd} + 2 \text{NaJd}$. Ist nun noch Natrium zugegen, so wird den Jodverbindungen das Jod entzogen und so die reinen Radicale erhalten; so geben 2 At. Zinn 3 At. Natrium und 3 At. Jodäthyl 1 At. Sn_2Ae_3 und 3 At. NaJd . So erklärt

es sich auf eine sehr einfache Weise, dass nach der Zusammensetzung des Zinnnatriums, je nachdem das Jodäthyl im Ueberschuss einwirkt oder nicht, je nach der Heftigkeit der Einwirkung, die durch einen grössern oder geringern Zusatz von Sand modificirt werden kann, verschiedene Verbindungen gebildet werden können, und dass man bei Wiederholung der Operation, wenn die Verhältnisse abgeändert werden, oft ganz andere Resultate erhält. Bei meinen Untersuchungen habe ich einigemal Verbindungen erhalten, die ich nicht aufgenommen, weil ich die Bedingungen nicht kenne, unter welchen sie sich bildeten.

Wurtz hat, wie bekannt, zuerst gezeigt, dass der Wasserstoff im Ammoniak theilweise durch Aethyl substituirt werden kann, und aus den zahlreichen Untersuchungen von Hofmann hat sich ergeben, dass überhaupt die Radicale der Methyl- und Benzidgruppe die Fähigkeit besitzen, den Wasserstoff in demselben nicht nur theilweise, sondern auch ganz zu vertreten, und Verbindungen bilden, welche in allen Verhältnissen mit dem Ammoniak übereinkommen, ja in den basischen Eigenschaften dasselbe noch übertreffen. Ebenso wie der Wasserstoff durch die organischen Radicale kann auch der Stickstoff des Ammoniaks durch Arsen, Antimon und Wismuth ersetzt werden; so entsprechen dem Ammoniak NH_3 die Verbindungen AsH_3 , StH_3 , und ohne Zweifel auch ein Wismuthwasserstoff BiH_3 , und correspondirend mit diesen Wasserstoffverbindungen sind Stibäthyl StAe_3 , Stibmethyl StMe_3 , Wismuthäthyl BiAe_3 etc. Wie das Ammoniak bilden sämmtliche Radicale dieser Gruppe mit 1 At. H, Me, Ae, etc. metallähnliche Körper, welche sich stränge an die alkalischen Metalle anschliessen und Verbindungen geben, begabt mit allen Charakteren der unorganischen Salze.

Vergleicht man mit den genannten Radicalen die beschriebenen Stannäthyle, so ergeben sich in jeder Beziehung abweichende Verhältnisse. Während das Stibmethyl StMe_3 erst durch Aufnahme von 1 At. Methyl zu einem metallischen Körper dem Stibmethylium wird, verhalten sich die Stannäthyle schon an und für sich wie Metalle. Das Methstannäthyl Sn_2Ae_3 vereinigt sich direct mit 1 At. Sauerstoff zu einer Basis, welche in den alkalischen Eigenschaften vollkommen dem Stibmethyliumoxyd entspricht, und während die Arsen-, Wismuth- und Antimonradicale nur 1 At. Metall enthalten, finden sich in den Stannäthylen

mehrere Atome Zinn vor. Dagegen correspondiren die letztern wohl bekannten aus Kohlen- und Wasserstoff zusammengesetzten organischen Radicalen. Substituirt man nämlich in den Stannäthylen die Aethylatome durch Wasserstoff und die Zinnatome durch Kohlenstoff, so ist

das Metylenstannäthyl	Sn_2Ae_2	gleich dem Metylen	C_2H_2 ,
„ Elaylstannäthyl	Sn_4Ae_4	„ „ Elayl	C_4H_4 ,
„ Acetstannäthyl	Sn_4Ae_3	„ „ Acetyl	C_4H_3 ,
„ Methstannäthyl	Sn_2Ae_3	„ „ Methyl	C_2H_3 ,
„ Aethstannäthyl	Sn_4Ae_5	„ „ Aethyl	C_4H_5 ,

und so gelangt man ungesucht zu dem Resultate, dass auf gleiche Weise wie der Stickstoff im Ammoniak und in den entsprechenden Verbindungen desselben mit Aethyl, Methyl etc. substituirt werden kann, durch Arsen, Antimon und Wismuth, der Kohlenstoff in den organischen Radicalen vertretbar ist durch Zinn (und wie ich in einer folgenden Abhandlung zeigen werde auch durch Blei), und zu dem weiteren Schlusse, dass auch aus Zinn und Wasserstoff bestehende Radicale darstellbar sein müssen, welche den Hydrocarbylen in gleicher Weise entsprechen, wie Antimon- oder Arsenwasserstoff dem Ammoniak. Bereits haben in dieser Richtung angestellte Versuche schon so viel ergeben, dass das Gesagte nicht bloss das Resultat der Speculation, sondern in der Wirklichkeit begründet ist, und ich hoffe die Belege hiefür in nicht zu langer Zeit geben zu können.

Substituirt man die mit dem Aethyl in den Stannäthylen verbundenen Zinnatome durch Kohlenstoffatome, so ergeben sich Radicale, welche den Formeln: C_2Ae_2 , C_4Ae_4 , C_4Ae_3 , C_2Ae_3 und C_4Ae_5 entsprechen, und welche zu dem Metylen C_2H_2 , dem Elayl C_4H_4 , dem Acetyl C_4H_3 , dem Methyl C_2H_3 und dem Aethyl C_4H_5 in dem gleichen Verhältnisse stehen, wie das Aethylamin NAe_3 zu dem Ammoniak NH_3 oder das Stibäthyl StAe_3 zu dem Antimonwasserstoff StH_3 . Wie bekannt zerfallen die Hydrocarbyle, je nach dem Verhältniss ihrer Kohlen- und Wasserstoffatome, in 2 Classen. Die der erstern, welche ich Hydroisocarbyle genannt habe, bilden eine aufsteigende Reihe, in welcher jedes folgende Glied C_2H_2 mehr enthält als das vorhergehende; so ist Methyl = C_2H_3 und Aethyl = C_4H_5 , Formyl = C_2H und Acetyl = C_4H_3 . Der gleiche Unterschied findet auch statt zwischen Methstannäthyl = Sn_2Ae_3 und Aethstannäthyl = Sn_4Ae_5 , ebenso

zwischen Metylenstannäthyl $= \text{Sn}_2\text{Ae}_3$ und Elaylstannäthyl $= \text{Sn}_4\text{Ae}_4$, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass auch Radicale darstellbar sind, welche den Formeln Sn_6Ae_7 , Sn_8Ae_9 , Sn_6Ae_5 etc. entsprechen. Die Radicale der 2ten Classe, die Hydropolycarbyle, unterscheiden sich von denen der erstern durch ein Plus von 2, 4, 6, 8 Kohlenstoffatomen. Schon in meiner Chemie der organischen Verbindungen habe ich angedeutet und in meinem Grundrisse der organischen Chemie bestimmter ausgesprochen, dass die Hydropolycarbyle als Verbindungen der Hydroisocarbyle mit Kohlenstoff zu betrachten seien. So habe ich angenommen, dass das Allyl C_6H_5 eine Verbindung sei von C_4H_5 oder Aethyl mit $\text{C}_2 = \text{C}_2$, C_4H_5 oder C_2Ae . Sehr wahrscheinlich haben die flüchtigen Oele, welche zu der Gruppe der Terrebene gehören, und welche sich in vielen Beziehungen als Radicale verhalten, eine gleiche Zusammensetzung. Zieht man von der empirischen Formel des Citronenöls C_{10}H_8 zwei Atome Kohlenstoff ab, so bleibt $\text{C}_8\text{H}_8 = 2\text{C}_4\text{H}_4$, und setzt man für C_4H_4 das Zeichen El, so ist die rationelle Formel des Citronenöls C_2El_2 , und die des Terpentinsöls C_4El_4 , entsprechend dem Metylenstannäthyl Sn_2Ae_2 und Elaylstannäthyl Sn_4Ae_4 . Die grosse Zahl der aus gleich viel Atomen Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindungen, welche aus C_6H_6 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ zusammengesetzt sind, lassen sich auf ähnliche Formeln zurückführen; so ist $\text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_2$, $2\text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{Me}_2$; $\text{C}_{10}\text{H}_{10} = \text{C}_2$, $2\text{C}_4\text{H}_5 = \text{C}_2\text{Ae}_2$. Gelingt die Darstellung eines Kohlennatriums, so wird man durch Einwirkung von Jodäthyl auf dasselbe Radicale erhalten, welche den Stannäthylen correspondiren. Dass sich beim Auflösen von Gusseisen in verdünnten Säuren Kohlenwasserstoffe bilden, welche aus mehreren Atomen Kohlen- und Wasserstoff bestehen, ist eine schon längst bekannte Thatsache. So entstehen bei der trockenen Destillation ohne Zweifel zuerst einfache Radicale, wie Methyl, Elayl, Acetyl, welche sich dann mit Kohlenstoff zu Benzin, Tolin, Naphthalin, Kreosot und bei stickstoffhaltigen Substanzen mit Stickstoff zu Methylamin etc. vereinigen. Im Anfang dieser Abhandlung wurde eines Radicales erwähnt, welches aus Sn_6Ae_4 besteht, und welches ohne Zweifel durch Einwirkung von Jodelaylstannäthyl auf noch vorhandenes Zinnnatrium gebildet wurde: $\text{Sn}_2 + \text{Na} + (\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{Jd} = \text{Sn}_6\text{Ae}_4 + \text{NaJd}$. Die Formel dieses Radicales ist dann $\text{Sn}_2, (\text{Sn}_4\text{Ae}_4)$. Substituirt man die

Zinnatome durch Kohlenstoffatome, so erhält man C_2 , (C_4Ae_2) , eine Formel, in welcher die Kohlenstoffatome in 3 besonderen Gruppen erscheinen, deren Gesamtsumme 22 beträgt. Bezeichnet man C_4Ae_4 als Elaylcarboäthyl und setzt man das Zeichen X, so ist die Formel C_2X und entspricht dem Formyl C_2H .

So lassen sich scheinbar sehr complicirte Verhältnisse auf ganz einfache Ausdrücke zurückführen und sie finden eine ungezwungene Erklärung nach der Radicaltheorie, and zwar nach der Radicaltheorie in der ursprünglichen Gestalt, wie sie von Berzelius festgesetzt worden ist. So sind es im Ganzen nur wenige Radicale, gleichsam Grund- oder einfache Radicale, welche sich, gleich den Elementen, in denselben Atomverhältnissen wie der Wasserstoff mit dem Kohlenstoff zu neuen Radicalen vereinigen, welche die gleiche Rolle abermals übernehmen können. Cahours betrachtet das Stannäthyl als Jodäthyl, in welchem Jod durch Zinn substituirt ist $= C_4 \overset{H_5}{Jd} = C_4 \overset{H_5}{Sn}$ und glaubt den Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht darin zu finden, dass beide, Jod und Zinn, in diesen Verbindungen nicht durch die gewöhnlichen Reagentien zu entdecken seien. Allerdings kann das Zinn auf diese Weise in den Stannäthylen nicht nachgewiesen werden; setzt man hingegen zu einer weingeistigen Lösung von Jodäthyl salpetersaures Silberoxyd, so fällt, unter Bildung von salpetersaurem Aethyloxyd, sogleich Jodsilber nieder, und ebenso wird das Jod momentan durch Chlor aus dem Jodäthyl ausgeschieden. Nach der Ansicht von Cahours muss das Methstannäthyl einem Radicale correspondiren $= C_{12}H_{17}$, in welchen 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Zinn substituirt sind $= C_{15} \overset{H_{15}}{Sn_2}$, oder eine Verbindung $= 2 \left(C_4 \overset{H_4}{Sn} \right) + C_4H_5$ darstellen. Ob dieser Ausdruck einfacher ist und mehr der innern Zusammensetzung des Methstannäthyls entspricht, als die Formel Sn_2Ae_2 , überlasse ich der Beurtheilung der Chemiker.

LXIV.

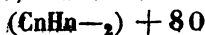
Ueber eine wahrscheinlich neue Bildungsweise der Fettsäure (*Acidum sebacicum*), und über die Constitution der Säuren der Gruppe:
 $(C_n H_{n-2}) + 8O$.

Von

Prof. Dr. *Rud. Wagner* in Nürnberg.

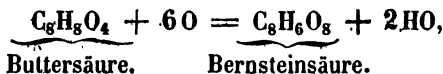
Die Fettsäure (Sebacylsäure, Brenzölsäure) ist bis jetzt nur neben Capron- und Caprylsäure (vielleicht auch Caprinsäure) unter den Producten der Destillation der Oelsäure und solcher Fette aufgefunden worden, welche Oelsäure enthalten. Ausserdem ist sie in der neuern Zeit durch Verseifen des Amides der Ricinusölsäure mittelst Kali dargestellt worden. Die im Folgenden beschriebene, wahrscheinliche Bildungsweise ist vielleicht geeignet,* auf die Constitution der Fettsäure einiges Licht zu werfen.

Die Fettsäure gehört bekanntlich nach Gerhardt zu der Reihe homologer Säuren, welche nach der Formel



zusammengesetzt sind, zu welchen auch Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Bernsteinsäure gehören. Diese Gruppe ist mit Recht *Bernsteinsäuregruppe* genannt worden.

Dessaignes**) erhielt durch Behandeln der Buttersäure mit Salpetersäure Bernsteinsäure:



Da wir C_8 der Buttersäure in der Bernsteinsäure wiederfinden, so musste nach der Analogie zu schliessen die mit der Buttersäure homologe Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_4$, die mit der Bernsteinsäure homologe Fettsäure $C_{20}H_{18}O_8$ ***) liefern, welche zu

*) Dies. Journ. LIV, p. 47.

**) Dies. Journ. LIII, p. 276.

***) Die Richtigkeit dieser Formel ist von Neuem von Bouis (dies. Journ. LIV, p. 47) nachgewiesen worden.

der Caprinsäure in derselben Beziehung steht, wie die Adipinsäure zu der Capronsäure, die Pimelinsäure zu der Oenanthsäure und die Korksäure zur Caprylsäure.

Um zu erfahren, inwieweit diese Voraussetzung richtig sei, suchte ich Caprinsäure in Fettsäure überzuführen. Als erste Substanz wendete ich nicht sowohl Caprinsäure, als vielmehr das Aldehyd der Caprinsäure, das Rautenöl an.*)

Ich übergoss gewöhnliches Rautenöl, ohne es vorher von dem Kohlenwasserstoffe zu befreien, in einer Retorte mit der drei- bis vierfachen Menge verdünnter Salpetersäure und erhitzte das Gemisch über gelindem Feuer bis zum beginnenden Sieden. Das Sieden wurde mehrere Tage lang fortgesetzt, und die übergehende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen, bisweilen auch etwas Salpetersäure nachgefüllt. Die Einwirkung der Säure auf das Rautenöl wurde dergestalt regulirt, dass sich im Halse nur wenig röthliche Dämpfe zeigten. Nachdem das Erhitzen einige Tage lang fortgesetzt worden war, fanden sich in der Retorte zwei Flüssigkeitsschichten, die obere bräunliche bestand aus oxydirtem und theilweise aus noch unverändertem Oele; aus der unteren gelblichen, salpetersauren Schicht hatten sich weisse Flocken in reichlicher Menge abgesetzt. Die beiden Flüssigkeiten wurden vermittelt einer Pipette getrennt, und die untere im Wasserbade bis auf ein geringes Volumen abgedampft. Der während des Abdampfens wahrzunehmende Geruch erinnerte an die höheren Glieder der Reihe der flüchtigen Fettsäuren. Die weingeistige Lösung der oberen Schicht zeigte nach einigen Tagen den charakteristischen Geruch des *pelargonsauren Aethyloxydes*.**) Der Abdampfungsrückstand der unteren Schicht erschien nach dem Erkalten als eine fettähnliche weisse Masse; sie wurde mehremals in siedendem Wasser gelöst. Die aus der wässerigen Lösung abgeschiedene, gereinigte Substanz hatte, nachdem sie zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet worden war, folgende Eigenschaften.

Sie erschien in weissen Blättchen, schmolz bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Platinblech und sublimirte bei stärkerem

*) D. Journ. XLV, p. 327; XLVI, p. 155 und LII, p. 48.

**) Delffs zeigte, dass der sogenannte Oenanthäther pelargonsaures Aethyloxyd sei.

Erhitzen; die Dämpfe reizten zum Husten. Sie löste sich wenig in kaltem Wasser, die Lösung reagirte sauer. Der geringen, mir zu Gebote stehenden Menge wegen konnte ich diese Substanz nicht vollkommen reinigen und sie von einem Nitroproducte befreien.

Ich löste meine Substanz in Weingeist und fällte die weingeistige Lösung mit einer ebenfalls weingeistigen Lösung von neutralem essigsäuren Bleioxyd. Der entstandene weisse flockige Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen und in dem so erhaltenen Bleioxydsalze der Bleigehalt auf gewöhnliche Weise bestimmt.

1,725 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,946 Grm., entsprechend 54,84 p. C. Bleioxyd.

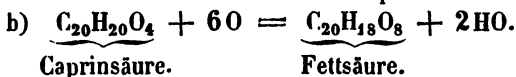
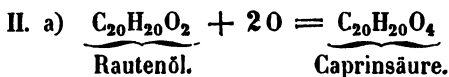
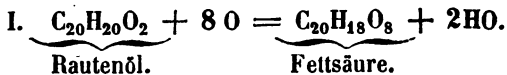
Das fettsäure Bleioxyd:



verlangt 55,02 p. C. Bleioxyd.

Eine Elementaranalyse konnte ich nicht ausführen, da alles Material bei der Bestimmung des Bleioxydes im Bleisalz verbraucht worden war. Obgleich es nun den Anschein hat, als ob die durch Behandeln des Rautenöls mit Salpetersäure erhaltene Säure Fettsäure sei, so fehlen doch noch bestätigende Versuche. Es würde deshalb sehr wünschenswerth sein, wenn ein anderer Chemiker meine Versuche wiederholte und durch Anwendung grösserer Mengen Rautenöl (ich wendete ungefähr 100 Grm. an) das zur vollständigen Untersuchung nothwendige Material beschaffte.

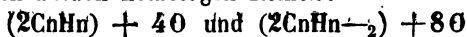
Die Bildung der Fettsäure aus dem Rautenöl würde sich auf folgende Weise ausdrücken lassen:



Als Nebenproduct treten auf Pelargonsäure und vermuthlich auch etwas Korksäure. Auf gleiche Weise kann man durch ähnliche Behandlung aus der Valeriansäure Lipinsäure (Pyroweinsäure), aus der Capronsäure Adipinsäure, aus der Caprylsäure Korksäure und aus der Oenanthylsäure Pimelinsäure erhalten.

Nach den neuesten Versuchen von Dessaignes *) bildet sich durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure auf Valeriansäure eine in schönen rhombischen Säulen krystallisirende Säure; nach Dessaignes ist diese entweder $C_{10}H_9(NO_4)O_4 =$ Nitrovaleriansäure, oder $C_{10}H_7(NO_4)O_4 =$ Nitroangelicasäure. Mir scheint es weit angemessener, anzunehmen, dass diese Säure von der Lipinsäure $C_{10}H_8O_8$ derivire.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass ein Zusammenhang zwischen den beiden homologen Reihen:



nicht zu verkennen ist. Der Zusammenhang tritt aber dadurch noch deutlicher hervor, dass es Gerhard t gelungen ist, mehrere Glieder der Gruppe $(2C_nH_n - 2) + 8O$ durch Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat in Säuren von der Formel $(2C_nH_n) + 4O$ umzuwandeln.

Nachstehende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen den Gliedern beider Gruppen:

A.

Durch Behandeln mit Salpetersäure entsteht aus:

Buttersäure	$C_4H_8O_4$,	Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$,
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$,	Lipinsäure	$C_{10}H_8O_8$,
Capronsäure	$C_{12}H_{12}O_4$,	Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$,
Oenanthsäure	$C_{14}H_{14}O_4$,	Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$,
Caprylsäure	$C_{16}H_{16}O_4$,	Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$,
Caprinsäure	$C_{20}H_{20}O_4$,	Fettsäure	$C_{20}H_{18}O_8$.

B.

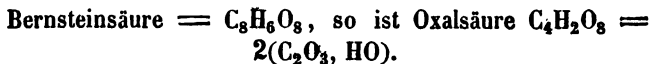
Durch Behandeln mit Kalihydrat entsteht aus:

Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$	Propionsäure	$C_6H_6O_4$,
Lipinsäure	$C_{10}H_8O_8$	Buttersäure	$C_4H_8O_4$,
Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$	Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$,
Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$	Capronsäure	$C_{12}H_{12}O_4$,
Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$	Oenanthsäure	$C_{14}H_{14}O_4$,
Fettsäure	$C_{20}H_{18}O_8$	Pelargonsäure	$C_{18}H_{18}O_4$.

Die Oxalsäure giebt beim Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat Ameisensäure (Pelouze und Millon), mithin das erste Glied einer Reihe von Säuren, die sich aus den Säuren

*) D. Journ. LIV, p. 60.

der Bernsteinsäuregruppe beim Behandeln mit Kali erzeugen. Es ist diess also ein neuer Grund, die Oxalsäure mit Gerhardt zu den zweibasischen Säuren zu rechnen, und als das erste Glied der Säuren der Bernsteinsäuregruppe zu betrachten, denn ist:



Letztere würde dann bei geeigneter Behandlung mit Salpetersäure Essigsäure geben.

In der Bernsteinsäuregruppe fehlte bis jetzt das zwischen der Oxalsäure und der Bernsteinsäure liegende Glied mit der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8$, so wie das zwischen der Korksäure und der Fettsäure liegende, mit der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Was das Erste dieser beiden Glieder anbelangt, so existirt schon seit dem Jahre 1845 eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8$, welche der Aufmerksamkeit des grössten Theiles der deutschen Chemiker entgangen zu sein scheint, da nirgends in einem Journal dieser Säure Erwähnung geschieht. Diese Säure ist die von Barral*) in den Tabaksblättern entdeckte *Nicotianasäure* (*acide nicotique*) die sich zur Propionsäure verhält, wie die Oxalsäure zur Essigsäure. Nach Barral liefert sie bei der trocknen Destillation Kohlensäure und Essigsäure; nach der Gerhardt'schen Ansicht würde diese Säure beim Behandeln mit Kalihydrat die nämlichen Körper liefern. Es scheint also, als ob die *Nicotianasäure*, nach Barral eine zweibasische Säure $= \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_8, 2\text{HO}$ in der That homolog sei mit den Gliedern der Bernsteinsäuregruppe. Was die zweite der in der Gruppe fehlenden Säuren betrifft, so ist die Möglichkeit gegeben, sie durch vorsichtige Einwirkung von Salpetersäure auf Pelargonsäure darzustellen.

Nimmt man die Oxalsäure als erstes Glied der Bernsteinsäuregruppe an, so lassen sich die Glieder derselben betrachten als Oxalsäure (zweibasische), in welcher ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent der Radicale der Alkohole ersetzt worden ist.

*) *Compt. rend. XXI, p. 137.*

LXV.

Ueber die Darstellung von rohem pelargonsauren Aethyloxyd.

Von

Professor Dr. *Bud. Wagner.*

Bekanntlich glaubte man bis in die neueste Zeit, dass in den Quittenschalen oenanthyligsaures Aethyloxyd enthalten sei. Neue Untersuchungen lassen aber vermuthen, dass das riechende Princip der Quitten von dem Aether der Pelargonsäure herrühre. Bei meiner letzten Untersuchung über die Einwirkung der Salpetersäure auf Rautenöl fand ich, dass sich ausser Fettsäure auch die schon von Gerhardt beobachtete Pelargonsäure bildet. Diese Bildungsweise lässt sich vortheilhaft zur Darstellung von rohem pelargonsauren Aethyloxyd benutzen, das seines höchst angenehmen Geruchs wegen, ebenso wie die von Döbereiner, Hofmann und Fehling dargestellten Fruchtesenzen in der Parfümerie Anwendung finden wird. Zur Darstellung dieser Flüssigkeit, welche man mit dem Namen *Quittenessenz* bezeichnen könnte, behandelt man Rautenöl mit der doppelten Menge sehr verdünnter Salpetersäure, und erhitzt das Gemisch bis zum beginnenden Sieden. Nach längerer Zeit bemerkt man in der Flüssigkeit zwei Schichten, eine obere bräunliche, und eine untere, die aus Oxydationsprodukten des Rautenöls und überschüssiger Salpetersäure besteht. Die untere wird im Chlorzinkbade vom grössten Theil der Salpetersäure durch Abdampfen befreit. Die häufig in der sauren Flüssigkeit befindlichen weissen Flocken (wahrscheinlich Fettsäure) werden durch Abfiltriren geschieden. Die saure Flüssigkeit wird mit Weingeist gemischt und länger bei gelinder Wärme digerirt, wodurch sich eine höchst angenehm quittenartig riechende Flüssigkeit bildet, die durch Destillation gereinigt wird. Noch vortheilhafter dürfte die Darstellung der weingeistigen Lösung des Pelargonäthers aus der Oelsäure (nach Gottlieb's Verfahren) auszuführen sein.

LXVI.

Ueber die Formel der Moringersäure.

Von

Prof. Dr. *Rud. Wagner* in Nürnberg.

Herr August Laurent hat in einer Abhandlung: „Ueber die Gerbsäuren und Glucosamide“*) die Strecker'sche Formel für die Eichengerbsäure adoptirt, und von dieser Formel und der Hypothese ausgehend, dass alle Gerbsäuren eine analoge Zusammensetzung haben, alle Formeln der bis jetzt analysirten Gerbsäuren verändert. Der im Jahre 1850 von mir entdeckten Moringersäure giebt Laurent die Formel $C_{44}H_{22}O_{26}$. Er behauptet ferner, dass mit Ausnahme einer einzigen Formel (geschmolzene Katechugerbsäure) alle von ihm aufgestellten Formeln eben so gut und sogar noch besser mit der Erfahrung, als die bis jetzt angenommenen, übereinstimmen. Es liegt mir nicht ob, zu entscheiden, inwieweit diese Behauptung hinsichtlich der von Laurent aufgestellten Formeln in Vergleich zu den Resultaten der Analysen der fraglichen Körper richtig ist. Ich erlaube mir nur der Richtigkeit dieser Behauptung bezüglich der Laurent'schen Formel der Moringersäure zu widersprechen. Ich erhielt als Resultat von fünf Analysen, die ich für zuverlässig halte:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	55,55	55,16	55,18	54,94	55,00
H	4,53	4,58	4,50	4,26	4,19
O	—	—	—	—	—

In Folge dieser Analysen gab ich der Moringersäure die Formel: $C_{18}H_8O_{10}$.

Meine Formel erfordert: Laurent's Formel erfordert:

18 C	55,102	44 C	53,44
8 H	4,081	22 H	4,45
10 O	40,817	26 O	42,11
	<hr/>		<hr/>
	100,000		100,00

*) D. Journ. Bd. LVII, p. 171.

Ich behaupte keineswegs, dass die von mir aufgestellte Formel unerschütterlich sei, so lange als man aber keine bessere, durch Analysen documentirte Formel an ihre Stelle setzen kann, so lange wird wohl derjenigen der Vorzug gegeben werden müssen, welche am meisten mit den Resultaten der Analysen übereinstimmt.

Vom theoretischen Standpunkte aus möchte gegen die Formeln der Gerbsäuren mit 40C und 44C einzuwenden sein, dass aus allen bis jetzt angestellten Analysen der Salze der Gerbsäuren hervorgeht, dass 18C drei Aequivalente RO zur Sättigung bedürfen. Die Strecker'sche und die Laurent'schen Formeln entsprechen aber Säuren, die mindestens 6 Aequivalente Base zur Bildung eines Salzes brauchen würden, also *sechs- bis acht-basischen* Säuren. Warum Laurent die Moringersäure zu den Glucosamiden rechnet, ist durch keinen Versuch gerechtfertigt, der die Präexistenz des Zuckers in dieser Säure darthäte. Es ist mir nicht gelungen, in einer mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Moringersäurelösung Zucker nachzuweisen. Würde aber auch die Gegenwart des Zuckers nachgewiesen, so ist immer erst die Vermuthung auszusprechen, dass die Moringersäure eine gepaarte Substanz sei, aus welcher einer der Componenten durch verdünnte Schwefelsäure in Krümelzucker übergeführt werde.*) Die Ansicht, dass die Gerbsäure mit Kohlenhydrat gepaarte Gallussäure sei, ist übrigens keine neue. Mulder sprach schon 1847 aus, dass die Gerbsäure eine mit Gummi gepaarte Gallussäure sei.**)

*) Vergl. A. und W. Knop: „Ueber die Gerbsäuren“ dies. Journ. LVI, p. 334.

**) Scheikund. Onderzoek, IV, p. 639.

LXVII.

Bemerkungen über das Verhalten des Harnstoffs im galvanischen Strom.

Von

Dr. *Alexander Müller* in Chemnitz.

I.

In der Absicht, für Aufstellung einer rationellen Formel des Harnstoffs sichere Grundlagen zu gewinnen, unterwarf ich neben andern Zersetzungen den Harnstoff der Einwirkung des galvanischen Stromes. Wenn die Elemente in ihm einfach durch electricischen Gegensatz verbunden waren, durfte ich vermittelst der Electricität eine einfache Lösung der Frage erwarten — allein die Wirklichkeit entsprach nicht meinen Hoffnungen; theils wird der Harnstoff in rein wässriger Lösung, mit der ich zunächst arbeiten musste, äusserst wenig afficirt, theils sind die Produkte sehr complicirter Natur. Noch sind die Ergebnisse wenig sicher gestellt, weniger noch aufgeheilt, nichtsdestoweniger theile ich sie mit, um diejenigen Chemiker, denen bedeutendere electromotorische Kräfte zu Gebote stehen, darauf aufmerksam zu machen.

Der Harnstoff, welcher zu nachbeschriebenen Zersetzungen diente, war zum Theil aus Harn, zum Theil aus Blutlaugensalz nach Liebig's Vorschrift gewonnen und durch wiederholte Krystallisation aus starkem Weingeist gereinigt worden. Den galvanischen Strom erhielt ich meist von 4 — 6 Grove'schen oder Bunsen'schen mittelgrossen Elementen; als Zersetzungs-Zellen benutzte ich theils Thoncylinder, theils mit thierischer Blase oder Leinwand und eingelegtem Papier verschlossene Glasröhren, welche in weiteres Glasgefäss eingesetzt wurden, — Platindrähte dienten als Electroden. Bei schwacher Gasentwicklung war alsbald am positiven Pol eine stark saure, am negativen eine stark alkalische Reaction zu bemerken, — diese Stoffe zu isoliren war die erste Aufgabe.

Nach mehrwöchentlicher Einwirkung wurde die Flüssigkeit vom positiven Pol, da sie mit keinem Reagens eine Fällung bewirkte, mit Barytwasser neutralisirt, zur Trockne verdampft, der

Rückstand mit Weingeist ausgezogen. In der Lösung war nur Harnstoff ohne irgendwelchen Barytgehalt, ungelöst aber blieb ein farbloses krystallinisches Barytsalz.

Auf Platinblech erhitzt schmolz es ohne Schwärzung oder Verbreitung eines brenzlichen Geruchs.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entwickelte es ein stark saures, scharf riechendes Gas.

In Wasser löste es sich leicht; die Lösung gab mit Indigo-tinctur und Eisenvitriol die Salpetersäurereactionen. Die langsam verdunstete Lösung hinterliess Krystalle, welche wohlausgebildete Octaeder oder Octaedersegmente waren, zum Theil wie es schien mit Eckenabstumpfung vom Würfel und Kantenabstumpfung vom Rhombendodekaeder.

Weingeist hatte also salpetersauren Baryt ungelöst gelassen und die Flüssigkeit am positiven Pol enthielt *Salpetersäure*.

Die Flüssigkeit am negativen Pol verhielt sich wie eine verdünnte Ammoniaklösung; darüber gehaltenes rothes Lakmuspapier bläute sich; ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab erzeugte weisse Nebel; der Geruch war ammoniakalisch mit geringer Beimengung eines an verdünnte Blausäure erinnernden Geruchs.

Metallsalze wurden gefällt oder im Ueberschuss wieder gelöst wie von Ammoniakflüssigkeit; salpetersaures Silberoxyd dagegen gab nach längerem Stehen oder sogleich beim Erhitzen einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber, während die darüber stehende Flüssigkeit im durchfallenden Licht die gewöhnlich bei Silberreduction bemerkbare violette Färbung von fein zertheiltem Metall annahm.

Mit salpetersäurehaltigem Platinchlorid entstand in den erten Stadien der Zersetzung auch auf Weingeistzusatz kein Niederschlag; zuletzt schied sich ein wenig Pulver aus, das für Platinsalmiak zu halten war. Nachdem die mit Platinchlorid versetzte Lösung unter der Luftpumpe verdampft, und der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen war, hinterblieb ein dottergelbes Pulver, das unter dem Mikroskop fast farblose Platinsalmiak-octaeder, gemengt mit röthlich-gelben undeutlich ausgebildeten Krystallen erkennen liess.

Eine Platinbestimmung dieses Pulvers bestätigte, dass es kein reiner Platinsalmiak war, was auch aus Folgendem erhellt.

Mit kaltem Wasser übergossen gab es eine goldgelbe Lösung, die unter Zurücklassung eines gelben Pulvers von Platinsalmiak beim Erhitzen dunkler wurde. Nachdem die Lösung erkaltet war, goss ich sie von dem Pulver und den wenigen an der Glaswandung des Gefässes entstandenen gelben Octaederchen ab, verdampfte unter der Luftpumpe und gewann goldgelbe Blättchen mit Octaederbegrenzung; an der Luft wurden sie feucht; bei 100° getrocknet und geglüht hinterliessen

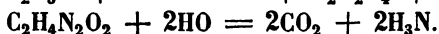
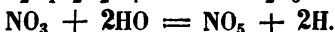
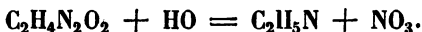
0,0910 Grm.

0,0380 Grm. Platin = 41,7 p. C.

Eine geringe Menge der vom Chlorplatin getrennten Substanz löste sich leicht in absolutem Weingeist und hinterliess beim Verdunsten theils eine krystallinische Efflorescenz, theils Blättchen, an denen ebenfalls Octaederbegrenzungen bemerkbar waren.

Wenn man dieser mikrochemischen Analyse, die indess mit guten Instrumenten und möglichster Vorsicht ausgeführt worden ist, einiges Zutrauen schenken will, so ist die untersuchte Substanz für *Methylamin* zu halten; $C_2H_6Cl + PtCl_2$ verlangt 41,61 p. C. Platin und die sonstigen Eigenschaften scheinen mir mit den von Wurtz für genannte Substanz beschriebenen nicht in Widerspruch zu stehen.

Dass sich aus Harnstoff Methylamin bilden könne, ist überdiess kein chemisches Paradoxon — bei dem engen Zusammenhang zwischen Cyan, Formyl und Methyl und selbst dem kohlen-sauren Ammoniak ist eine Bildung von Methylamin aus Harnstoff, der aus cyansaurem Ammoniak entsteht und cyanverwandte Zersetzungsprodukte hinlänglich schon geliefert hat, wohl denkbar und würde man obige Silberreduction gleichzeitig gebildeter Ameisensäure beizumessen haben.



Die Silberreduction scheint übrigens ein gewisses sehr geringes Maass selbst nach mehrwöchentlicher Einwirkung des galvanischen Stromes auf Harnstofflösung nicht zu überschreiten.

Während der Zersetzung war einigemale sämtliche Flüssigkeit am negativen Pol, den ich immer in das engere Gefäss

fährte, aufgestiegen und kam bei einer Niveaudifferenz von mehr als 5 Centim. zum Ueberfließen — vielleicht dürfte diese auffällige Erhebung einen Grund in der bedeutenden Menge Gas finden, welche am negativen Pol im Verhältniss zum positiven aufstieg. Das Verhältniss wurde an einem gewöhnlichen Wasserzersetzungssapparat mit über die Electroden gestürzten Gläseröhrchen ungefähr wie 4 : 1 beobachtet; das Verhältniss blieb dasselbe, wenn durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur electrolytischen Lösung die Gasentwicklung belebt wurde.

Das Kationgas brannte angezündet mit blasseblauer Flamme wie reines Wasserstoffgas, das Anion dagegen war sauerstoff- und in geringem Maasse kohlen säurehaltig. Bei Annahme, dass der Harnstoff nur in Ammoniak und Kohlensäure sich zersetzte, ausserdem aber Wasser in seine Bestandtheile zerlegt wurde, durfte, selbst wenn die Harnstofflösung alle Kohlensäure absorbirte, das Verhältniss von Kation zum Aniongas höchstens wie 2 : 1 sein.

Nach Obigem über die Bildung von Salpetersäure schien das Verhältniss aufgehellt, indem für Oxydation von H_2N zu NO_5 auf 2 Vol. Kohlensäuregas 8 Vol. Wasserstoff frei werden mussten — allein, da die Salpetersäure nach wochenlanger Einwirkung nur in kleiner Menge nachgewiesen wurde, konnte in ihr nicht der einzige Grund jenes Verhältnisses gesucht werden; es lag nun die Vermuthung nahe, dass mit dem Wasserstoff auch Stickstoff entweiche, und in einem hierauf bezüglichen Versuch fand sie volle Bestätigung.

Das nöthige Gas gewann ich so, dass ich es von den Electroden eines Wasserzersetzungssapparates durch vorher mit destillirtem Wasser gefüllte und über die Electroden gezogene heberförmige Röhren in eine kleine pneumatische Wanne mit gleichbleibendem Niveau in darüber gestürzte ebenfalls mit destillirtem Wasser gefüllte Flaschen leitete — nachdem sich in 2 Tagen eine ausreichende Portion Kationgas gesammelt, verpuffte ich es in einem Mitscherlich'schen Eudiometer über ausgekochtem Salzwasser mit atmosphärischer Luft.

Zwei Verpuffungen ergaben 87,8 p. C. Wasserstoff, eine dritte 86,8 p. C., im Mittel 87,5 p. C. und folglich im Mittel 12,5 p. C. Stickstoff.

Wie sehr der Harnstoff die Löslichkeit mancher andern Substanzen begünstigt, zeigt eine hier beobachtete Erscheinung, die ich schliesslich anführen will. Nach kurzer Einwirkung des galvanischen Stromes hatte sich einmal die negative Platinelectrode mit einem schwarzen Ueberzug bekleidet — da er beim Glühen eine graugelbe Farbe annahm, in Salpetersäure sich löste, da ferner diese Lösung beim Verdünnen mit Wasser milchig wurde, und mit Schwefelwasserstoff eine schwarzbraune Fällung gab, konnte es nur Wismuth sein, das aus der angewendeten Mennige stammte und dem Harnstoff durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gefolgt war.

LXVIII.

Beiträge zur Kenntniss der Hefe.

Von

Dr. *Alexander Müller* in Chemnitz.*)

II.

Untersuchung der flüssigen Zersetzungsprodukte.

a) Oberhefe.

Wie bereits erwähnt, war die Oberhefe einer sauren Zersetzung unterlegen — nachdem sie mit Wasser verdünnt und durch Decantiren von den Tyrosinconcretionen getrennt war, wurde sie auf's Filter geworfen, um zuvörderst eine mechanische Trennung des Gelösten vom Festen zu bewirken. Es blieb auf dem Filter eine hefeähnliche Masse, welche aus sehr kleinen, zu 2 und mehr verbundenen, scheinbar leeren primitiven Pflanzenzellehen bestehend auf Zuckerlösung unmittelbar ohne Einfluss war, dagegen im Verlauf einiger Tage eine Essigsäure haltende, angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit erzeugte.

Wir übergangen hier das weitere Verhalten und wenden uns zur Untersuchung des schwach gelblichen vollkommen durch-

*) Vergl. d. Journ. Bd. LVII, 162.

sichtigen Filtrats. Da es weder für sich noch mit Kalk erhitzt ein erhebliches Destillat versprach, also weder besondere flüchtige saure noch basische Bestandtheile zu enthalten schien, wurde es im Wasserbad eingedampft, wobei es anfangs krystallinische Häute und kuglige Concretionen lieferte und zuletzt in einen schwach bräunlichen zähen Teig, nach altem Sauerteig riechend, sich verwandelte.

Der Eindampfungsrückstand wurde mit Weingeist ausgekocht, es schied sich derselbe während der Operation in ein weisses Pulver, welches nach und nach gelöst wurde und in eine braune leimartige Masse.

Mit concentrirtem Ammoniak übergossen erstarrte diese zu einem Magma prismatischer Krystalle, und löste sich dann in Wasser leicht mit Hinterlassung einer bedeutenden Menge krystallinischer phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, gemengt mit wenig Kalkphosphat. Da die Lösung viel phosphorsaures Ammoniak enthielt (durch Entstehung des Ammoniaksalzes war jene krystallinische Erstarrung bedingt), wurde sie mit Kalkhydrat gekocht, vom phosphorsauren Kalk filtrirt, durch Oxalsäure vom Kalk befreit und eingedampft; es setzten sich aus dem Syrup Krusten von schwefelsaurem Kali ab, wurde er dagegen mit concentrirter Salzsäure gekocht und abgedampft, so bemerkte man darin tyrosinähnliche Nadeln.

Die von der Weingeistextraction erhaltene bräunliche Lösung setzte nach dem Erkalten erbsfarbene kugliche Concretionen von unreinem Leucin in bedeutender Menge ab. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist, zuletzt aus ammoniakalischem Alkohol wurden vollkommen weisse, perlmutterglänzende Blättchen gewonnen, welche wegen ihrer Sublimirbarkeit bei 220°, wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften auch ohne Elementaranalyse hinreichend als reines Leucin charakterisirt sind.

Die Leucinmutterlaugen lieferten beim Verdunsten noch eine Portion Leucin, endlich aber einen braunen Syrup. Um über seine Natur Aufschluss zu erhalten, wurde er zunächst durch Kochen mit Kalkhydrat von beigemengter Phosphorsäure befreit, worauf sich der überschüssige Kalk, da er von Kohlensäure nur zum geringsten Theil gefällt war, durch Oxalsäure abschied. Die Flüssigkeit reagirte nun stark sauer und hinterliess beim

Verdampfen abermals einen extractartigen Rückstand. Da mich das Verhalten desselben zu Kalk Milchsäure vermuthen liess, nahm ich ihn in Weingeist auf und versetzte mit Aether: es entstand eine syrupöse Fällung, welche sich mit farblosen Krystallhäutchen von schwefelsaurem Kali bedeckte, in dem Aether blieb eine saure Substanz gelöst. Nachdem der Aether durch Destillation entfernt war, wurde die Flüssigkeit bis fast zur Neutralisation mit kohlsaurem Zinkoxyd gekocht, nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat hinterliess beim Verdunsten einen Syrup, der sich von dem durch Aetherfällung entstandenen nur durch Zinkgehalt unterschied, sonst wie jener Leucin und eine extractartige Materie enthielt — jedenfalls ist dieses Product mit der von Bopp bei der Fäulniss eiweissartiger Stoffe auf gleiche Weise gewonnenen Fällung identisch; doch habe ich ihn für genauere Untersuchung bis zur Erlangung reichlicheren Materials zurückgestellt.

Auf dem Filter blieb überschüssiges kohlsaures Zinkoxyd gemengt mit einem Zinksalz, das ihm kochendes Wasser entzog; die Form der Krystalle, welche sich beim Erkalten und bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung an der Gefässwand ansetzten, bekräftigten die Vermuthung vorhandener Milchsäure, und volle Bestätigung findet sie in den analytischen Daten, welche das gereinigte Salz lieferte.

Löslichkeit:

6,021 Grm. Lösung von 18° hinterliessen
 0,135 „ bei 110° getrocknetes Salz = 2,17 p. C.
 oder in 45 Th. Lösung von 18° ist 1 Th. des Salzes enthalten.

Wassergehalt:

1,046 Grm. lufttrockner Krystalle gaben bei 100°
 0,192 „ Wasser = 18,26 p. C.

Bei erhöhter Temperatur erlitten sie keinen weiteren Verlust; zersetzten sich erst über 210°.

Basenbestimmung:

- a) 0,166 Grm. trocknen, durch Eindampfen der letzten Mutterlauge gewonnenen Salzes gaben:
 0,055 „ Zinkoxyd = 33,13 p. C.
 b) 0,3885 Grm. wasserfreies Salz gaben:
 0,1295 „ Zinkoxyd = 33,33 p. C.

Das Zinkoxyd wurde einfach durch vorsichtiges Verbrennen im Porzellantiegelchen bei Luftzutritt erhalten; es löste sich ohne kohligen Rückstand in Säuren. Mit Zugrundelegung der letzten Zinkbestimmung, als der mit reinem Material ausgeführten, berechnen sich für das krystallisirte Salz folgende Gehalte:

Durch den Versuch gefunden:			Von der Formel des milchsäuren Zinkoxyds gefordert:	
Wasser	18,26	3HO	27	18,17
Zinkoxyd	27,25	ZiO	40,6	27,92
Säure	54,49	C ₆ H ₅ O ₃	81	54,51
	100,00		148,6	100,00

Bei Ausschluss der Luft bildet sich also aus der Hefe Milchsäure und zwar nach den von Engelhardt angeführten Kriterien b Milchsäure — für das Zinksalz dieser Säure fand E. in 59 Th. kalter (?) Lösung 1 Th. Salz; er bemerkte dasselbe Verhalten bei erhöhter Temperatur und dieselbe Zusammensetzung, wie im eben beschriebenen Salz, während ZiO, aLa mit 2HO krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und weit unter 200° sich zersetzt.

b) Unterhefe.

Die durch erwähnte Umstände in stinkende ammoniakalische Fäulniss übergegangene Hefe wurde nach Absonderung der Tyrosinconcretionen filtrirt und mit überschüssigem Kalkhydrat destillirt — die Vorlage nahm eine sehr überriechende ammoniakalische Flüssigkeit auf, welche im Geruch und sonstigem Verhalten wenig von dem Destillat Bopp's abwich, aber für genauere Untersuchung unzureichend war.

Der Retorteninhalt, mit Schwefelsäure neutralisirt, wurde abermals filtrirt, darauf verdampft: es resultirte ein dicker, von Leucinkügelchen erfüllter, nach alter Bratenbrühe riechender Syrup. Da bei solcher Beschaffenheit eine erhebliche Krystallisation nicht zu hoffen war, kochte ich, um Leucin und Tyrosin zu gewinnen, mit concentrirter Salzsäure in einer Retorte, bis die Masse eine dünnflüssigere Consistenz angenommen hatte.

In der Vorlage erhielt ich dabei eine stark saure überriechende Flüssigkeit, welche allmählich die ursprüngliche rosenrothe Färbung verlor — mit kohlen-säurem Natron zu geringem Ueberschuss versetzt und eingedampft, hinterliess sie eine krystallinische, zerfliessliche, nach ranziger Butter riechende Salzmasse, welche sich leicht in Wasser löste und auf Zusatz von Salzsäure

mit einer Oelschicht von Buttersäure bedeckte; die Buttersäure hatte sich jedenfalls aus demselben Hefenbestandtheil, welcher oben Milchsäure geliefert, durch gleich anfänglich weitergeführte Zersetzung der Proteinsubstanzen gebildet.

Die Flüssigkeit in der Retorte hatte eine tiefbraune Färbung erhalten, indem sie zugleich mit Flocken eines humusartigen Körpers erfüllt war; während des Abdampfens schied sich eine Portion krystallisirter Gyps aus. Als endlich durch längeres Erwärmen im Wasserbade die freie Salzsäure fast ausgetrieben war, wurde mit wenig kaltem Wasser der braune Syrup von den wiedergebildeten Gypskrystallen getrennt, aus diesen aber durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge und Fällen der alkalischen Flüssigkeit mit Essigsäure etwas Tyrosin gewonnen.

Der Syrup löste sich grösstentheils in Weingeist, nach Fällung mit essigsaurem Bleioxyd und Entbleien mit Schwefelwasserstoff resultirte eine beträchtliche Menge Leucin.

LXIX.

Kurze und sichere Methode, den Handelswerth der Seifen zu bestimmen.

Von

Dr. *Alexander Müller*,

Lehrer an der Gewerbschule zu Chemnitz.

Bei der Umständlichkeit der Methode, wonach in einer Portion der Seife die Fettsäure, in einer andern aus dem Einäscherrückstand das Alkali bestimmt wird, halte ich die nachstehende Methode der Veröffentlichung nicht für unworth, indem sie bei grösserer Einfachheit der Manipulation schnellere und zuverlässigere Resultate zu geben scheint. Sie gilt zunächst den bei Weitem häufiger vorkommenden Natronseifen, doch lässt sie sich mit entsprechender Veränderung leicht auch auf Seifen mit anderer Basis übertragen.

Die abgewogene Seife von 2—3 Grm. wird in einem tarirten Becherglas von ungefähr 160 Cubikcentim. Inhalt durch 80—100 Cubikcentimeter Wasser unter Erhitzen im Wasserbad gelöst und dazu nach und nach die muthmaasslich 3—4fach grössere Menge verdünnte Schwefelsäure, als zur Zersetzung der Seife nöthig ist, aus einer Burette gegossen. Wenn sich nach mehrmaligem Umrühren die Fettsäure auf der wässrigen Lösung in durchsichtiger klarer Schicht abgeschieden hat, lässt man erkalten, bringt darauf den Inhalt des Becherglases auf ein befeuchtetes, vorher bei 100° getrocknet gewogenes Filtrum und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus. Einstweilen hat man das Becherglas in ein Wasserluftbad gestellt, so dass es, bereits trocken, das ausgewaschene und abgetropfte Filtrum, welches man auf seine Oeffnung wie in einen Trichter setzt, im Trocknen unterstützt; die Fettsäure durchzieht alsbald das Papier und fliesst endlich grösstentheils auf den Boden des Becherglases, — das Mehrgewicht dieses nach dem Abkühlen gegen früher giebt mit Abzug des Filtergewichts den Fettsäuregehalt. Ein zweimaliges Trocknen und Wägen hat man nicht nöthig, wenn an der erkalteten Glaswand innerhalb kein Hauch zu bemerken ist, welcher von einer Spur noch vorhandenen Wassers herrühren würde. Sollte die Menge des zum Marmoriren der Seife zugesetzten Eisenoxys beträchtlich sein, so findet man sie leicht durch Einäschern des Filters und Gewichtsbestimmung des Rückstandes.

Die von der Fettsäure auf dem Filter abgelaufene Flüssigkeit hat man nebst Waschwasser in einem ausreichend grossen Becherglas aufgefangen, man färbt sie mit Lakmustinctur und versetzt sie bis zu eintretender Bläuung mit einer titrirten alkalischen Flüssigkeit. Die Differenz der auf die früher zugegossene Schwefelsäure berechneten und der bei dem letzten Versuch verbrauchten Menge alkalischer Lösung lässt den Gehalt der Seife an wirksamem Alkali berechnen.

Beispiel.

2,386	Grm. Seife (zum Theil Cocosnussölseife)
1,795	„ Fettsäure mit Filter
0,444	„ Filter
<hr/>	
1,331	Grm. Fettsäure(hydrat) = 56,62 p. C.

28,0 Cubikcentimeter für die Zersetzung der Seife verwendete Schwefelsäurelösung, von welcher 100 C.-C. 2,982 Grm. kohlen saurem Natron entsprechen.

17,55 Cub. C. alkalische Flüssigkeit, welche zur Sättigung der erwähnten Säuremenge diente, und von welcher 100 Cub.-C. gleichviel Cub.-C. jener Säure sättigen.

10,45 Cub.-C. zur Sättigung der in der Seife enthaltenen Alkali nöthigen Schwefelsäure, entsprechen 0,1823 Grm. Natriumoxyd = 7,64 p. C.

Eine Bestimmung des Alkali als schwefelsaures Salz ergab in einem andern Seifenquantum 9,57 p. C. Natron, indem hierzu das der Seife beigemengte schwefelsaure Natron und Chlornatrium sein Alkali lieferte.

Die von mir angewendete alkalische Flüssigkeit war eine Zuckerkalklösung; man kann sie natürlich durch eine Sodalösung ersetzen und muss diess sogar, wenn das der Seife beigemischte Chlornatrium und schwefelsaure Natron in folgender Weise bestimmt werden soll:

Die genau durch Alkali wieder neutralisirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand gelind geglüht; da bei obiger Manipulation die Flüssigkeit nicht zum Kochen erhitzt wurde, so hat man in dem gewogenen Glührückstand ursprüngliches schwefelsaures Natron und Chlornatrium, dazu das aus der Seife und dem zugesetzten Natron mit der entsprechenden Schwefelsäure gebildete schwefelsaure Natron. Ein zweites Glühen mit Schwefelsäurehydrat verwandelt den gesammten Rückstand in schwefelsaures Natron und aus der Gewichtszunahme lässt sich durch Vergleichung der Atomgewichte von NaCl und NaO, SO₂ die Menge des erstern ableiten; nach den Atomgewichten, welche Kopp im Jahresbericht für 1850 anführt, verhält sich die Gewichtszunahme zum Chlornatrium wie 1 : 4,68. Das ursprüngliche schwefelsaure Natron muss endlich gefunden werden durch Abziehen des gebildeten gleichen Salzes + berechnetem Chlornatrium von dem ersten Glührückstande.

Für die Praxis wird es nur selten nöthig sein, die Untersuchung auf Chlornatrium und schwefelsaures Natron auszudehnen, ausser bei den gerührten Seifen und den cocosnussöhlhaltigen fernt man gewiss weniger von der Wahrheit, wenn nach obiger Bestimmung der Fettsäure und des wirksamen Alkali die fehlenden

Procente für Wassergehalt in Rechnung kommen, als wenn man aus dem selbst bei 150° aus technisch dargestellten Seifen nie vollständig entweichenden Wasser und einer andern Bestimmung der Fettsäure oder des Alkali en bloc die Fettsäure oder gar den Alkaligehalt berechnen will.

Die hier gegebene Methode theilt mit den gewöhnlichen die Unvollkommenheit, dass der Fettsäure unverseiftes Fett, dem gebundenen Alkali das beigemengte Hydrat oder Carbonat, dessen Gegenwart man leicht aus dem Aufschäumen der Seifenlösung bei dem Schwefelsäurezusatz erkennt, gleichgestellt wird; doch kann ihr daraus wohl kein Vorwurf gemacht werden. Abgesehen davon, dass derartige subtilere Bestimmungen immer den Chemikern von Fach überlassen bleiben müssen, schliessen sich, bei gewissem Alter der Seife wenigstens, freies Alkali und unverändertes Fett aus; es verräth sich ferner ein bedeutender Ueberschuss des einen oder andern Bestandtheils alsbald durch entsprechende Abweichung der Seife von den charakteristischen Eigenschaften eines guten Produktes, und ein geringerer Ueberschuss kann hinlänglich genau aus dem Verhältniss des Alkali beurtheilt werden, welches, Natriumoxyd vorausgesetzt, bei einer reinen Cocosölseife nicht über 13 p. C., bei einer Talgseife nicht unter 11,5 p. C. des Fettsäuregehaltes betragen soll, bei Palmöl- und gemischten Seifen aber der einen oder andern Gränze sich nähern wird.

LXX.

Ueber das Jalappaharz.

Von

W. Mayer.

(Im Auszuge aus Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 121.)

Das durch Weingeist aus dem Rhizomen von *Convolv. Schiedeanus* ausgezogene und durch Behandeln mit Wasser und Thierkohle zum Theil entfärbte Harz ist theils löslich theils unlöslich in Aether. Letztern Theil hat der Verf. zum Gegen-

stand; seiner Untersuchung gemacht; welcher wir folgende Thatsachen entnehmen:

Rhodeoretin ist das in Aether unlösliche Harz, welches durch Behandlung der mit Wasser völlig ausgekochten Jalappenwurzel mit 90 p. C. Weingeist erhalten wurde. Der alkoholische Auszug hinterliess beim Eindampfen ein gelbliches sprödes Harz, welches 4 — 5 Mal mit Aether geschüttelt und digerirt, dann drei Mal in wenig absolutem Alkohol gelöst und durch Aether gefällt wurde. Das erhaltene Produkt ist bei 100° getrocknet spröde, und weiss, unter 100° bei geringem Wassergehalt weich und perlmutterglänzend, schmilzt bei 150°, zersetzt sich über 155°. Geruch- und geschmacklos. Alkoholische Lösung reagirt schwach sauer. Wirkt stark purgirend. Zusammensetzung b. 100° getrocknet:

Berechnet nach



C	55,01	54,56	54,53	54,57	54,75
H	7,89	8,07	7,89	7,89	7,73
O	37,10	37,37	37,58	37,54	37,52

Beim Schmelzen verliert es 1 Atom Wasser. In Wasser ist es sehr wenig löslich, dagegen in Kali, Natron, Ammoniak und Barytwasser. Aus diesen Lösungen lässt es sich aber durch Säuren nicht wieder abscheiden. Essigsäure löst das Harz leicht, Schwefelsäure mit amaranthrother Färbung, warme Salpetersäure unter Zersetzung. Wird die schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein brauner öliger Körper ab, und die Flüssigkeit enthält Zucker.

Rhodeoretinsäure bildet sich, wenn das Rhodeoretin in Barytwasser gelöst und die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt wird. Sie hat das Ansehen des Rhodeoretins, wird über 100° weich, schmilzt unter 120° und zersetzt sich darüber. Reagirt stark sauer, riecht quittenartig. Besteht aus $C_{72}H_{62}O_{38} + 2H$. In Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Ihre Lösung wird durch kein neutrales Metallsalz gefällt.

Das *Kalialz* $K C_{72}H_{62}O_{38} + H^*$ ist schwach gelb, amorph,

*) Es scheint, als ob der Verf. trotz der Zusammensetzung der Baryt- und Kalksalze die Säure doch nicht als zweibasisch betrachtet.

schmeckt bitterlich, schmilzt zwischen 100° und 110° , leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Das *saure Barytsalz* $\text{BaH} + \text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{O}_{38}$ ist leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Das *neutrale* $\text{Ba}_2\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{O}_{38}$ in seinen Eigenschaften denen des sauren ähnlich.

Das *Kalksalz* $\text{Ca}_2\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{O}_{38}$ ist amorph, gummiartig, schwach gelblich gefärbt.

Rhodeoretinolsäure ist das Produkt der Einwirkung von 2 Th. englischer mit 20 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure auf 3 Th. Rhodeoretinsäure in 30 Th. Wasser gelöst. Beim Kochen dieses Gemenges scheiden sich gelbliche ölähnliche Tropfen aus, die unter 15° erstarren zu einer fettartigen weichen Masse. Gewaschen und aus sehr verdünnter wässriger Lösung langsam erkaltend scheidet sie sich in langen biegsamen Nadeln aus, die zwischen $40 - 45^{\circ}$ schmelzen, auf Papier Fettflecken verursachen, gelöst sauer reagiren, bitterlich schmecken. Bei 100° getrocknet bestehen sie aus $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$. Schwer löslich in reinem, leichter in saurem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Scheint sich unzersetzt zu verflüchtigen. Färbt sich in Schwefelsäure lösend amaranthroth. Mit Baryterde bildet sie ein krystallisirendes, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösliches Salz $\text{BaC}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_9$, mit Silberoxyd ein in Wasser unlösliches in Weingeist schwer lösliches $\text{AgC}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_9$, mit Bleioxyd eine weisse trockne hornartige Masse $3\text{Pb}2\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_9$, mit Kupferoxyd ein analog zusammengesetztes blaugrünes schmelzbares Salz.

Das andere Zersetzungsprodukt von der Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodeoretinsäure ist nach M. Traubenzucker, wie er aus der Verbindung mit Baryterde schliesst. Salzsäure wirkt auf dieselbe Art, und Emulsin ebenso.

Lässt man Salpetersäure von 1,3 p. C. Gehalt auf Rhodeoretin oder Rhodeoretinolsäure einwirken, so bilden sich Oxalsäure und eine neue Säure, *Ipomsäure*, welche in Gestalt feiner Nadeln aus Wasser krystallisirt. Sie ist geruchlos, stechend sauer schmeckend, schwach sauer reagirend, blendend weiss, federleicht. Sublimirt. Der Dampf wirkt eingeathmet kratzend,

riecht wie Fettsäure. Sie schmilzt bei 104° und besteht bei 100° getrocknet aus $C_{10}H_9O_4$, ist also mit der Fettsäure isomer. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser, wenig in kaltem, leicht in Alkohol und Aether. Das Silbersalz $\text{AgC}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Weingeist. Das Kupferoxydsalz $\text{CaC}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ ist blaugrün, schwer löslich, das Bleioxydsalz $\text{PbC}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ unlöslich.

Kayser und Sandrock, welche zuletzt über Jalappa gearbeitet hatten, weichen von den obigen Angaben ab und diess sucht M. durch die unreinen Substanzen, mit denen sie die Untersuchung machten, zu erklären.

Buchner's und Herberger's Jalapin ist identisch mit Mayer's Rhodeoretin und mit Sandrock's Betaharz.

LXXI.

Beitrag zur Kenntniss der Cetylreihe.

Von

F. Fridau.

(Im Auszuge aus Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 1.)

Das *Cetyljodür* erhält man durch Einwirkung von Phosphor und Jod auf Aethyl bei 100° — 120° . Man setzt portionsweise Jod und Phosphor zu dem Aethyl und hört auf, wenn bei Zusatz der letzten Menge Jod die phosphorhaltige Flüssigkeit sich sogleich roth färbt. Die erkaltete Flüssigkeit wird abgossen, mit Wasser gewaschen, aus kochendem Alkohol krystallisirt und im Wasserbade getrocknet. Das *Cetyljodür* ist fest, weiss, blättrig krystallisirbar, leicht löslich in Aether, leichter in kochendem als kaltem Alkohol, schmilzt bei $+ 22^{\circ}$, verbrennt unter Ausscheidung von Jod, lässt sich nicht destilliren und besteht aus $C_{32}H_{33}J$. Unter 250° zersetzt es sich unter Entwicklung von Jod, Jodwasserstoff und einer ölartigen Flüssigkeit, welche, über Quecksilber destillirt, farblos ist, aromatisch riecht und aus Gemengen von Kohlenwasserstoffen besteht. Durch die Oxyde der leicht reducirbaren Metalle wird das Jodür zersetzt, aber es entsteht

nicht Cetyloxyd, sondern merkwürdiger Weise Aethyl, wahrscheinlich durch gleichzeitige Bildung des Cetens, wie aus der Zersetzung mit Quecksilberoxyd hervorgeht: $2C_{32}H_{33}J$ und $2Hg = C_{32}H_{34}O_2$, $C_{32}H_{32}$ und $2HgJ$.

Cetylbromür, auf analoge Weise wie das Jodür dargestellt, ist diesem in seinen physikalischen Eigenschaften ähnlich, nur ist sein Schmelzpunkt niedriger $+ 15^{\circ}$. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Bromwasserstoff und besteht aus $C_{32}H_{33}Br$.

Cetylsulfür bereitet man durch Kochen einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Cetylchlorür, Waschen der öligen Flüssigkeit mit Wasser, bis sie klar schmilzt, und Krystallisiren aus Alkohol oder Aether-Alkohol. Es krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die bei $57^{\circ},5$ schmelzen und bei 54° erstarren, ist leicht in Aether, weniger in kochendem, kaum in kaltem Alkohol löslich, wird durch kochende wässrige Salpetersäure nur allmählich angegriffen. Es lässt sich aus seiner siedenden Lösung in Alkohol durch Bleizuckerlösung vollkommen ausfällen. Seine Zusammensetzung ist $C_{32}H_{33}S$.

Cetylsulphhydrat bildet sich, wenn man Cetylchlorür mit Kaliumsulphhydrat kocht. Das gleichzeitig entstandene Cetylsulphür trennt man durch Ausfällung beider mittelst Bleizucker und Ausziehen des Sulphhydrats mit Aether aus dem weissen Niederschlag. Es ist dem Sulphür ähnlich, schmilzt aber schon bei $50^{\circ},5$ und erstarrt bei 44° zu dendritischen Massen. Seine kalten alkoholischen Lösungen geben mit Quecksilberchlorid und Silbersalzen weisse flockige Niederschläge, aber mit Blei-, Platin- und Goldsalzen keine Fällung. Quecksilberoxyd wirkt auf das Cetylsulphhydrat selbst bei höheren Temperaturen nur sehr unmerklich ein. Es besteht aus $C_{32}H_{33} + HS$.

Aethalnatrium. Schmilzt man bei 110° Aethyl mit Natrium zusammen, so erhält man unter Wasserstoffentwicklung einen gelblich grauen Körper, der bei 100° schmilzt, von kochendem Wasser nicht verändert, durch Salzsäure unter Abscheidung von Aethyl zersetzt wird.

Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O$, entsteht, wenn Jodäthyl mit Aethalnatrium bei 110° behandelt wird. Es löst sich in Aether und Weingeist und krystallisirt daraus in glänzenden Blättern, schmilzt

bei 55° ; erstarrt bei 53° — 54° ; wird durch kochende Salz- und Salpetersäure nicht angegriffen, durch concentrirte Schwefelsäure zerstört. Durch Erhitzen wird sie bei 180° theilweise zerlegt, bei nahe 300° destillirt aber Cetyloxyd unzersetzt über.

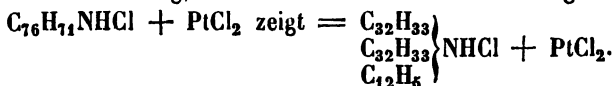
Cetylaldehyd erhält man, wenn Aethyl mit mässig verdünnter Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali behandelt wird. Das mit Wasser ausgekochte Produkt der Einwirkung liefert beim Ausziehen mit Alkohol und Aether und mehrmaligem Umkrystallisiren eine farblose Verbindung, die aus $C_{32}H_{32}O_2$ besteht, bei 52° schmilzt, bei 50° erstarrt und schwer flüchtig zu sein scheint. Mit Ammoniak und Anilin konnte keine Verbindung dargestellt werden.

Tricetylamin. Wird Ammoniakgas durch das bis 150° erwärmte Cetyljodür geleitet, so bildet sich ein reichlicher weisser Niederschlag von Jodammonium und die geschmolzene Masse liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine weisse Nadeln, die bei 39° schmelzen, bei 33° erstarren, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löslich sind und sich mit Säuren verbinden. Sie bestehen aus $C_{96}H_{99}N$ und sind eine schwache Basis. Das chlorwasserstoffsäure Salz krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Nadeln, ist schwer schmelzbar, aber leichter löslich als die Basis, und liefert mit Platinchlorid einen in Alkohol wenig, in Wasser gar nicht löslichen isabellgelben Niederschlag $C_{96}H_{99}NHCl + PtCl_2$.

Cetylphenylamin. Diese Basis bildet sich leicht, wenn Anilin auf Jodcetyl einwirkt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, am besten im Wasserbade. Ist das Jodür im Ueberschuss, so entstehen beide Anilinbasen, umgekehrt nur Cetylphenylamin. Man reinigt letzteres durch Ausscheidung des Jodwasserstoffanilins mittelst Aether, verwandelt die Base in das salzsaure Salz und zersetzt dieses durch Kali. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man das Cetylphenylamin in silberglänzenden Schuppen, die bei 42° schmelzen, bei 28° erstarren, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol sind und weder die Metallsalze fällen, noch auf Pflanzenfarben reagieren. Das chlorwasserstoffsäure, salpetersäure, oxalsäure und schwefelsäure Salz krystallisiren und lassen sich aus alkoholischen Lösungen durch Wasser flockig ausfällen. Alkoholische Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes und Platinchlorids geben keinen Niederschlag, ehe nicht Wasser dazu gesetzt wird, dann aber fällt die Dop-

pelverbindung in röthlich gelben Flocken nieder. Die Base besteht aus $C_{44}H_{39}N = \left. \begin{array}{l} C_{32}H_{33} \\ C_{12}H_5 \\ H \end{array} \right\} N$.

Bicetylphenylamin. Setzt man gleiche Aequivalente Cetyljodür und Cetylphenylamin einer Temperatur von 110° aus, so scheidet sich nach dem Erkalten die Jodwasserstoff-Verbindung der neuen Basis festaus, welche mit Alkohol gewaschen und durch Kali zerlegt wird. Rein erhält man die Basis am besten, wenn man sie an Chlorwasserstoff bindet und das salzsaure Salz mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Ihre Reinigung ist jedoch wegen der Zersetzungsprodukte, welche ihr anhängen, schwierig zu bewerkstelligen. Aus Alkohol krystallisirt sie und zeigt der vorigen Basis ähnliche Eigenschaften. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid einen in warmem Aether und Alkohol löslichen weissen Niederschlag, der nahezu die Zusammensetzung



LXXII.

Bericht über die Arbeiten von Chatin, E. Marchand, Niepce, Meyrac über das Vorkommen des Jods.

Von

Bussy.

(*Compt. rend. XXXV, 505.*)

Seit der Entdeckung des Jods durch Courtois, 1811, bis zur ersten Arbeit von Chatin, 1850, war dieser Körper nur in wenigen Naturproducten gefunden worden. Davy wies zuerst die Anwesenheit desselben in mehreren Seetangen nach; als später Colin und Gaultier de Glaubry die charakteristische Einwirkung des Jods auf Stärkemehl kennen gelehrt hatten, erlaubte die Empfindlichkeit dieses neuen Reagens die Untersuchungen weiter auszudehnen und seine Gegenwart leichter nach-

zuweisen. Angelini und Cantu fanden das Jod in mehreren schwefelhaltigen Mineralwässern. Der letztere Chemiker konnte es sogar im Schweise, im Speichel, im Urin der Kranken wieder auffinden, welche mit Jod behandelt worden waren; Balard entdeckte es in verschiedenen Mollusken und Polypen des Meeres, Vauquelin in einem Silbererz von Mexiko, del Rio im Silberhornerz von Temeroso, Yniestra und Bustamante im Weissbleierz von Catorce.

Trotz dieser und einiger weniger allgemein bekannten Thatsachen galt das Jod noch für einen in der Natur wenig verbreiteten Körper, bis Chatin 1850 zeigte, dass sich derselbe in allen Wasserpflanzen in bestimmbarer Menge vorfinde; seit dieser Zeit setzte er, von der Akademie aufgemuntert, die Untersuchungen mit glücklichem Erfolge fort.

Vorkommen des Jods in den süßsen Wässern, in Landpflanzen und Landthieren. Vom 26. Aug. 1850. Nachdem Chatin das Jod in den Wasserpflanzen nachgewiesen und nach Untersuchung der Conferven die Grenze des Thierreichs betreten hatte, untersuchte er die den Pflanzen zunächst stehenden Thierarten, die Alcyonellen, die Spongillen; dann aber höher organisirte Thiere, die Muschelthiere, Limneaceen, Planorben, die Blutegel, die Krabben des süßsen Wassers, die Krebse, die Tritonen, Salamander, Frösche und verschiedene Fische; in allen fand er Jod.

Die Commission hat mit Befolgung des von Chatin angegebenen Verfahrens mehrere von diesen Resultaten bestätigt und besonders die Anwesenheit des Jods in dem Gründlinge (*Cyprinus gatio*) aus der Seine.

In einer andern Abhandlung wies Chatin das Jod in den meisten süßsen Wässern nach. Er untersuchte mehr als 300 Proben der Wässer der vorzüglichsten Flüsse oder Bäche, Quellen oder Brunnen, welche durch ihre geographische oder geologische Lage einiges Interesse darbieten können.

Die Resultate dieser Versuche sind in einer Tabelle zusammengestellt, welche den Namen des Ortes, von wo das Wasser herstammte, die Natur des Bodens, das Gewicht des Rückstandes beim Verdampfen, die bewirkte Reaction etc. enthält.

Aus einem Ueberblick über die Tabelle geht unmittelbar hervor, wenn man für den Augenblick von allen andern Conse-

quenzen absieht, dass diese Wässer, die sehr verschiedenen Ursprungs sind, fast alle Jod enthalten, mit Ausnahme von zwanzig, also 7 p. C., in welchen dieser Körper nicht nachgewiesen werden konnte. Das Vorkommen des Jods im Wasser wäre demnach eine allgemeine Thatsache, welche wenig Ausnahmen erleidet.

Der Commission war es nicht möglich, die angeführten Versuche alle zu bestätigen, doch hat der Berichterstatter Jod in dem Wasser der Seine nachgewiesen, welches oberhalb Paris geschöpft, also frei von den zufälligen Ursachen war, welche die Reinheit desselben hätten verändern können.

In den Produkten des festen Landes, welche sich ausser einer permanenten Berührung mit dem Wasser entwickeln, gelang es Chatin gleichfalls, Jod nachzuweisen und dadurch seinen ersten Resultaten eine Ausdehnung und Allgemeinheit zu geben, welche sich kaum voraussehen liess.

Alle untersuchten Landpflanzen, mehr als hundert, enthalten Jod. Es sind Leguminosen oder Futterkräuter, Zierpflanzen unserer Gärten, officinelle Pflanzen etc. Der Berichterstatter der Commission hat die Genauigkeit dieser Resultate an der *Parietaria*, an *Borago* und mehreren andern Pflanzen aus der Umgegend von Paris, ebenso in den Aschen von Brennholz bestätigt.

Die käuflichen Pottaschen, welche nur Auslaugungsprodukte von Pflanzenaschen sind, enthalten alle Jod; man findet es daher auch in vielen chemischen Produkten, welche Kali enthalten, oder bei ihrer Bereitung damit behandelt worden sind.

Es war interessant zu versuchen, ob die Pflanzen, welche den ältern geologischen Epochen angehören, ebenfalls Jod enthielten; Versuche darüber wiesen es auch in diesen nach. Das Jod wurde bereits in den Destillationsprodukten der Steinkohlen gefunden. Chatin fand es auch in den Aschen derselben, ebenso im Anthracit, auch im Graphit, welcher noch mehr von den organischen Substanzen sich zu entfernen scheint.

Bei der Untersuchung der Mineralkörper entdeckte Chatin das Jod auch in den meisten Eisenerzen, im Ackerboden; noch auffälliger kann es scheinen, dass sich Jod auch in vielen einfachen Körpern findet, welche man als rein zu betrachten gewohnt ist; so fand es Chatin im käuflichen Schwefel, Eisen

und Kupfer. Die Nachweisung in denselben ist sehr einfach. Es genügt z. B. Kupferspähe in einer Porzellanschale mit Wasser, welches $\frac{1}{1000}$ vollkommen reines Kali enthält, zum Kochen zu erhitzen, oder selbst die Kalilösung in einem ganz reinen kupfernen Gefäss zu kochen. Nach hinlänglichem Sieden enthält die Lösung Jod, das sich durch angemessene Behandlung nachweisen lässt; wiederholt man denselben Versuch mit derselben Kalilösung in einer Porzellanschale ohne Kupfer, so findet man kein Jod.

Diese Versuche wurden unter den Augen des Berichterstatters ausgeführt.

Ueber die Gegenwart des Jods in der Luft; Absorption desselben bei der Respiration. Diess ist der Titel der zweiten der Akademie mitgetheilten Abhandlung vom 5. Mai 1851.

Um die Anwesenheit des Jods in der Luft nachzuweisen, liess C. eine bestimmte Menge atmosphärische Luft durch einen aus mehreren Liebig'schen Kugelapparaten zusammengesetzten Apparat strömen. In diese Röhren brachte er eine schwache Lösung reinen Kalis, zur Aufsammlung des Jods; das eine Ende des Apparats war mit einem Aspirator verbunden, das andre freie Ende dagegen diente zum Einleiten der Luft, welche die verschiedenen Röhren nach einander passirte, in welchen das vorhandene Jod zurückgehalten wurde.

Indem C. in dieser Weise mit Luftmengen von 2000—8000 Liter operirte, konnte er die Anwesenheit des Jods in derselben erkennen.

In elf vom 15. Februar 1851 bis 4. Mai, an verschiedenen Orten zu Paris angestellten Versuchen erhielt er zwischen $\frac{1}{30}$ und $\frac{1}{250}$ Milligramm. Jod auf 40,000 Liter Luft.

Es giebt ein einfacheres Mittel, die Anwesenheit des Jods in der Atmosphäre nachzuweisen, ein Mittel, welches die erwähnten Apparate und Manipulationen erspart. Das ist, es im Regenwasser zu suchen, in welchem es sich wirklich in beträchtlicher Menge vorfindet.

C. hat in den Versuchen, welche er mit verschiedenen Mengen Regenwasser anstellte, das Jod darin nachgewiesen, $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Milligramm. auf 10 Liter. Dieses Resultat, welches ein grosses Interesse darbietet, verdiente bestätigt zu werden; es geschah mit aller möglichen Sorgfalt und mit dem besten Er-

folge durch den Berichterstatter. Ein Liter in den Udometern des Pariser Observatoriums von Mauvais gesammeltes Regenwasser wurde mit 1 Decigramm ganz reinem kohlen-sauren Kali verdampft, der Verdampfungsrückstand erhitzt, um eine kleine Menge darin enthaltener organischer Substanz zu zerstören, dann mit Alkohol ausgezogen; man erhielt bestimmte Anzeichen von der Gegenwart des Jods.

Welchen Ursprung hat dieses Jod? Existirt es in der Atmosphäre in Form von Dämpfen, wie C. behauptet, oder findet es sich nur zufällig darin und als Bestandtheil der organischen Theilchen, welche beständig in Form von Staub in der Luft schweben? Diess müssen künstliche Untersuchungen entscheiden.

Untersuchungen über das Jod in der Luft, den Wässern, dem Boden und den Nahrungsmitteln der Alpen Frankreichs und Piemonts. C. zieht aus seinen an vielen Stationen der Alpen angestellten Untersuchungen den Schluss, dass die in den bezeichneten Stationen analysirte Luft kein Jod enthält, oder weniger als die Atmosphäre von Paris, welche auf dieselbe Weise analysirt wurde. Bevor eine so unerwartete Thatsache als entschieden anzunehmen ist, würde die Commission, welche die angeführten Versuche nicht wiederholen konnte, eine Bestätigung durch Anwendung verschiedener Methoden wünschen, welche die Differenzen, die existiren könnten, direkt mittelst der Wage nachzuweisen erlauben; die jedesmalige Untersuchung der Regenwasser an denselben Stationen führte nach C. zu dem nämlichen allgemeinen Resultate, dass sie also weniger Jod enthalten, als die in Paris gesammelten Regenwasser.

In den Quell- und Brunnenwässern hängt die Quantität Jod wesentlich von der Natur des Bodens, welchen sie durchdringen, ab. So findet man in dieser Beziehung ausserordentlich grosse Differenzen, bisweilen selbst in sehr nahen Orten. C. citirt als eine der merkwürdigsten Thatsachen die von Lans-le-Bourg, ein Dorf, auf welches man beim Herabsteigen vom Mont Cenis trifft. Die Wässer desselben sind fast eben so jodhaltig, als die besten von Paris, obschon alle die der Umgebungen des Dorfes sehr wenig davon enthalten.

Im Allgemeinen enthalten sie um so weniger Jod, je härter sie sind, d. h. je mehr schwefelsauren Kalk sie enthalten; aus demselben Grunde gehen die Pariser Brunnenwässer kein Jod.

Jedoch kommt es auch bisweilen vor, dass sehr reine Wässer auch keins enthalten, eine Beobachtung, welche an vielen Bächen und Flüssen in den oberen Theilen der Alpen gemacht worden ist; sie sind frei von Jod, obschon sie fast gar keine Kalksalze enthalten. Solche Wässer sind die des Drac bei Grenoble, des Furon bei Sassenage, der Bourne und des Vernaison bei Ponten-Royans, Departement Isère, und mehrere andere.

Jod des Bodens. In einer besondern Abhandlung untersucht C. vergleichungsweise den Jodgehalt des Bodens. C. fand, dass 1 bis 2 Grm. der Erde von den Feldern um Paris hinreichen, um das Jod darin nachzuweisen; um mit den thonigen Boden von Bresse, oder der Umgegend von Bourgoin, Grenoble, Chambéry ein ähnliches Resultat zu erhalten, musste eine doppelte Menge angewendet werden; bei dem schwarzen, schweren Boden, welcher auf den Liasschiefern von Tarentaise, Maurienne und Val-d'Aoste lagert, jedoch eine vierfache bis zehnfache Menge.

Man sieht also, dass das Jod in den erwähnten Gegenden der Alpen nicht absolut fehlt; es findet sich darin nur in einem geringern Verhältniss, als in der von Paris, oder bestimmter, man erhält eine geringere Menge aus einem gegebenen Gewichte des Bodens.

C. hat übrigens beobachtet, dass die Temperatur des Wassers, welches man auf die jodhaltigen Gesteine einwirken lässt, der Aggregationszustand dieser letztern, einen grossen Einfluss auf die aus denselben ausgezogene Jodmenge haben. Auf diese Art erklärt er, wie unter den natürlichen Verhältnissen die kalten Wässer des schmelzenden Schnees, welche die höher gelegenen Theile der Gebirge bespülen, Alles übrige gleichgesetzt, weniger Jod enthalten müssen, während die warmen Wässer und insbesondere die alkalischen, gewöhnlich eine grössere Menge als gewöhnliches Wasser enthalten.

Der vierte Theil der Untersuchungen C.'s bezweckt die Beziehung zwischen den vorstehenden Angaben, über die Verbreitung des Jods in den verschiedenen Gegenden und des Vorkommens des Kropfes und des Cretinismus in denselben festzustellen.

Kann man, fragt sich der Verfasser, wenn man die Summe des Jods kennt, welche in der Luft, den Wässern, dem Boden

und den Nahrungsmitteln vertheilt sind, nachweisen, dass es einen Zusammenhang giebt zwischen dem reichlichen Vorhandensein dieses Stoffes und der vollständigen Abwesenheit des Kropfes und des Cretinismus? zwischen seiner Verminderung und der entsprechenden Ausbildung dieser Krankheiten?

Diese Frage wird von C. bejahend beantwortet. Nach seiner Meinung ist also die Existenz des Kropfes und des Cretinismus wesentlich durch die Abwesenheit des Jods bedingt.

Nach dem Dafürhalten der Commission sind die Thatsachen, auf die er sie stützt, weder zahlreich genug, noch hinreichend beweisend, um jetzt schon ein genügend motivirtes Urtheil über diesen Gegenstand abzugeben.

Erwägt man z. B., wie ausserordentlich gering die Mengen von Jod sind, welche man in der Luft findet, wie ungewiss uns ferner die Versuche von C. noch lassen über die Art seines Vorkommens darin und über die Natur der Verbindungen, denen es angehört, so kann man wohl mit Recht bezweifeln, dass es in dieser Menge so wichtige Einflüsse äussern sollte.

Andererseits weiss man, dass das Jod flüchtig ist, dass es bei Anwesenheit gewisser Körper insgesamt oder zum Theil in Freiheit gesetzt werden kann. Diess macht seine absolute Bestimmung unter den Umständen wenigstens, unter welchen C. operirt hat, sehr schwierig.

Aus diesem Grunde wird man daher in den Schlüssen sehr vorsichtig sein müssen, welche man aus den vergleichenden Analysen der Luft, der Wässer und der Nahrungsmittel ziehen kann, um daraus die Mengen von Jod herzuleiten, welche vom Menschen aufgenommen werden.

Man verdankt C. die Kenntniss einer wichtigen, hieut unbestreitbaren Thatsache, die Verbreitung des Jods über unsere ganze Erdkugel, im Wasser, im Boden, in vielen Mineralien, in den organischen Substanzen.

Während C. seine fleissigen Untersuchungen verfolgte, bestätigten andere Chemiker seine Resultate durch besondere Beobachtungen. Die Akademie empfing in der Sitzung vom 22. April eine Note von Personne über die Existenz des Jods in der lungermannia pinguis (v. Linné). An dem nämlichen Tage zeigte Meyrac die Auffindung desselben in verschiedenen Oscillarien der warmen Quellen von Dax an. Einige andere, welche

sich mit der Aufklärung in Betreff des Kropfes und Cretinismus beschäftigen, suchen gleichfalls zu bestimmen, ob das Vorhandensein dieser Krankheiten von der Abwesenheit des Jods bedingt ist.

Arbeit von Marchand.

Die Akademie erhielt am letzten 2. Febr. eine Abhandlung von Marchand, Pharmaceut in Fécamp, unter dem Titel: *Ueber Trinkwässer und ihren Einfluss auf die endemische Ausbildung des Kropfes und Cretinismus.*

In dieser Abhandlung hat der Verfasser die Zusammensetzung der Trinkwässer von Fécamp sorgfältig untersucht, und die Veränderungen bestimmt, welche sie in den Verhältnissen der in ihnen gelösten Stoffe nach den Jahreszeiten erleiden; er giebt eine neue sehr detaillirte Analyse des Meerwassers.

Der wichtigste Gegenstand dieser Abhandlung ist die Nachweisung des Jods, ebenso des Brom in den Wässern verschiedener Brunnen, Quellen und Bäche; er hat diese Elemente ebenfalls im Meerwasser gefunden, endlich in Spuren im Regenwasser und Schnee. Marchand verfährt bei der Untersuchung des Jods und Broms anders als Chatin; das Wasser wird nicht verdampft oder vorher concentrirt; er wendet ungefähr 20 bis 40 Liter an; Jod und Brom fällt er direkt durch überschüssig hinzugesetztes salpetersaures Silber; der so erhaltene Niederschlag, welcher Jod-, Brom- und Chlorsilber enthält, wird in unterschwefligsaurem Natron gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das Silber zu fällen; die Lösung dann mit doppeltkohlensaurem Kali übersättigt, welches die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure in Chlor-, Brom- und Jodkalium umwandelt; man verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol von 85 p. C. aus; dadurch werden Jod- und Bromkalium gelöst, die man nun durch die gewöhnlichen Reagentien erkennen und isoliren kann.

Dieses Verfahren erfordert beim Verdampfen der Lösung, deren Rückstand mit Alkohol behandelt werden muss, besondere Vorsicht; die Flüssigkeit muss vollständig verdampft werden, weil man sonst Gefahr laufen würde, in dem durch zurückgebliebenes Wasser geschwächten Alkohol eine geringe Menge

unterschwefligsauren Natrons zu lösen, dessen Anwesenheit die Reaction auf Jod hindern würde.

Andrerseits muss man eine Erhöhung der Temperatur über 75 Grad vermeiden, indem sonst in Folge möglicher Zersetzung des Jodkaliums bei Anwesenheit von unterschwefligsaurem Natron ein Theil Jod verloren gehen könnte. Bei diesem Verfahren, wie bei dem von C., muss man sich vor Verlust hüten; aber beide Verfahren unterstützen sich gegenseitig. Den Jodgehalt des Meerwassers fand Marchand zu 0,0092 Grm. Jodnatrium im Kilogramm.

Aus mehreren Versuchen, deren Resultate sich in seiner Abhandlung finden, schliesst Marchand, dass die Wässer der Arrondissements Havre, Saint-Valery, und überhaupt alle die, welche im Gebiet der obern Kreideformation liegen, Jod enthalten.

Er nimmt an, dass Jod und Brom aus den Wässern verschwinden können, indem sie unter dem Einfluss der vitalen Kräfte in die Pflanzen übergehen und dass der Kropf und der Cretinismus nicht dem Genusse kalk- oder magnesiahaltiger Wässer zugeschrieben werden dürfen, sondern allein von der Abwesenheit des Jods, welche aus seiner mehr oder weniger vollständigen Absorption durch die Pflanzen entspringt, bedingt ist.

Zufolge dieser Ansicht nimmt Marchand an, dass der Kropf und Cretinismus nur in sehr holzreichen Gegenden auftreten, deren Wässer eine grosse Menge von Pflanzen tränken.

Die Commission bedauert, dass eben so wichtige als positive Schlüsse nicht auf unbestreitbare Erfahrungen gestützt wurden.

Abhandlung von Dr. Niepce, 11. Mai 1852.

Die Abhandlung von Dr. Niepce, Arzt und Brunneninspector zu Allevard, führt den Titel: *Untersuchungen über das Jod in der Luft, in Wässern und in den Nahrungsmitteln der Alpen Frankreichs*, in den Departements der Isère, der Hoch- und Niederalpen, so wie der Cevennen.

Diese Abhandlung beschäftigt sich mit der Untersuchung der Abhängigkeit des Kropfes und Cretinismus von dem Mangel an Jod in der Luft, im Wasser und in den Nahrungsmitteln.

Der Verf. bestätigt darin die von C. aus seinen eigenen Untersuchungen gezogenen Schlüsse: „Die Untersuchungen C.'s und die meinigen, sagt Dr. Niepce, haben zu fast identischen Resultaten geführt und beweisen unbedingt, dass in den sehr tiefen Thälern der Alpen das Jod völlständig mangelt.“

Die Commission hat ihre Ansicht über die Untersuchungen C.'s schon ausgesprochen; was nun die von Dr. N. betrifft, welcher die Sache des Kropfes und Cretinismus vom medicinischen Standpunkte aus betrachtet, so glaubt sie, dass die chemischen Versuche, auf welche er sich stützt, nicht mit den nöthigen Details angegeben worden sind, um die allgemeine Frage über die ungleichmässige Vertheilung des Jods und überhaupt über die Beziehung zwischen der Existenz des Kropfes und der Abwesenheit jenes Körpers festzustellen.

Bemerkungen von Thenard über den Zustand, in welchem sich das Jod in der Luft findet.

Chatin ist der Ansicht, dass sich das Jod dampfförmig in der Luft vorfindet. Die Versuche, welche er zur Begründung seiner Ansicht citirt, vermögen aber diese wichtige Frage nicht zu lösen.

Man findet in der Luft eine grosse Menge organischer Theilchen, welche Jod enthalten, entweder im Zustande des Jodnatrium, oder verbunden mit den Elementen der organischen Substanz.

Daraus geht deutlich hervor, dass wenigstens ein Theil des von C. aus der atmosphärischen Luft gewonnenen Jods aus diesen Theilchen stammt.

Leitet man mehrere tausend Liter Luft durch einen Liebig'schen Apparat, so erhält man Jod und noch mehr Chlor in Verbindung mit Natrium; sollte diess nicht zu der Ansicht veranlassen, dass das Jod in den meisten organischen Stoffen, welche es enthalten, an Natrium gebunden ist?

C. beantwortet diesen Einwurf, indem er sagt, dass das Regenwasser reicher an Jod ist, als alle andern Wässer. Diess muss jedoch so sein, denn während des Herabfallens ist es mit einer sehr grossen Menge organischer Theilchen in Berührung gekommen, denen es mehr oder weniger Jodnatrium entziehen

konnte; für diese Ansicht spricht die gleichzeitige Anwesenheit sehr merklicher Mengen Chlornatrium.

Es müssen daher neue Versuche angestellt werden. Vor längerer Zeit schon habe ich C. deren einige angegeben, welche mir zur Lösung der Frage am geeignetsten erscheinen. Man müsste sich vollkommen jodfreie Metalle verschaffen, in Blechen, in Drähten oder in kleinen Körnern, und sie lange Zeit hindurch an einem hohen und von Wohnungen entfernten Orte der Luft aussetzen. Eisen, Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber würden zu diesen Versuchen sehr passend sein. Die Versuche müssten wenigstens doppelt angestellt werden, in dem einen Falle müssten sie vor Regen geschützt sein, im andern nicht. Es wäre selbst zweckmässig, sie mit Jodnatrium- und Jodkaliumlösung in Berührung zu bringen, um zu erfahren, ob sie sich mit Jod verbinden. Der Zustand des Metalls müsste von Monat zu Monat untersucht werden.

Nähme das Metall kein Jod auf, so würde die Luft kein dämpfförmiges Jod enthalten, denn man weiss, dass Joddampf alle diese Metalle angreift; übrigens könnte man sich davon überzeugen, indem man sie mit immer erneuerter Luft in Berührung bringt, welche eine sehr kleine Menge Jod enthält.

Hätte sich im Gegentheil Jod mit dem Metall verbunden, so müsste man untersuchen, ob das Jod nicht von Jodnatrium herührte, das in dem Wasser enthalten sein könnte, welches die Temperaturveränderungen der Luft auf das Metall selbst niederschlagen.

LXXIII.

Ueber ein neues Vorkommen von Selenquecksilber auf dem Harze.

Von

Bruno Kerl,

Hüttenmeister und Lehrer an der Bergschule in Clausthal.

(Aus d. berg u. hüttenmännischen Zeitung 1852, No. 47.)

Folgende Vorkommnisse von selenhaltigen Mineralien am Harze waren bislang bekannt:

1. Auf der jetzt eingestellten Grube Lorenz bei Clausthal. *Selenbleikobalt* nach Stromeyer (Pogg. Ann. II, 403) und H. Rose (ibid. III, 281.)

	Stromeyer.	Rose.	
Blei	70,98	63,92	
Kobalt	0,83	3,14	Nach Rose $\text{CoSe}_2 + 6\text{PbSe}$.
Eisen	—	0,45	
Selen	28,11	31,42	
	<hr/> 99,92	<hr/> 98,93	

Selenblei (Beudant's Clausthalie).

2. Auf den Eisensteinsgruben Caroline und Weintraube bei Lerbach.

Selenblei und Selenquacksilberblei (Zimmermanns Harzgeb. I, 206.)

3. Auf der Grube Felicitas zu St. Andreasberg.

Selenblei (Zimmerm. c. I.)

4. Im Rammelsberge bei Goslar.

Selenhaltige Kupfer- und Schwefelkiese. In den Erzen selbst lässt sich das Selen nicht nachweisen, wohl aber in dem rothen Bodensatze, welcher sich, bei Verwendung derselben zur Darstellung von concentrirter Schwefelsäure, in den Bleikammern der Schwefelsäurefabrik zu Oker absetzt. Der Apotheker Sandorfie in Harzburg hat in diesem Schlamm zuerst das Selen nachgewiesen und Otto stellte daraus 4 Procent Selen dar (Annal. d. Chem. u. Pharm. XLII, 345). In der Mitte der Bleikammern pflegt der Schlamm selenreicher zu sein, als an den Wänden, von denen schwefelsaures Bleioxyd herabfließt. Das Selen geht auch zum Theil in mechanischer Auflösung in die Schwefelsäure über, und wird daraus beim Verdünnen mit Wasser neben schwefelsaurem Bleioxyd ausgeschieden.

5. Auf dem Hauptschachte und Eskeborner Stollen zu Tilkerode.

Selenblei nach H. Rose (Pogg. Ann. II, 415; III, 281.)

Blei	71,81	
Selen	27,59	PbSe.
	<hr/> 99,40	

Selenkupferblei (II.) und *Selenbleikupfer* (I.) nach H. Rose (ibid. III, 290).

	I.	II.	
Blei	47,43	59,67	
Kupfer	15,45	7,86	I. PbSe + Cu Se
Silber	1,29	—	II. 2PbSe + Cu Se
Eisen	—	0,33	
Eisen und Blei	2,08	0,44	
Selen	34,26	29,96	
Unzerlegtes Fossil	—	1,00	
	100,51	99,26	

Selenquecksilberblei (I.) und *Selenbleiquecksilber* (II.)
nach H. Rose (ibid. III, 290).

	I.	II.	
Quecksilber	44,69	16,94	
Blei	27,33	55,84	Gemenge von HgSe und PbSe
Selen	27,98	24,97	in verschiedenen Verhältnissen.
	100,00	97,75	

Selensilberblei nach G. Rose (ibid. XIV, 471) und
Selenbleisilber nach Rammelsberg (dess. Hand-
wörterb. 2. Suppl. S. 135).

	I.	II.
Silber	65,56	11,67
Blei	4,91	60,15
Selen	29,53	26,52

Unter den Selenfossilien von Tilkerode hat Zinken noch *bleisches Selenkupferquecksilber* und *Selenkupferquecksilber* bemerkt (berg- u. hüttenm. Zeitg. 1. Jahrg. No. 24), das früher für *Selenpalladium* gehaltene Mineral aber, welches auf gediegenem Golde vorkommt, als gediegenes Palladium erkannt (Pogg. Ann. XVI, 491).

6. Grube Brummerjahn und Vordere Jeremiashöhe bei Zorge.

Selenblei PbSe, nach Jordan auch PbSe₂ und *Selenquecksilberblei* (ibid. III, 271).

Im Monate August d. J. hat der Scheidsteiger Mummenthe y zwischen den auf der Halde aufgestürzten Kupferkies führenden Erzen der Grube Charlotte bei Clausthal ein eigenthümliches Erz bemerkt, welches dann in der Grube anstehend gefunden, vom Assessor F. A. Römer als eine Selenquecksilberverbindung angesprochen und nach meiner unten folgenden Analyse reines *Selenquecksilber* ist. Dasselbe kommt auf der

genannten Grube in der Sohle des Tiefen Georgstollens in dem Uebersichbrechen auf dem ersten Bogentrum vor, und scheint eine trumförmige Einlagerung in demselben zu bilden. Das Selenerztrum hat dasselbe Streichen aber ein flacheres Fallen, als das Bogentrum, welches reinen Kupferkies ohne Bleiglanz führt, und scheint in der Länge gegen Abend fortzusetzen; in der Tiefe und im Streichen ist dasselbe noch nicht untersucht, jedoch spitzen sich die mit Kupferkies, etwas Quarz und Kalkspath und einer grauen Ganggrauwacke vorkommenden Trümchen allmählich aus. Exemplare davon sind in der Mineralien-Niederlage der Königl. Bergschule in Clausthal käuflich zu erhalten.

Aeussere Eigenschaften.

Das derb vorkommende Mineral hat eine dunkelbleigraue fahlerzähnliche Farbe, starken Metallglanz, muschligen bis unebenen Bruch, unveränderten Strich und eine zwischen Kalkspath und Gyps liegende Härte; zeigt keine deutlichen Spaltungsflächen, ist etwas spröde und sehr innig mit Quarzkörnchen gemengt, welche Beimengung ein Schwanken des spec. Gewichts zwischen 7,1 und 7,37 veranlasst. Kupferkies zuweilen deutlich sichtbar eingesprengt.

Qualitative Analyse.

In der einseitig geschlossenen Glasröhre zerknistern kleine Stückchen, blähen sich dann auf und schmelzen und verflüchtigen sich, wenn sie rein sind, vollständig. Es entsteht ein schwarzes Sublimat, in weiterer Entfernung von der Probe aber ein braunrothes. Unreine Stückchen lassen einen geringen Rückstand, welcher der Boraxperle die Eisenfarbe ertheilt, ohne sich ganz darin aufzulösen (Quarz). Erhitzt man die Probe mit Soda, so kommen Quecksilberkügelchen in Menge zum Vorschein.

Beim Erhitzen des Minerals in der offenen Glasröhre bildet sich, unter Entwicklung eines starken Selengeruchs, in einiger Entfernung von der Probe ein schwarzes Sublimat, welchem ein rothbraunes und weisses folgt. Letzteres (selenigsaures Quecksilberoxyd) bildet, ähnlich wie die tellurige Säure, zuweilen Tröpfchen.

Auf Kohle verflüchtigt sich die Substanz mit azurblauer Flammenfärbung und giebt einen stahlartigen, etwas metallisch glänzenden Beschlag, welcher von einem dunkelbraunen umgeben ist, und mit der Reductionsflamme angeblasen mit azurblauem Scheine verschwindet. Ein Geruch nach schwefliger Säure liess sich nicht entdecken, auch zeigte sich kein gelber Bleibeschlag.

Hieraus geht hervor, dass das Mineral nur *Quecksilber*, *Selen* und eine geringe Menge *Eisen* enthält. Um es auf *Schwefel* zu prüfen, wurde eine Probe mit Salpeter und Soda zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse ausgelaugt, und die erhaltene concentrirte Lösung bis zum Aufhören des Chlorgeruches mit Salzsäure gekocht, um alle Selensäure in selenige Säure überzuführen. Diese wird in saurer Lösung durch Chlorbaryum nicht gefällt, während die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird. Es entstand nur eine schwache Trübung von schwefelsaurem Baryt, was auf einen geringen Schwefelgehalt deutet.

In Salzsäure und kalter Salpetersäure ist das Mineral unlöslich, etwas löslich in kochender Salpetersäure. Verdünntes Königswasser wirkt in der Kälte wenig ein, zersetzt aber das Erz beim Kochen vollständig, anfangs unter Abscheidung grauer Flocken; in concentrirtem kaltem Königswasser tritt eine momentane Zersetzung unter Abscheidung von rothem Selen ein, welches sich aber beim Erhitzen ganz auflöst. Mit Chlorgas in der Kälte behandelt, wird das Mineral nicht angegriffen, wohl aber beim schwachen Erhitzen unter Bildung von flüchtigen Chloriden. Der quarzige Rückstand zeigt, auf nassem Wege untersucht, meist nur Eisen, auch wohl Kupfer in geringen Spuren an.

Quantitative Analyse.

0,817 und 0,767 Grm. Mineral wurden in kleinen Stückchen unter denjenigen Vorsichtsmaassregeln mit Chlorgas behandelt, welche H. Rose in seinem Handb. d. analyt. Chemie II, 477 empfiehlt, um das Selen vollständig in Selensäure überzuführen. Beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure blieb Quarz ungelöst, während das Eisen in Lösung ging und als Oxyd bestimmt wurde.

Die Auflösung der flüchtigen Chlorverbindungen des Quecksilbers und Selens, welche nur eine Spur Eisen und keinen

ausgeschiedenen Schwefel oder Selen enthielt, wurde mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem und selensaurem Baryt abfiltrirt, gegläht, gewogen und bei schwacher Glühhitze nach Berzelius Methode mit Wasserstoffgas behandelt, durch welches bei dieser Temperatur nur der selensaure, nicht aber der schwefelsaure Baryt reducirt wird. In der Glasröhre bildet sich hierbei ein Anflug von rothem Selen. Man löst das Selenbaryum vom schwefelsauren Baryt durch Kochen mit Salzsäure unter einer gut ziehenden Esse weg, glüht den von beigemengtem Selen rothgefärbten schwefelsauren Baryt, wobei sich das Selen verflüchtigt, wägt und zieht das gefundene Gewicht von dem summarischen Gewicht des angewandten selensauren und schwefelsauren Baryts ab. Es ergibt sich alsdann das Gewicht des selensauren Baryts, aus welchem man den Selengehalt, sowie aus dem schwefelsauren Baryt den Schwefelgehalt berechnen kann. Nachdem die vom selensauren und schwefelsauren Baryt abfiltrirte quecksilberhaltige Flüssigkeit noch auf einen Rückhalt an Selen geprüft worden, wurde die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure ausgefällt, der niedergeschlagene schwefelsaure Baryt, welcher Quecksilber hartnäckig zurückhält, mit Salzsäure gekocht und aus den vereinigten Lösungen das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Das Schwefelquecksilber bestimmte man auf einem gewogenen Filter und berechnete daraus den Quecksilbergehalt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	I.	II.
Quecksilber	65,52	72,26
Selen	21,28	24,05
Eisen	2,14	0,45
Schwefel	0,35	0,12
Quarziger Rückstand	20,28	2,86
	<hr/> 99,57	<hr/> 99,74

oder wenn man den quarzigen Rückstand, so wie den Eisen- und Schwefelgehalt (ohne Zweifel von eingemengtem Kies herführend) als nicht zum Wesen des Minerals gehörig unbeachtet lässt,

	I.	II.
Quecksilber	75,11	74,82
Selen	24,39	24,90
	<hr/> 99,50	<hr/> 99,72

was dem atomistischen Verhältnisse von 1Se zu 1,21 und 1,18 Hg, also nahe der Formel



entspricht.

Dieses Vorkommen von *reinem Selenquecksilber* ist um so beachtenswerther, weil dasselbe, wie die mineralogischen Handbücher ausweisen, noch nicht weiter gefunden, oder doch das Vorkommen desselben nicht bestätigt worden ist. In letzterer Beziehung dürfte anzuführen sein, dass (nach Berzelius Jahresber. IX, 184) Tiemann in einer verlassenen Grube auf dem nördlichen Harze ein flüchtiges Selenmetall gefunden hat, welches er für gediegen Selen hielt, Marx dagegen für Selenquecksilber. Die mit diesem Namen bezeichneten, von Kersten (Kastner's Arch. XIV, 127) und H. Rose (Pogg. Ann. XLVI, 315) untersuchten Mineralien enthalten noch als wesentlichen Bestandtheil Schwefel. So besteht nach Rose das Selenmercur von San Onofre in Mexiko aus 82,8 Quecksilber, 10,6 Schwefel und 6,6 Selen oder $\text{HgSe} + 4\text{HgS}$.

LXXIV.

N o t i z e n.

1) *Berichtigung eines sinnentstellenden Druckfehlers in Knapp's Lehrb. d. chem. Technologie.*

In Knapp's Lehrb. d. chem. Technologie, Bd. II, p. 276 sind bei Gelegenheit der Natur der Hefe und ihrer Zusammensetzung die von mir (dies. Journ. XLV, p. 249) erhaltenen analytischen Resultate bezüglich der Zusammensetzung der Ober- und Unterhefe, irrtümlich verwechselt, so dass bei der Oberhefe meine Analyse der Unterhefe steht und umgekehrt. Da Knapp's Werk von vielen Schriftstellern benutzt wird, so sind diese Angaben in verschiedene wissenschaftliche und technische Werke übergegangen. Meine Analyse der Unterhefe ist, so viel mir bekannt, die einzige, die je angestellt worden ist, daher findet sich in allen denjenigen Büchern, bei deren Bearbeitung Knapp's Technologie zu Rathe gezogen wurde, anstatt der Zusammensetzung der Unterhefe die der Oberhefe angegeben. Die De-

duction Knapp's (a. a. O. p. 277): „die vergleichenden Analysen von Schlossberger und Wagner deuten darauf hin, dass die Unterhefe die sauerstoffreichste ist“ ist in Folge des erwähnten Druckfehlers eine irrige.

Nürnberg.

Prof. Dr. R. Wagner.

2) Alle Cemente.

Pauli (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 93) hat zwei Cemente analysirt, welche Kalksteine zu Pflaster vereinigten und aus Athen und Piräus entlehnt waren.

A. Cement aus Athen. Ziegelroth, sehr hart. Nicht homogen, kleine Quarzsteinchen darin.

B. Cement aus Piräus. Dunkelbraunroth mit einzelnen schwärzeren Punkten, etwas weniger hart und fest. Brauste mit Säuren.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

	A.	B.
Sand	31,71	4,70
Ca	34,36	15,00
Mg	1,16	0,35
Fe	1,94	Fe 57,48
Mn	3,02	2,38
P	0,5	0,17
Si	3,85	9,43
C	22,19	9,33
H	1,27	1,16

3) Ueber die Essigmutter

theilt D. Thomson (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 89) Folgendes mit: Er hatte 12 Pfd. Zucker in 2 Gallonen Wasser mit Hefe und einigen Brodkrumen der Essiggäbrung längere Zeit unterworfen und erhielt endlich am Boden des Gefässes eine grosse Menge einer gelatinösen Masse, Essigmutter, welche aus an einander gelagerten Kugeln, ähnlich denen des Hefenpilzes, und nach sorgfältigem Auswaschen und Auspressen aus

94,530 p. C. Wasser,
 5,134 „ organ. Substanz,
 0,336 „ Alkalisalze

bestand. In Zuckerwasser vermehrt sich die Pflanze ausserordentlich schnell. Sie bewirkt bei Luftzutritt in Zuckerwasserlösungen Alkohol- und Essiggährung, bei Luftabschluss bildet sich Kohlensäure und Alkohol.

Die vortheilhaftesten Bedingungen, unter denen die Essigmutter in der Essiggährung anzuwenden ist, sind ein flaches mit der Syruplösung gefülltes Gefäss, in welchem die Essigmutter immer nahe der Oberfläche sich befindet.

Th. schreibt die schnellé Wirkung der einsaugenden Oberfläche der Pflanzenzellen zu. Er hält die Pflanze selbst für ein Derivat (?) der Hefenpflanze.

4) Ueber das Oel des *Squalus maximus*.

In der Bai von Galway (westl. Irland) wird jedes Frühjahr eine grosse Anzahl von Pferdehaien — von den Fischern Sonnenfisch genannt — gefangen, deren Lebern ungefähr 80 p. C. Oel von 0,87 — 0,876 spec. Gewicht, schwach gelblicher Farbe und unangenehmem Fischgeruch liefern. Das Oel erstarrt nicht einige Grade unter 0° und brennt mit ausnehmend heller Flamme ohne die Dochte zu verschmieren. Es siedet ein wenig unter dem Kochpunkte des Quecksilbers und liefert als Destillat ein leicht gelbes Oel mit starkem Akroleingeruch, ohne dass sich Fettsäure bildet. Ronalds (Chem. Gaz. Oct. 1852, 420) fand die procentige Zusammensetzung des Oels zu

C	82,77
H	12,96
O	4,27

Die Versuche zur Darstellung der Oleinsäure daraus gaben bisher kein befriedigendes Resultat und es ist daher wahrscheinlich, dass eine andere Säure in dem Oel enthalten ist.

5) Ueber Stickstoffeisen

hat H. L. Buff (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 375) einige Versuche angestellt, aus denen er das Resultat zieht, dass der Stickstoffgehalt, den Eisen beim Glühen in Ammoniakgas aufnimmt, von seinem Kohlenstoffgehalt abhängig sei. Eisendraht

nahm bis gegen 6 p. C. Stickstoff auf und verminderte dabei sein spec. Gewicht von 7,416 auf 7,145. Eisenoxyd, durch Fällung bereitet, reducirte sich in einem Strom Ammoniakgas und enthielt dann 0,079 p. C. Stickstoff. Ein eben solches Eisenoxyd, in einem Strom Kohlenoxydgas geglüht, nahm 1,8 p. C. Kohlenstoff und dann in Ammoniakgas geglüht 1,159 p. C. Stickstoff auf, indem es seine tief schwarze Farbe mit einer grau-weißen vertauschte.

6) *Strontianocalcit*

ist nach Genth (Sill. Journ. XIV, 280) eine neue Mineralspecies von Girgenti, wo sie aber nur selten, mit Cölestin und Schwefel vereinigt, vorkommt. Krystallform und Spaltbarkeit wie die des Kalkspaths, secundäre Form ein spitzes Rhomboeder von $65^{\circ}50'$. In kugelförmigen Massen vereinigt, farblos, glasglänzend und durchsichtig oder weiss und durchscheinend perlmutterglänzend. Zeigt vor dem Löthrohr glänzendes Licht und schwach carmoisinrothe Flamme. Quantitativ konnte die Zusammensetzung wegen Mangel an Substanz nicht bestimmt werden.

7) *Oxaläther*

muss sich bei Behandlung des Alkohols mit Braunstein und Schwefelsäure behufs Aldehyddarstellung bilden. denn Schmidt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 330) fand, dass das aus dem rohen Aldehyd dargestellte Aldehydammoniak Oxamid enthielt. Der Oxaläther, aus welchem das Oxamid entstand, muss demnach ein Oxydationsprodukt von Alkohol sein, da der zum Versuch angewendete Alkohol frei von Fuselöl war.

8) *Zur Darstellung der Molybdänsäure aus dem Gelbbleierz* schlägt Elbers (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 215) folgendes wohlfeile Verfahren vor: Man digerirt 1 Theil des fein gepulverten Erzes mit $1\frac{1}{4}$ Th. engl. Schwefelsäure auf dem Sandbade bis eine davon genommene Probe beim Uebergiessen mit Wasser einen vollkommen weissen Rückstand lässt. Die blaue breiartige Masse wird mit viel Wasser verdünnt und durch Decantation ausgewaschen. Das filtrirte Waschwasser wird mit Salpetersäure versetzt, eingedampft bis Schwefelsäure abraucht und

der weisse Niederschlag, der dabei entsteht, mit Wasser übergossen und ausgewaschen, zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser. Dabei erhielt E. 17,4 p. C. Molybdänsäure. Wird das gelbliche Waschwasser für sich weiter eingedampft und eben so behandelt, so erhält man aus ihm noch 6,8 p. C. Säure und aus dem letzten Wasser noch 4,9 p. C. Die so erhaltene Molybdänsäure ist frei von Phosphorsäure und das Gelbbleierz ist durch Schwefelsäure vollkommen zersetzt.

Die Angaben von Svanberg und Struve,*) dass die mit Phosphorsäure verunreinigte Molybdänsäure nur durch Umwandlung in Schwefelmolybdän von der Phosphorsäure völlig befreit werden könne, fand E. nicht bestätigt; er erhielt durch Krystallisation von phosphorsäurehaltigem Ammoniaksalz immer ein von Phosphorsäure freies Salz.

Vergleicht man die Methoden von Delffs**) und die ältere von Christl (durch Schmelzen mit $\text{Na}\ddot{\text{C}}$), so giebt die oben erwähnte die meiste Ausbeute.

9) Molybdänsäure aus Gelbbleierz.

Auf Buchner's Veranlassung (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 320) hat Mahla aus dem Gelbbleierz von Garnisch (Bayrisches Hochland), welches 5—7 p. C. Molybdänsäure enthält, das Molybdän auf vortheilhafte Weise abzuscheiden versucht und zwar vermittelt Chlor. Er vermischte das fein zerpulverte Mineral mit seinem gleichen Gewicht Kienruss und glühte das Gemenge in einer weiten Glasröhre, die mit einer tubulirten Vorlage in Verbindung stand, unter Darüberleiten eines Stroms trocknen Chlorgases. Das Glühen darf erst beginnen, wenn alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist, sonst bildet sich das weisse Sublimat $\text{MoCl}_3 + 2\ddot{\text{M}}\text{o}$, welches die Ableitungsröhre leicht verstopft.

In der Vorlage verdichten sich graubraune Flocken von Molybdänchlorid, MoCl_2 , welches in Alkohol gelöst wird, um es von einer geringen Menge Chlorblei zu befreien. Die alkoholische Lösung zur Trockne gedampft und mit Salpetersäure behandelt, liefert eine reine Molybdänsäure.

Die Ausbeute soll sehr reich sein, indem der Rückstand vom Glühen nur noch Spuren von Molybdän zeigt.

*) S. dies. Journ. XLIV, 264, 300.

**) S. dies. Journ. LVI, 253.

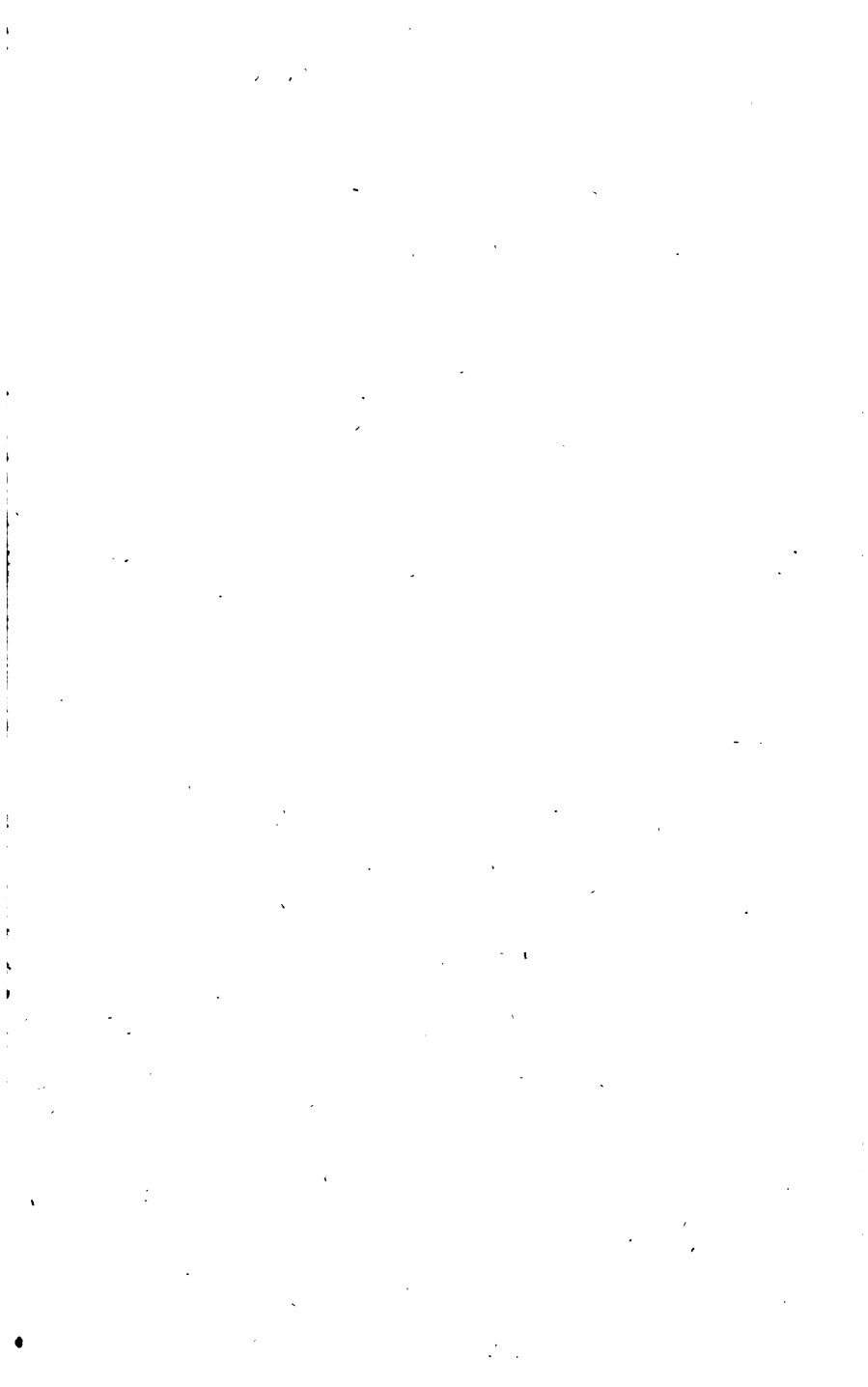
REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1 8 5 2.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LV—LVII.



A.

- Acetstannäthyl*, Löwig, LVII, 398 u. 420.
Achmit, über denselben, R. Hermann LVII, 279.
Aedelforsit, über denselben, R. Hermann LVII, 288.
Aegypter, Chemie der alten Aegypter, Herapath LVII, 308.
Aegyryn, R. Hermann LVII, 205.
Aepfelsäure in den Beeren von *Hippophaë rhamnoides* LV, 191.
Aequivalent des Phosphors, Jacquelain LV, 203; der Talkerde, Bahr LVI, 310 und Scheerer LVI, 489; des Platins und Baryums, Andrews LVII, 377.
Aethalon, über dasselbe, Piria LV, 321.
Aetherbildung, über dieselbe, Williamson LV, 257.
Aethstannäthyl, Löwig LVII, 405 u. 426.
Aethylbasen, Darstellung derselben mittelst Chlorwasserstoffammoniak, Berthelot LVI, 463.
Aethylquecksilberverbindung, von Sobrero u. Selmi, W. Knop LVI, 312.
Albumin, über dasselbe, N. Lieberkühn LVII, 352.
Alkalien, Einwirkung derselben auf den Zucker, Michaelis LVI, 411.
Alkalische Erden, Einfluss der Bicarbonate der Alkalien auf dieselben, H. Rose LVI, 408; Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit denselben, H. Rose LVII, 273.
Alkaloide, Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberverbindungen derselben, Hinterberger LVI, 144.
Alkohol, Wirkung des salpetersauren Quecksilberoxyds auf denselben, Gerhardt LV, 43; Einwirkung der Rothglühhitze auf denselben, Berthelot LV, 76; Entwässerung desselben, Gorgeu LV, 114; Einwirkung der Säuren, der Wärme, der Chlorüre, der Alkali- und Erdmetalle auf denselben, Berthelot LVI, 463.
Aloe, über die flüssige socotrinische, Pereira LVII, 36.
Amide, über Verbindungen einiger derselben, Dessaignes LV, 432.
Ammoniak, Einwirkung desselben auf den Fettsäure-Aether, Rowney LV, 325; neues Reagens auf dasselbe u. Vorschlag zu einer neuen quantitativen Bestimmungsweise desselben, Sonnenschein LVI, 302; leichte Zersetzung desselben, Bonet y Bonfill LVI, 382; Zusammensetzung und Krystallform der Carbonate desselben, Saint-Claire Deville LVII, 117; qualitative Bestimmung desselben, Einbrodt LVII, 180; Ausziehung des Kupfers mit demselben, Barruel LVII, 122; dass es kein Bestandtheil des Runkelrübensaftes sei, Michaelis LVII, 182; Einwirkung desselben auf Amylbi oxydsulfocarbonat, Johnson LVII, 253.

- Ammoniak-Alaun*, Löslichkeit, Pohl LVI, 217.
- Ammoniakkobaltsalze*, Frey LVII, 85.
- Amphibol*, R. Hermann LVII, 205.
- Amygdalin*, Gährungsversuch mit demselben, Ranke LVI, 16; Umwandlung desselben im Organismus, Ranke LV, 17.
- Amylonbläschen*, über die des Weizenkorns, O. Maschke LVI, 400.
- Amyloxyd*, kohlen-saures, Darstellung desselben, Madlock LVII, 251.
- Amyrin*, über dasselbe, Baup LV, 88.
- Anderson, Thom., über einige der krystallinischen Verbindungen des Opiums LVII, 358.
- Andrews, Entdeckung einer geringen Menge Natrons durch polarisirtes Licht LVII, 376; neue Varietät von Magnet-eisenstein LVII, 376; Atomgewichte des Platins und Baryums LVII, 377.
- Ansell, G. F., qualitative Trennung von Zinn, Antimon und Arsen LVII, 310.
- Anthranilsäure*, Ueberführung derselben in Salicylsäure, Gerland LVII, 252.
- Antimon-Mineral* aus der Provinz Constantine, Untersuchung desselben, Cumenge LVI, 254.
- Antimonsäure*, Verbindungen derselben mit Basen, Heffter LVII, 39 und 313.
- Antophyllit*, R. Hermann LVII, 209.
- Apatit*, Analyse von Rammelsberg LV, 486.
- Arabische Farben*, des 15. Jahrhunderts aus der Alhambra, über die chemische Zusammensetzung derselben, Persoz u. Collomb LVI, 252.
- Arbol-a-brea*, Harze desselben, Sam. Baup LV, 83.
- Arfvedsonit*, R. Hermann LVII, 205.
- Arsenige Säure*, über die glasartige, Brame LV, 106.
- Arsenigsäure Salze*, neue, Girard LVII, 46.
- Arsenik*, Auffindung desselben, Andr. Fyfe LV, 103; über das Verfahren, dasselbe als Chlorarsen von organischen Substanzen zu trennen, van Kerckhoff LVI, 395; qualitative Bestimmung von Zinn, Antimon, Arsen LVII, 63 u. Ansell LVII, 310.
- Arseniknickel*, Analyse, Rammelsberg LV, 486.
- Arsensaure Ammon-Magnesia*, Löslichkeit derselben, Fresenius LVI, 33.
- Asbest*, R. Hermann LVII, 207.
- Asparagin*, über einige Verbindungen desselben, Dessaignes LV, 437.
- Asparaginsäure*, Basicität derselben, Laurent LV, 61.
- Aspertansäure*, über dieselbe, Schwarz LV, 399.
- Asperula odorata*, über das Kraut derselben, Rob. Schwarz LV, 398.
- Atmosphäre*, Anwesenheit freier Salpetersäure in derselben, Schönbein LV, 14.
- Atmosphäriten*, die durch dieselben bewirkten Veränderungen der geschichteten Gesteine, Ebelmen LV, 175.
- Atomgewichte der einfachen Körper*, Bemerkungen über dieselben, Erdmann LV, 193.

Atomgewichtszahlen, Berichtigung einiger Fehler in den von Berzelius berechneten, Rücker LVII, 58.

Augit, Rammelsberg LV, 486 u. R. Hermann LVII, 203.

B.

Baer, W., über den Pimelit LV, 49 u. LV, 121.

Bahr, Atomgewicht der Talkerde LVI, 310.

Balarüc, Analyse des Wassers desselben, de Serres u. Figuiet LV, 312.

Barreswil u. Rilliet, Einwirkung des Chlorzinks auf Cellulose LVI, 58.

Barruel, Germain, Ausziehung des Kupfers mittelst Ammoniak LVII, 122.

Baryt, Einwirkung desselben auf Titanverbindungen vor dem Löthrohr, Chapman LVII, 269.

Basicität der Asparaginsäure, Laurent LV, 61.

Basisch chromsaurer Ammoniak, Pohl LVI, 63.

Bassiasäure, über dieselbe, Crowder LVII, 292.

Batrachier, über das in den Hautpusteln derselben enthaltene Gift, Gratiolet u. Cloez LVI, 468.

Baumwolle, Verbindung derselben mit Alkalien, Gladstone LVI, 247.

Baup, Sam., über einige Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure LV, 34; über die Harze des Arbol-a-brea und des Elemi LV, 83.

Bealey, A., über ein Zinnobererz aus Neu-Almaden in Californien LV, 234.

Becquerel, künstliche Darstellung mehrerer Mineralien LV, 337; über die durch Berührung der festen und flüssigen Körper hervorgerufenen chemischen Wirkungen LVI, 471.

Benzamid, verschiedene Verbindungen desselben, Dessaignes LV, 435.

Berberin, im Columboholz Ceylons, Perrins LVII, 248.

Berberin-Quecksilberchlorid, über dasselbe, Hinterberger LVI, 147.

Berthelot, Marcellin, Einwirkung der Rothglühhitze auf Alkohol und Essigsäure LV, 76; über die Einwirkung der Säuren, der Wärme und der Chlorüre der Alkali- und Erdmetalle auf das Terpenthinöl und sein Hydrat; Darstellung von Aethylbasen mittelst Chlorwasserstoffammoniak LVI, 463.

Beryllkrystalle, ungeheure, LVI, 320.

Bicarbonate der Alkalien, Einfluss derselben auf die alkalischen Erden, H. Rose LVI, 408.

Bineau, chemische Zusammensetzung der Regenwässer, welche im Winter 1851—52 auf dem Observatorium von Lyon aufgefangen wurden LV, 476.

Bingham, über den Gebrauch des Collodium in der Photographie LVI, 485.

Biot, Bemerkungen in Betreff der Umwandlung des Populins in Salicin LVI, 56.

- Bismaethyl**, ein neues wismuthhaltiges organisches Radikal, Breed LVI, 341.
- Bittermandelöl**, Dibenzoylimid, ein neues Produkt aus demselben, Robson LV, 245; Mittel zur Erkennung der Reinheit desselben, Redwood LVII, 190.
- Bitterstoff**, der *Physalis Alkekengi*, Dessaignes u. Chautard LV, 323.
- Blake, W. P., Prüfung des angeblichen Chlorits aus der Grafschaft Chester in Pensylvanien, in optischer Beziehung und vor dem Löthrohre LV, 121 u. LVI, 313.
- Blei**, Gewinnung desselben aus schwefelsaurem Blei, Völckel LVII, 382.
- Bleicarbonat**, Zusammensetzung und Eigenschaften derselben, Philipps LV, 224.
- Bleihornetz**, über dasselbe, Rammelsberg LV, 447.
- Bleilasur**, aus Nassau, Sandberger LV, 508.
- Bleilweiß**, Zusammensetzung und Eigenschaften desselben, Philipps LV, 224.
- Blondeau, Ch., über die incrustirenden Wässer von Selles-la-Source LVII, 244.
- Blut**, rother Farbstoff desselben, Verdeil LV, 187; Käsestoff in demselben, Moleschott LV, 237; Kupfergehalt des Blutes von *Limulus Cyclops*, Genth LV, 319; Untersuchungen über dasselbe, Lecanu LVII, 353.
- Blutkörperchen**, über die Krystallisirbarkeit eines der Hauptbestandtheile desselben, Lehmann LVI, 65.
- Blutkrystallisation**, über dieselbe Funke LVI, 193 u. 384.
- Bobierre, über die Veränderungen der Bronzen, welche zum Beschlagen der Schiffe dienen LVI, 482.
- Bodenarten**, Zusammensetzung der im Wasser löslichen Stoffe fruchtbarer Bodenarten, Verdeil u. Risler LVII, 112.
- Bohnerze**, Vanadgehalt einiger Württembergischer Bohnerze, A. Müller LVII, 124.
- Bonet y Bonfill, leichte Zersetzung des Ammoniaks. Neue Quelle von reinem Wasserstoff zur Reduction von Metalloxyden LVI, 382.
- Borsäure**, Vorkommen im Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden, Fresenius LV, 163; in der Aachener Kaiserquelle, Wildenstein LV, 165; Verhalten des Wassers gegen dieselbe in borsäuren Salzen, H. Rose LVII, 126; Verbindungen derselben u. des Wassers mit den alkalischen Erden u. der Magnesia, H. Rose LVII, 271.
- Borsäure Salze**, Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsäuren Salzen, H. Rose LVII, 126.
- Boucard, s. Thomas.
- Bouilhet, H., über das Doppelcyanür von Kalium u. Silber u. über seine Rolle bei der electrochemischen Versilberung LV, 169.
- Bourdin's Harzcomposition** als Radirgrund, Pohl LVI, 180.

- Boutron-Charlard u. Henry**, Analyse des Wassers des todten Meeres u. des Jordans LVI, 57.
- Brame, Ch.**, über die Krystallisation des Schwefels, dessen Durchsichtigkeit im compacten Zustande, u. über die glasartige arsenige Säure LV, 106.
- Braunstein**, Prüfung desselben mittelst chromsauren Kali's, Schabus LV, 359.
- Braunkohlen**, Aschenbestandtheile u. Destillationsprodukte derselben, Kremers LV, 125; über einige eigenthümliche wachshaltige, L. Brückner LVII, 1.
- Breed**, über die Phosphorsäure im normalen Menschenharn LVI, 251; über Bismaethyl LVI, 341.
- Breidin**, über dasselbe, Baup LV, 91.
- Brein**, über dasselbe, Baup LV, 89.
- Breislakit**, R. Hermann LVII, 203.
- Brewsterit**, über denselben, R. Hermann LVII, 288.
- Brom**, Trennung von Jod LVI, 245.
- Bromsaures Kali**, Löslichkeit, Pohl LVI, 215.
- Bromüre**, Trennung derselben von beigemischtem Jod oder Jodüren, Grange LV, 167.
- Bronzen**, Veränderungen derer, welche zum Beschlagen der Schiffe angewandt werden, Bobierre LVI, 482.
- Brucin-Quecksilberchlorid**, über dasselbe, Hinterberger LVI, 146.
- Brückner**, Ludwig, über einige eigenthümliche wachshaltige Braunkohlen LVII, 1.
- Bryoidin**, über dasselbe, Baup LV, 90.
- Buckton, G. B.**, über eine neue Reihe Doppelchloride, welche Diplatossammonium enthalten LVII, 366.
- Buff**, über Stickstoffeisen LVII, 478.
- Bunsen**, Vulkanische Exhalationen LVI, 53.
- Bunte Flammen**, Erzeugung derselben durch schiesspulverähnliche Mischungen LV, 250.
- Bussy**, Bericht über die Arbeiten von Chatin, E. Marohand, Niepce, Meyrac über das Vorkommen des Jods LVII, 460.
- Butter**, Bereitung derselben, Chalambel LV, 188.
- Buttlerow, Alex.**, über die oxydirende Wirkung der Osmiumsäure auf organische Körper LVI, 271.
- Butylalkohol**, über denselben, Ad. Wurtz LVII, 305.
- Butyramid**, Verbindung desselben mit Quecksilberoxyd, Dessaignes LV, 434.

C.

- Cadmium**, Verkauf von demselben LVI, 188.
- Cadmiumoxyd**, krystallisirtes, Werther LV, 118; Verbindungen desselben mit Kohlensäure, H. Rose LV, 458.
- Caffein-Quecksilberchlorid**, über dasselbe, Hinterberger LVI, 149.
- Cahours, Ang.**, eine neue aus dem Piperin abgeleitete Base LVI, 203.

- Cahours u. Riche**, über das Stannäthyl LVII, 149.
- Calvert, F. G.**, Aufschliessung der Chromerze LVII, 256.
- Cautchouk**, über dasselbe, Payen LV, 273; über Schwefelung desselben, Payen LVI, 196; Verbesserung in der Verarbeitung desselben, Moulton LVII, 307.
- Capparis spinosa**, Untersuchung der Blütenknospen derselben, Rochleder u. Hlasiwetz LVI, 96.
- Caprinsäure**, Vorkommen derselben in einigen Fuselölen, Th. Rowney LVI, 246.
- Caprylsäure**, Vorkommen derselben in einigen Fuselölen, Th. Rowney LVI, 246.
- Carmufellinsäure**, über dieselbe, Muspratt u. Danson LV, 25.
- Carrolit**, ein neues Kobaltmineral, Faber LVI, 383.
- Casein**, über dasselbe, N. Lieberkühn LVII, 352.
- Celestins in Vichy**, Analyse des Wassers, Lefort LV, 311.
- Cellulose**, Einwirkung des Chlorzinks auf dieselbe, Barreswill u. Rilliet LVI, 58.
- Cemente**, alte, Pauli LVII, 476.
- Cetylreihe**, Beiträge zur Kenntniss derselben, Fridau LVII, 457.
- Chalambel**, Bereitung der Butter LV, 188.
- Chapmann, E. J.**, Einwirkung von Baryt und Strontian auf Titanverbindungen vor dem Löthrohr LVII, 269.
- Chatin, Ad.**, Vorkommen des Jods in der Luft, dem Wasser, dem Boden u. den Nahrungsmitteln der Alpen Frankreichs u. Piemonts LV, 463.
- Chautard, J.**, über die Erzeugung des Chloroforms mittelst Chlorkalk und Terpenthinöl LV, 117; über das bittere Princip der Physalis Alkekengi LV, 323; über einige aus dem Terpenthinöl erhaltene Produkte LVI, 238.
- Chemische Wirkungen**, über die durch Berührung der festen u. flüssigen Körper hervorgerufenen, Becquerel LVI, 471.
- Chenopodium Vulvaria**, Propylamin in demselben, Dessaigues LV, 244.
- Chevandier, E.**, über die Anwendung verschiedener Düngemittel in der Forstcultur LV, 179; Untersuchung über die zur Berieselung angewandten Wasser LVI, 109.
- Chilidrenit**, über denselben, Rammelsberg LVI, 314.
- Chinagerbsäure**, über dieselbe, Schwarz LVI, 77.
- China nova**, über die Rinde derselben, Hlasiwetz LV, 411.
- Chinaroth**, über dasselbe, Schwarz LVI, 83.
- Chintin**, schwefelsaures, Erkennung der Reinheit desselben, Guibourt LV, 328.
- Chinovagerbsäure**, über dieselbe, Hlasiwetz LV, 412.
- Chinovaroth**, über dasselbe LV, 418.
- Chinovasäure**, über dieselbe LV, 428.
- Chiozza, L.**, über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Nitrozimmtsäure LVI, 339; über die Umwandlung der Salicylsäure in einfach gechlorte Benzoesäure LVII, 28; über die sauerstoffhaltigen Radikale LVII, 178; über die wasserfreie Valeriansäure LVII,

- Chlorkalk**, Erzeugung von Chloroform mittelst desselben u. Terpenthinöl, Chautard LV, 117; Prüfung desselben mittelst chromsauren Kali's, Schabus LV, 359.
- Chlorobromid**, von Silber, aus Chili, über dasselbe, Yorke LV, 233.
- Chloroform**, Erzeugung desselben mittelst Chlorkalk u. Terpenthinöl, Chautard LV, 117; Einwirkung von Schwefelwasserstoff u. Selenwasserstoff auf dasselbe bei Gegenwart von Wasser, Loir LVI, 240.
- Chlorsaures Kali**, Schmelzpunkt u. Zersetzungspunkt, Pohl LVI, 214; Löslichkeit in Alkohol LVI, 220.
- Chlorsilber**, Löslichkeit desselben in salpetersaurem Quecksilber, Liebig LV, 320; Einfluss der Temperatur auf die Schwärzung desselben, Pohl LVI, 59.
- Chlorzink**, Einwirkung desselben auf Cellulose, Barreswill u. Rilliet LVI, 58.
- Chondrin**, über dasselbe u. seine Zersetzungsprodukte, Hoppe LVI, 129.
- Chondroit**, Zusammensetzung, Rammelsberg LVII, 40.
- Chromerze**, Aufschliessung derselben, Calvert LVII, 256.
- Chromsäure** u. Mangansesquioxid, über dieselben, Fairrie LV, 255.
- Chromsaures Kali**, Anwendung desselben zur Eisen-, Braunstein u. Chlorkalkprobe, Schabus LV, 359.
- Chromsaures Kali** u. **Quecksilbercyanid**, ein Doppelsalz, über dasselbe, Rammelsberg LV, 505.
- Chromsaure Thonerde**, über dieselbe, Fairrie LV, 256.
- Citraconsäure**, Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe, Sam. Baup LV, 34.
- Citronensaure Kalkerde**, Zersetzung derselben in Berührung mit faulendem Käsestoff, H. How LVI, 208.
- Clapton**, Ed., über die sauren oxalsauren Salze der Erden LVII, 369.
- Claus**, C., über eine neue merkwürdige Steinart des mittleren Russlands LVI, 262.
- Gloez**, S., eine neue Säure aus der Mutterlauge des Knallquecksilbers LV, 483; über das in den Hautpusteln der Batrachier enthaltene Gift LVI, 468.
- Coaksöfen**, Zusammensetzung der Gase derselben, Ebelmen LV, 303.
- Cocculus indicus**, über die fetten Säuren desselben, Crowder LVII, 292.
- Cocinon**, über dasselbe, W. Delffs LVII, 365.
- Collodium**, über den Gebrauch desselben in der Photographie, Bingham LVI, 485.
- Corenwinder**, B., über direkte Darstellung der Wasserstoffsäuren, vermittelt poröser Körper LV, 300.
- Cotarnin**, Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, Anderson LVII, 364.
- Coüsté**, über die Incrustationen von Dampfkesseln, welche durch Meerwasser gespeist werden LVII, 242.
- Crocus sativus**, über einige Bestandtheile desselben, Quadrat LVI, 68.
- Crowder**, W., über die fetten Säuren von Cocculus indicus LVII, 292.

- Cumenge, E., Untersuchung eines Antimon-Minerals aus der Provinz Constantine LVI, 254; Anwendung des Wasserdampfs bei metallurgischen Operationen LVII, 254.
- Cyanür, von Kalium u. Silber, über seine Rolle bei der elektrochemischen Versilberung, Bouilhet LV, 169.
- Cyanüre, Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf dieselben, Reynoso LVI, 477.

D.

- Damour, Analyse des Orangits LVII, 378.
- Dana, J. D., über den heteromeren Isomorphismus LV, 290; über die wahrscheinliche Identität von Houghite u. Völknerit LV, 124; empfindliche Schwefelprobe LV, 255.
- Daubeny, Ch., über den verschiedenen relativen Gehalt an Kali u. Natron gewisser Proben von Gerste, die auf einem mit jenen Alkalien künstlich zubereiteten Boden gewachsen waren LVI, 236.
- Delisse, s. Thomas.
- Delffs, W., Gewinnung des molybdänsauren Ammoniaks LV, 253; über das Cocinon LVII, 365.
- Desmin, über denselben, R. Hermann LVII, 286.
- Dessaignes, über den zuckerartigen von Braconnot in der Eichel gefundenen Stoff LV, 30; Wiedererzeugung des Mannits u. Quercits aus Nitromannit u. Nitroquercit LV, 33; Vorkommen des Propylamin in Chenopodium Vulvaria LV, 244; über das bittere Princip der Physalis Alkekengi LV, 323; über die Verbindungen einiger Amide LV, 431; über die Nitroweinsäure u. eine neue aus derselben entstehende Säure LVI, 460.
- Deville, Sainte-Claire, über kohlen saure Metalloxyde u. ihre Verbindungen mit kohlen sauren Alkalien LV, 481; Eigenschaften des Schwefels LVI, 359; Dimorphismus u. die Umänderungen des Schwefels LVI, 363; Zusammensetzung u. Krystallform der Carbonate des Ammoniaks LVII, 117.
- Diallag, R. Hermann LVII, 207.
- Dibenzoylimid, ein neues Produkt aus dem Bittermandelöl, Robson LV, 245.
- Dimagnetit, Shepard LVI, 379.
- Dimorphin, über denselben, Scacchi LV, 56.
- Dimorphismus des Schwefels, Sainte-Claire Deville LVI, 363.
- Diopsid, als Hüttenprodukt, Hausmann LVI, 186; Analyse desselben, R. Hermann LVII, 204.
- Diplatosammonium, über eine Reihe Doppelchloride, welche dasselbe enthalten, Buckton LVII, 367.
- Dolerit, Analyse, Rammelsberg LV, 487.
- Donarerde, über dieselbe LVI, 308.
- Doppelchloride, über eine Reihe derselben, welche Diplatosammonium enthalten, Buckton LVII, 367.
- Duffy, Patrik, über gewisse isomere Umwandlungen der Fette LVII, 335.
- Dumas u. Persoz, über eine Wandmalerei des 13. Jahrhunderts LV, 44.

Düngemittel, Anwendung derselben in der Forstcultur, Chevandier LV, 179.

Dünger, neuer, de Sussex LV, 42.

E.

Ebelmen, über die durch die Atmosphärlilien und durch die Infiltration der Wässer bewirkten Veränderungen der geschichteten Gesteine LV, 175; über die Zusammensetzung der Gase, die sich aus den Coaksöfen entwickeln LV, 303; über die Krystallisation auf trockenem Wege LV, 342; über die Zusammensetzung der bei der Porzellanfabrikation in China angewendeten Substanzen LVII, 212.

Echevarria, Asche von ungesalzenem Schweinefleisch LVII, 380.

Eichel, über den zuckerartigen Stoff in derselben, Dessaignes LV, 30.

Einbrodt, P., zur qualitativen Bestimmung von Ammoniak LVII, 180.

Eisen, über eine approximative Bestimmung geringer Mengen desselben mittelst colorimetrischer Proben, Herapath LVI, 255; über eine neue Methode zur Verzinnung desselben, Girard LVII, 250.

Eisenamianth, Untersuchung eines solchen, Schnabel LVI, 316.

Eisenchlorid-Chloralkalien, natürliches Vorkommen derselben LV, 191.

Eisenoxyd, über den in demselben enthaltenen erregten Sauerstoff, Schoenbein LV, 129; neue Verbindungen desselben mit Kali und Natron, Fürst zu Salm-Horstmar LV, 346.

Eisenoxydsalze, über dieselben, Schoenbein, LVI, 367.

Eisenoxyduloxyde und ihre Salze, über dieselben, J. Lefort LVI, 230.

Eisensalze, Einwirkung derselben auf das Keimen und die Vegetation, Lassaigue LVI, 380.

Elaylstanäthyl, Löwig LVII, 401 und 417.

Elbers, Darstellung von Molybdänsäure aus Gelbbleierz 57, 479.

Elemi, Harze desselben, Sam. Baup LV, 83.

Elemia, über dass., Baup LV, 92.

Epidote, über die chemische Constitution derselben, Hermann 55, 451.

Equisetaceen, über den Fluorgehalt derselben, Wilson LVII, 246.

Erde, eine neue, Owen LVI, 377.

Erden, über die sauren oxalsäuren Salze derselben, Clapton LVII, 369.

Erdmann, O. L., einige Bemerkungen über die Atomgewichte der einfachen Körper LV, 193.

Essigmutter, über dieselbe, Thomson LVII, 477.

Essigsäure, Einwirkung der Rothglühhitze auf dieselbe, Berthelot LV, 66; Gewinnung derselben aus Holzessig, Völcckel LVII, 381; aus Branntweinessig, Derz. LVII, 382.

F.

Faber, W. A., Carrolit, ein neues Kobaltmineral LVI, 383.

Fairrie, A. J., über Chromsäure und Manganesquioxid LV, 255; über die chromsaure Thonerde LV, 256.

Falcony, Anwendung des schwefelsauren Zinks zur Aufbewahrung thierischer Stoffe LV, 318.

- Färberci*, über dieselbe, Merdér LV, 40.
Farbstoff, der Pflanzen und des Blutes, über denselben, Verdeil LV, 187.
Farbstoffe, des Gelbholzes, Rud. Wagner LV, 25; Uebergang derselben in den Harn, Kletzinsky LVI, 55.
 Fehling, künstliche Fruchtesenzen LVII, 188.
Fette, isomere Umwandlungen derselben, Patrik Duffy LVII, 335.
Fettsäure, über eine wahrscheinlich neue Bildung ders., R. Wagner LVII, 435.
Fettsäure-Aether, Einwirkung des Ammoniaks auf denselben, Rowney 55, 325.
 Field, F., Analyse eines goldhaltigen Minerals aus Coquimbo LV, 312;
 Lapis Lazuli, in grossen Mengen in den Cordilleren gefunden LV, 314.
 Figuier, siehe Serres.
 Filhol, siehe Falcony.
Fledermäuse, über die Zusammensetzung der Excremente derselben, Le Canu LVI, 249.
Fluor, über die Gegenwart desselben in Gramineen, Equisetaceen und andern Pflanzen, H. Wilson LVII, 246 und LVII, 255; Auffindung desselben bei Gegenwart von Kieselsäure, Fresenius LVII, 375.
 Forster, R. W., über Dr. Keller's vorgebliche Darstellung der Metacetonsäure aus Kleie und Leder LVI, 248.
Fowlerit, R. Hermann LVI, 203.
 Frankland, B., Beiträge zur Kenntniss des Processes der Gasbereitung LVII, 371.
 Fremy, E., über das Kobalt, LV, 460 und LVII, 81; über die durch Wasser zersetzbaren Sulfüre LVII, 106.
 Fremy u. Becquerel, über den erregten Sauerstoff LVI, 124.
 Fresenius, R., über das Vorkommen der Borsäure im Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden LV, 163; Zusammensetzung des krystallisirten halbarsensauren Natrons LVI, 30; Löslichkeit der arsensauren Magnesia LVI, 33; chemische Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Thone LVII, 65; Auffindung des Fluors bei Gegenwart von Kieselsäure LVII, 375.
 Fridau, F., Beiträge zur Kenntniss der Cetylreiche LVII, 457.
Fruchtesenzen, Fehling LVII, 158.
 Fuchs, J., Löslichkeit und Hydratzustand der Kieselsäure LVII, 342.
Fumaramid, Verbindung desselben mit Quecksilberoxyd, Dessaignes LV, 434.
Fumarolèn der phlegmatischen Gefilde, die in denselben vorkommenden Substanzen, Scacchi LV, 54.
 Funke, O., über Blutkrystallisation LVI, 193 und LVI, 384.
Fuskobaltiaksalze, Fremy LVII, 95.
 Fyfe, Andr., über die Auffindung des Arseniks LV, 103.

G.

- Gallussäuregährung*, über dieselbe, Robiquet LVII, 127.
Galvanische Versilberung, über dieselbe, Thomas und Delisse LVI, 221.

- Gasbereitung**, Beiträge zur Kenntniss des Processes derselben, E. Frankland LVII, 371.
- Gase**, Zusammensetzung derselben, die sich aus den Coaksöfen entwickeln, Ebelmen LV, 303.
- Gaskette**, Wirkung einer solchen, bei welcher nur in dem einen Element Gas vorhanden ist, Osann LV, 99.
- Gasverdichtungs-Versuche**, Natterer LVI, 126.
- Gebrannter Thon**, über die Ursachen der Wirksamkeit desselben in der Agricultur, Völccker LVI, 159.
- Gelbbleierz**, als Hüttenprodukt, Hausmann LVI, 186; Darstellung von Molybdänsäure aus demselben, Eibers LVII, 479 und Mahla LVII, 480.
- Gelbholz**, Farbstoffe desselben, Wagner LV, 65.
- Gechlorte Benzoesäure**, Umwandlung der Salicylsäure in dieselbe, Chiozza LVII, 28.
- Gentele**, kohlen-saures Kupferoxyd-Natron LVI, 318.
- Genth**, nordamerikanische Mineralien LV, 254; Kupfergehalt des Blutes von *Limulus Cyclops* LV, 319.
- Geocerin**, LVII, 14.
- Geocerinon**, LVII, 15.
- Geocerinsäure**, LVII, 12.
- Gerbsäure**, über die Constitution derselben, Strecker LVI, 184; über dieselben, Ad. und W. Knop LVI, 327 u. A. Laurent LVII, 169.
- Gerhardt**, C., Wirkung des salpetersauren Quecksilberoxyduls auf Alkohol LV, 43; über die wasserfreien Säuren LVI, 321.
- Gerland**, Ueberführung der Anthranilsäure in Salicylsäure LVII, 252.
- Gerste**, über den verschiedenen relativen Gehalt an Kali und Natron gewisser Proben derselben, die auf einem mit jenen Alkalien künstlich zubereiteten Boden gewachsen waren, Daubeny, LVI, 256.
- Geschichtete Gesteine**, Veränderungen derselben durch Atmosphärrillen und Infiltration der Wässer, Ebelmen LV, 175.
- Gibbes**, Xenotime aus der Goldgegend von Georgia LVI, 56.
- Gift**, über das in den Hautpusteln der Batrachier enthaltene, Gratiolet und Gloez LVI, 468.
- Gillard's Licht**, über dasselbe, Silliman LV, 369.
- Girard**, Aimé, Verbindungen des Uranoxyds mit Säuren LV, 285; über neue arsenigsäure Salze LVII, 46; neue Methode zur Verzinnung des Eisens LVII, 250.
- Girardin**, J., Pikrinsäure als gelber Farbstoff LV, 334.
- Gisecke**, Darstellung von Uranoxyd und Gewinnung von Vanadin LV, 445.
- Gladstone**, J. W., Verbindungen der Baumwolle mit den Alkalien LVI, 257.
- Glas**, über Krystalle in demselben, Leydolt LVI, 242; über goldhaltiges, Splittgerber LVI, 312.
- Glucosamide**, über dieselben, Aug. Laurent LVII, 169.
- Glycocoll**, Verbindungen desselben, Dessaignes LV, 436.
- Goldhaltiges Mineral**, aus Coquimbo, Analyse, Field LV, 312.

- Goldminen auf dem Isthmus von Panama*, Cullen LV, 315; in Australien LV, 508; neue LVII, 379.
- Gomès, Antonio, über das salpetrigsaure Bleioxyd LV, 355.
- Gorgeu, A., über ein Verfahren, die Gegenwart des Wassers in verschiedenen Substanzen nachzuweisen, und über die Entwässerung des Alkohols LV, 117.
- Gramineen*, über den Fluorgehalt derselben, Wilson LVII, 246.
- Grammatit*, R. Hermann LVII, 216.
- Granat*, Analyse, Rammelsberg LV, 487.
- Grange, über ein neues Mittel Spuren von Jod und Jodüren zu erkennen, und die Bromüre von beigemischtem Jod oder Jodüren zu trennen LV, 167.
- Grüner Thee*, Färbung desselben, Warington LVII, 253.
- Guanotinseln, Chinha*, über dieselben, Werngreu LV, 315.
- Guibourt, Erkennung der Reinheit des Cinchonins LV, 328.
- Gusseisen*, Einfluss des Schwefels auf dasselbe, Janoyer LV, 287.
- Guthe, Carl, über das Absorptionsvermögen der Kohle und einiger anderer Körper für Farbstoffe LV, 474.
- Gutta-Percha*, über dieselbe, Payen LV, 273 und LVII 152; Verbesserung in der Verarbeitung desselben, Moulton LVII, 307.

H.

- Halbarsensaures Natron*, krystallisirtes, Zusammensetzung desselben, Fresenius LVI, 30.
- Hammelfett*, über dasselbe, Heintz LVII, 300.
- Harn*, Zucker in demselben, Alvaro Reynoso LV, 317; Uebergang von Farbstoffen in denselben, Kletzinsky LVI, 55; Propylamin in demselben, Winkler LVI, 127.
- Harnsäure*, Gährungsversuch mit derselben, Ranke LVI, 16.
- Harnstoff*, Verbindung desselben mit Quecksilberoxyd, Dessaignes LV, 433; Reagens auf denselben, Liebig LV, 60; Verhalten im galvanischen Strom, Alex. Müller LVII, 443.
- Harze*, über die des Arbol-a-brea und des Elemi, Sam. Baup LV, 83.
- Hausmann, Diopsid und Gelbbleierz als Hüttenprodukte LV, 186.
- Hefeconcretionen*, über dieselben, Alex. Müller LVII, 162.
- Hefeconservation*, Versuche über dieselbe, Alex. Müller LVII, 162.
- Heffter, L., über einige Verbindungen der Antimonsäure mit Basen LVII, 39 u. LVII, 312.
- Heintz, Bestimmung des Stickstoffs LV, 229; über das Hammelfett LVII, 300; über Zusammensetzung des Walraths LVII, 30.
- Henry, O. u. Boutron-Charlard, s. letztern.
- Henry, O., Trennung von Brom und Jod LVI, 245.
- Henry, T. H., über die Zusammensetzung des Wootz oder indischen Stahls LVII, 236.
- Herapath, J., über eine schnelle approximative Bestimmung geringer Mengen des Eisens mittelst colorimetrischer Probe LVI, 255; Strontian

- im Brunnenwasser zu Bristol LVII, 255; Chemie der alten Aegypter LVII, 308.
- Heringslake*, Trimethylamin in derselben, A. W. Hofmann LVII, 191.
- Hermann, R., fortgesetzte Bemerkungen über die stöchiometrische Constitution der Turmaline und Epidote LV, 451; über die Zusammensetzung der Pyroxene LVII, 193; über die Spodumene und Petalite LVII, 276.
- Hinterberger, zur Kenntniss der Quecksilberverbindungen der Alkaloide LVI, 144.
- Heteromerer Isomorphismus*, über denselben, Dana LV, 290.
- Heulandit*, über denselben, R. Hermann LVII, 286.
- Hippophaë rhamnoides*, Aepfelsäuregehalt der Beeren derselben LV, 191.
- Hippursäure*, Produkte aus derselben, Socoloff u. Strecker LVI, 186.
- Hlasiwetz, über die Rinde der China nova LV, 411; Untersuchung der Blütenknospen von Capparis spinosa LVI, 96.
- Hofmann, A. W., chemische Parfüms LV, 189; Trimethylamin in der Heringslake LVII, 191.
- Homolaktinsäure*, Cloez LV, 483.
- Hoppe, F., über das Chondria und einige seiner Zersetzungsprodukte LVI, 129.
- Hornblende*, R. Hermann LVII, 206.
- Horsford, über die Durchdringbarkeit der Metalle für Quecksilber LVI, 374.
- Houghtite*, über denselben, Johnson LV, 123; Identität desselben mit Völknerit, Dana LV, 124.
- How, Henry, Zersetzung der citronensauren Kalkerde in Berührung mit faulendem Käsestoff LVI, 208.
- Humit*, Zusammensetzung, Rammelsberg LVII, 40.
- Humit* u. *Olivin* über Isomorphie derselben, Rammelsberg LVII, 40.
- Hütten-Erzeugnisse*, als Stützpunkte geologischer Hypothesen, Leonhard, LVII, 64.
- Hypersthen*, R. Hermann LVII, 202.

I.

- Jacquelain, über das Aequivalent des Phosphors LV, 203.
- Jalappaharz*, über dasselbe, Mayer LVII, 454.
- Janoyer, über den Einfluss des Schwefels auf die Beschaffenheit des Gusseisens LV, 287.
- Jeffersonit*, R. Hermann LVII, 203.
- Jenkinsit*, Shepard LVI, 380.
- Incrustation der Dampfkessel*, Zinnchlorür gegen dieselbe, Delandre LVI, 381; über die von Dampfkesseln, welche durch Meerwasser gespeist werden, Cousté LVII, 282.
- Incrustirende Wasser*, über die von Selles-la-Source, Blondeau LVII, 244.
- Indigo*, Verhalten desselben im Organismus, Ranke LVI, 13.
- Jod*, Mittel, Spuren desselben zu erkennen und Trennung von Bromüren, Grange LV, 167; Vorkommen desselben in der Luft, dem Wasser,

- dem Boden und den Nahrungsmitteln der Alpen Frankreichs und Piemonts, Chatin LV, 463; Trennung von Brom, Henry LVI, 245; Vorkommen in verschiedenen Pflanzen etc., Macadam LVII, 264; Bericht über die Arbeiten von Chatin, E. Marchand, Niepce, Meyrac über das Vorkommen desselben, Bussy LVII, 460.
- Jodkalium*, Krystallisation desselben, R. Warrington LVII, 252.
- Jodüre*, Mittel, Spuren desselben zu erkennen und Trennung von Bromüren, Grange LV, 167; über die Reagentien für dieselben, Price LV, 232.
- Johnson, über den Houghite des Prof. Shepard LV, 123.
- Jordan*, Analyse des Wassers, Boutron-Charlard u. O. Henry LVI, 67.
- Iridium*, neue Verbindungen desselben, Karmrodt u. Uhrlaub LVI, 190.

K.

- Kaepfel, Ph. M. Analyse von carrarischem Marmor LVII, 324.
- Kaffeebohnen*, über dieselben, Rochleder LVI, 93.
- Kälberharn*, Kreatinin in demselben, Socoloff LV, 61.
- Kali*, Temperatur-Erhöhung beim Lösen in Wasser, Pohl LVI, 218.
- Kalihydrat*, reines, Bereitung desselben, H. Wurtz LVII, 119.
- Kalium*, über eine Legirung desselben mit Natrium, Rud. Wagner, LV, 489; Darstellung desselben, Mareska u. Donny LVI, 283.
- Kalium-Silbercyanür*, über dasselbe, Bouilhet LV, 169.
- Kalkstälaktiten*, Vorkommen organischer Substanzen in denselben, Wells LV, 383.
- Karmrodt, G., mellithsaure Salze LVI, 181.
- Karmrodt u. Uhrlaub, neue Iridiumverbindungen LVI, 190.
- Käsestoff* im Blut, Moleschott LV, 237.
- Kastor*, über denselben R. Hermann LVII, 284.
- Katapleüit*, ein neues Mineral von Lamö in Norwegen, Sjögren LV, 298.
- Kerckhoff, van, über das Verfahren, das Arsen als Chlorarsen von organischen Substanzen abzuscheiden LVI, 395.
- Kerl, Bruno, über ein neues Vorkommen von Selen-Quecksilber auf dem Harz LVII, 470.
- Kieselkupfer*, Analyse, Rammelsberg LV, 488.
- Kieselsäure*, über Löslichkeit und Hydratzustand derselben, Fuchs LVII, 382.
- Kletzinsky, Uebergang von Farbstoffen in den Harn LVI, 55.
- Klinochlor*, aus der Grafschaft Chester, über denselben, Blake LVI, 313 u. LV, 121.
- Klotzsch, über Pseudo-Stearoptene, welche auf der Aussenseite der Pflanzen vorkommen LV, 242.
- Knallquecksilber*, über eine neue Säure aus der Mutterlange derselben, Cloez LV, 483.
- Knapp, Lehrb. der chem. Technologie, Berichtigung eines sinnentstellenden Druckfehlers in demselben, R. Wagner LVII, 476.

- Knochenkohle**, Versuche über die Absorptionsfähigkeit derselben für Zucker und Wasser, Ventzke LVII, 332.
- Knop, Ad. u. W.**, über die Gerbsäuren u. eine Klasse neuer stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Gerbsäurereihe LVI, 327; über das Verhalten der nitrirten Zuckerverbindungen zu reducirenden Mitteln LVI, 334.
- Knop, W.**, Notiz über den Platinmohr- u. die Aethylquecksilberverbindung von Sobrero und Selmi LVI, 312.
- Kobalt**, über dasselbe, Fremy LV, 460 u. LVII, 81.
- Kobaltoxyd**, Verbindungen der Kohlensäure u. des Wassers mit demselben, H. Rose LV, 222.
- Kobaltverbindungen**, neue, Ragojski LV, 357 u. LVI, 491.
- Kohle**, Absorptionsvermögen derselben u. einiger anderer Körper für Farbstoffe, C. Guthe LV, 474.
- Kohlensäure**, Verbindung derselben u. des Wassers mit dem Kobaltoxyde u. dem Nickeloxyde, H. Rose LV, 292, mit dem Zinkoxyde, derselbe LV, 295; Verbindungen derselben mit dem Cadmium- und Silberoxyd, derselbe LV, 458.
- Kohlensaure Alkalien**, Verbindungen derselben mit kohlensauren Metalloxyden, Sainte-Claire Deville LV, 481.
- Kohlensaures Kali**, reines, Bereitung desselben, Wurtz LVII, 119.
- Kohlensaurer Kalk**, über Mitwirkung der Pflanzen bei Ablagerung desselben, Ludwig u. Theobald LVII, 311.
- Kohlensaures Kupferoxyd-Natron**, Gentele LVI, 318.
- Kohlensaure Metalloxyde**, über dieselben u. ihre Verbindungen mit kohlensauren Alkalien, Sainte-Claire Deville LV, 481.
- Kohlensaures Natron**, Bereitung desselben, H. Wurtz LVII, 119.
- Kohlensaure Strontianerde**, über einen Fundort derselben, O. Root LVI, 320.
- Kohlenwasserstoffgas**, über den Einfluss desselben auf die Vegetation, Ulex LVI, 257.
- Königs-Chinarinde**, Untersuchung derselben, Schwarz LVI, 76.
- Kreatinin**, im Kälberharn, Socoloff LV, 61.
- Krafft, L. und Delahaye, B.**, über ein Hydrosilikat des Natrons LVII, 123.
- Kremers**, Aschenbestandtheile und Destillationsprodukte der Braun- und Steinkohlen LV, 125; über phosphorsaure Ammoniak-Talkerde LV, 190; natürliches Vorkommen von Eisenchlorid-Alkalien LV, 191.
- Krokydolith**, R. Hermann LVII, 210.
- Krystallisation**, über die auf trockenem Wege, Ebelmen LV, 342; mittelst beständiger Circulation, Payen LVI, 319.
- Kühlröhren, zinnerne**, Mittel dieselben in kupfernen Tonnen zu schützen, Wolff LVII, 383.
- Kupfer**, Ausziehen desselben mittelst Ammoniak LVII, 122; Trennung vom Zink, Spirgatis LVII, 184; Reaction auf dasselbe, Warington LVII, 253.
- Kupfergehalt**, des Blutes von Limulus Cyclops, Genth LV, 319.

Kupferoxydul, über mehrere neue schwefligsaure Salze desselben, Saint-Gilles LVII, 109.

Kymatin, R. Hermann LVII, 207.

L.

Lamy, A., über einige Bestandtheile des *Protooccus vulgaris* LVII, 21.

Landolt, Hs., über das Stibmethylum und seine Verbindungen LVII, 129.

Langlois, über die Ueberjodsäure und ihre Salze LVI, 36.

Lapis Lazuli, in den Cordilleren, Field LV, 313.

Lassaigne, J. L., über die Einwirkung der Eisensalze auf das Keimen und die Vegetation LVI, 380.

Laumontit, über denselben, R. Hermann LVII, 280.

Laurent, A., über die Basicität der Asparaginsäure LV, 61; über die Gerbsäuren und Glucosamide LVII, 109.

Laurostearon, über dasselbe, Overbeck LVII, 366.

Leberthran, Propylamin in demselben, Winkler LVI, 127.

Le Canu, L. R., Zusammensetzung der Excremente der Fledermäuse LVI, 249.

Lecanu, Untersuchungen über das Blut LVII, 355.

Lefort, Analyse des Mineralwassers des Celestins in Vichy LV, 311; über die Eisenoxyduloxyde und ihre Verbindungen LVI, 230.

Legray, Gust., über eine neue Bereitungsart von photographischem negativen Papier LV, 173.

Lohmann, über die Krystallisirbarkeit eines der Hauptbestandtheile der Blutkörperchen LVI, 65.

Leidenfrost'scher Versuch, über denselben, Pohl LVI, 178.

Leonhardt, über denselben, R. Hermann, LVII, 284.

Leuchtgas, Apparate zur Anwendung desselben in chemischen Laboratorien, Sonnenschein LV, 478; über Verbrennen desselben ohne Flamme, Pohl LVI, 178.

Leukopetrit, L. Brückner LVII, 3.

Leydolt, über im Glase enthaltene Krystalle LVI, 242.

Licht, Versuche über die chemische Wirkung desselben, J. W. Slater LVII, 239.

Lieberkühn, N., über Albumin und Casein LVII, 352.

Liebig, Reagens auf Harnstoff LV, 60; Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd LV, 330.

Limulus Cyclops, Kupfergehalt im Blute desselben, Genth LV, 319.

Loir, E., Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff auf Chloroform bei Gegenwart von Wasser LVI, 240.

Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkte verschiedener Substanzen, Pohl LVI, 210.

Löwenthal, J., neue Methode Zinnoxid zu fällen und von andern Körpern zu trennen, sowie neues Verfahren, seidene, wollene und baumwollene Zeuge mit Zinnoxid zu verbinden LVI, 366.

Löwig, Carl, über Zinnäthyle, LVII, 385.

Ludwig, R. u. Theobald, über die Mitwirkung der Pflanzen bei der Ablagerung des kohlensauren Kalks LVII, 311.

Lungensäure, über dieselbe, Vertheil LV, 186.

Luteokobaltialsalze, Fremy LVII, 92.

M.

Macadam, Stevenson, Vorkommen von Jod in verschiedenen Pflanzen, mit einigen Bemerkungen über dessen allgemeine Verbreitung LVII, 264.

Magnesia, Verbindung der Borsäure und des Wassers mit derselben, H. Rose LVII, 271.

Magnesiareihe, mehrbasische schwefelsaure Salze derselben, Schäuffele LV, 371.

Magnet Eisenstein, eine neue Varietät desselben, Andrews LVII, 376.

Mahla, Bildung von Schwefelsäure-LVI, 184; Darstellung von Molybdänsäure aus Gelbbleierz LVII, 480.

Malaguti, J., Absorption der löslichen Ulmate durch die Pflanzen, LV, 331.

Malakolith, R. Hermann LVII, 204.

Mangan, über Vertheilung desselben, LVII, 503.

Manganesquioxid und Chromsäure, Fairrie LV, 255.

Mannit, Wiedererzeugung aus Nitromannit, Dessaignes LV, 33.

Marchand, Eug., über die chemische Beschaffenheit der natürlichen Wässer LV, 381.

Marchand, Rich. Fel., Druckfehler in dessen chemischen Tafeln, Städeler, LV, 61.

Mareska und Donny, Darstellung des Kalium, LVI, 283.

Marmor, carrarischer, Analyse desselben, Kaepfel LVII, 324.

Martin, Ad., Methode, direct positive photographische Bilder zu erhalten LVII, 249.

Maschke, O., über die Amylonbläschen des Weizenkorns LVI, 400.

Matlockit, ein neues Bleierz aus Derbyshire, Rammelsberg LV, 447.

Mayer, über das Jalappaharz, LVII, 454.

Medlock, Darstellung des kohlensauren Amyloxyds, LVII, 251.

Meerwasser, Darstellung von reinem Wasser aus demselben, Normandy LV, 316; über dasselbe, Mulder LV, 499.

Melinophan, eine neue Mineralspecies, Th. Scherer LV, 449.

Mellithsaure Salze, über dieselben, Karmrodt LVI, 181.

Menschenharn, über die Phosphorsäure in demselben, Breed LVI, 251.

Mercer, über Färberei, LV, 40.

Matacetonsäure, über Dr. Keller's angebliche Darstellung derselben aus Kleie und Leder, Forster LVI, 248.

Metalle, Durchdringbarkeit derselben für Quecksilber, Horsford LVI, 374.

Metaphosphate, Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf dieselben, Reynoso LV, 477.

Meteor Eisen, von Schwetz an der Weichsel, Rammelsberg, LV, 60; Manross LVI, 185; passiver Zustand desselben, Wöhler VI, 244.

- Meteorstein**, von Lixna, Eichwald LVI, 315; von Gütersloh, G. Rose LVI, 506.
- Methol**, über dasselbe, Schweizer und Weidmann LV, 59.
- Methstannäthyl**, Löwig, LVII, 404 u. 422.
- Metylenstannäthyl**, Löwig LVII, 408 u. 416.
- Michaelis**, über den Verlust an Zucker bei den jetzt gebräuchlichen Arten der Scheidung des Rübensaftes und über die Einwirkung der Alkalien auf den Zucker LVI, 411; Versuche zur Begründung des ihm patentirten Verfahrens, anlangend die Beseitigung des Verlustes an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes und die Gewinnung einer reinern Zuckermasse aus demselben LVI, 435; Ammoniak kein Bestandtheil des Runkelrübensaftes LVII, 182.
- Milchsäure**, Verbindung derselben mit Aethyloxyd und Basen, Strecker LVI, 185.
- Mineralien**, über die künstliche Darstellung einiger derselben, Becquerel LV, 337; nordamerikanische, Genth LV, 254; neue, Owen LVI, 377 und Shepard LVI, 379.
- Mineralanalysen**, Rammelsberg LV, 486.
- Mineralwasser**, des Celestins in Vichy, Lefort LV, 311; von Balarac, de Serres u. Figuiet LV, 312; Analyse bittererdehaltiger, Tillmanns LVII, 383.
- Misenit**, über denselben, Scacchi LV, 58.
- Moleschott**, Jac., Käsestoff im Blute LV, 237.
- Molybdän**, Verkauf von demselben LVI, 188.
- Molybdänsäure**, Darstellung derselben aus Gelbbleierz, Eibers LVII, 479 u. Mahia LVII, 480.
- Molybdänsaures Ammoniak**, Gewinnung desselben, Dellfs LVI, 253.
- Moringersäure**, über die Formel derselben, R. Wagner LVII, 441.
- Moulton**, Stephen, Verbesserung in der Gutta-Percha- und Caoutchouc-Verarbeitung LVII, 307.
- Mulder**, G. J., chemische Untersuchung der im Handel vorkommenden Sorten des Rohzuckers LV, 269; über das Meerwasser LV, 499.
- Müller**, Alex., Bestandtheile des Runkelrübenfuselöls, LVI, 103; Vanadengehalt verschiedener württembergischer Bohnerze LVII, 124; Beiträge zur Kenntniss der Hefe LVII, 162 u. LVII, 447; Bemerkungen über das Verhalten des Harnstoffs im galvanischen Strom LVII, 443; Methode, den Handelswerth der Seifen zu bestimmen LVII, 451.
- Müller**, L., Anwendung von Thon in der Papierfabrikation LVI, 183.
- Mutterkorn**, Propylamin aus demselben, Winkler LVI, 127.
- Myriston**, über dasselbe, Overbeck LV, 366.

N.

- Narcein**, Anderson LVII, 359.
- Narkotin**, Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, Anderson LVII, 361.
- Narkotin-Quecksilberchlorid**, über dasselbe, Hinterberger LVI, 144.
- Natron**, über ein Hydrosilikat desselben, Krafft u. Delahaye LVII,

- 123; Erkennung geringer Mengen desselben durch polarisirtes Licht LVII, 376.
- Natronhydrat*, Bereitung desselben, H. Wurtz LVII, 119.
- Naumann, C. F., Versuch einer neuen Interpretation der Turmalin-Analysen LVI, 385.
- Neolith*, R. Hermann LVII, 209.
- Nephrin*, R. Hermann LVII, 209.
- Neuroolith*, über denselben, R. Hermann LVII, 288.
- Nickel*, Analyse des Gersdorffschen würfelförmigen Nickels, Pohl, LVI, 243.
- Nickeloxyd*, Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit demselben, H. Rose LV, 222.
- Nitrirte Zuckerverbindungen*, über das Verhalten derselben zu reduci-
renden Mitteln, Ad. Knop u. W. Knop LVI, 334.
- Nitromannit*, Wiedererzeugung von Mannit aus demselben, Dessaignes
LV, 33.
- Nitroprussidnatrium*, über dasselbe, Rammelsberg LVII, 310.
- Nitroquercit*, Wiedererzeugung von Quercit aus demselben, Dessaignes
LV, 33.
- Nitroweinsäure*, über dieselbe und eine neue aus derselben entstehende
Säure, Dessaignes LVI, 460.
- Nitrozimmtsäure*, Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf
dieselbe, Chiozza LVI, 339.
- Normandy, Apparat zur Darstellung von reinem Wasser aus Meer-
wasser LV, 316.

O.

- Ochsenfleisch*, gesalzenes, Analyse der Asche desselben, Thiel LVII, 380.
- Olein*, Zusammensetzung, Rammelsberg LVII, 40.
- Opianin*, über dasselbe und seine Verbindungen, Hinterberger LVI, 151.
- Opium*, über einige krystallinische Verbindungen desselben, Anderson
LVII, 358.
- Orangit*, Analyse desselben, Damour LVII, 378.
- Organische Basen*, Einfluss des ätherischen Senföls auf dieselben, Zinin
LVII, 178.
- Osann, über die Wirkung einer Gaskette, bei welcher nur in dem einen
Element Gas vorhanden ist LV, 99; über den Ozon-Sauerstoff LVII, 257.
- Osmiumsäure*, über die oxydierende Wirkung derselben auf organische
Körper, Buttlerow LVI, 271.
- Owerbeck, Albr., über das Myriston und Laurostearon LVII, 366.
- Owen, D., zwei neue Mineralien und eine neue Erde LVI, 377.
- Oxaläther*, über denselben, Schmidt LVII, 479.
- Oxalsäure*, über die Bereitung derselben, LVI, 173.
- Oxalsäures Kali*, vierfach-, Löslichkeit, Pohl LVI, 217.
- Oxalsäures Natron*, neutrales, Löslichkeit, Pohl LVI, 216.
- Oxalsäure Salze*, saure, der Erden, über dieselben, Ed. Clapton
LVII, 369.

- Oxamid**, Verbindung desselben mit Quecksilberoxyd, Dessaignes LV, 434.
Oxykobaltisalz, Fremy LVII, 87.
Ozon, über die Natur und den Namen desselben, Schönbein LVI, 343; quantitative Bestimmung desselben, Schönbein LVI, 349.
Ozon-Sauerstoff, über denselben, Osann LVII, 257.

P.

- Papierfabrikation**, Anwendung von Thon in derselben, L. Müller LVI, 183.
Parfüms, chemische, A. W. Hofmann LV, 189.
Pauli, alte Cemente, LVII, 476.
Pauzit, R. Hermann, LVII, 202.
Payen, über Caoutchouc und Gutta-Percha LV, 273; über Schwefelung des Caoutchoucs und über einige Eigenschaften des Schwefels LV, 196; Krystallisation mittelst beständiger Circulation LVI, 319; über die Gutta-Percha LVII, 152.
Pektolith, R. Hermann LVII, 210.
Pelargonsaures Aethyloxyd, rohes, Darstellung desselben, R. Wagner LVII, 440.
Peligt, Eug., chemische und physiologische Untersuchungen über die Seidenwürmer LV, 441.
Pelouze, J., über einen neuen zuckerartigen Stoff in den Vogelbeeren LVI, 21.
Penny, Ferd., über das Zinnchlorür LV, 208.
Pereira, Jonathan, über die flüssige socotrinische Aloe, LVII, 36.
Persoz, über eine Wandmalerei des 13. Jahrhunderts LV, 44; über das Wolfram LV, 352.
Persoz u. Collomb, über die Zusammensetzung einiger arabischer Farben des 15. Jahrhunderts, aus der Alhambra LVI, 252.
Petalit, über denselben LVI, 316 und R. Hermann LVII, 276.
Pflanzen, über den grünen Farbstoff derselben, Verdeil LV, 187; Mitwirkung derselben bei der Ablagerung des kohlen-sauren Kalks, Ludwig u. Theobald LVII, 311; über den Fluorgehalt einiger derselben, Wilson LVII, 246; über den Jodgehalt einiger derselben, Macadam LVII, 264.
Philipps, Arthur, über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Bleicarbonat, welche das Bleiweiss des Handels ausmachen LV, 224.
Phosphor, Einfluss desselben auf Sauerstoff Schönbein LV, 11; Aequivalent desselben, Jacquelin LV, 203; Bemerkungen zu Jacquelin's Aequivalentbestimmung, Schrötter LVII, 315.
Phosphoroxyd, über dasselbe, Schrötter LVII, 248.
Phosphorsäure, über die im normalen Menschenharn, Breed LVI, 251; Bestimmung derselben, J. Craw, LVI, 505.
Phosphorsäure Ammoniak-Talkerde, über dieselbe, Kremers LV, 190; Anwendung derselben als Düngemittel, Isid. Pierre LV, 504.
Photographie, Anwendung des Schwefelammoniums als Fixationsmittel,

- Pohl LVI, 226; Gebrauch des Collodium in derselben, Bingham LVI, 485.
- Photographische Bilder*, augenblickliche Erzeugung derselben, Talbot LV, 280; Methode, direkt positive Bilder zu erhalten, Martin LVII, 249.
- Photographisches negatives Papier*, neue Bereitungsart desselben, Legray LV, 173.
- Physalin*, über dasselbe, Dessaignes u. Chautard LV, 323.
- Physalis Alkekengi*, Bitterstoff derselben, Dessaignes u. Chautard LV, 323.
- Pierre, Isidore, Anwendung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia als Düngemittel LV, 504.
- Pikrinsäure*, als gelber Farbstoff, Girardin LV, 334.
- Pimelit*, über denselben, Baer LV, 49 u. LV, 121.
- Piperidin*, über dasselbe, Cahours, LVI, 203.
- Piperin*, über eine neue Base aus demselben, LVI, 203.
- Piria, über Populin und Aethalon LV, 321.
- Platinmohr*, über denselben, W. Knop LVI, 312.
- Pohl, A. J., Einfluss der Temperatur auf die Schwärzung des Chlorsilbers LVI, 59; Seife mit Stärkezusatz LVI, 61; basisch-chromsaures Ammoniak LVI, 63; Bourdin's Harzcomposition als Radirgrund LVI, 180; Anwendung des Schwefelammoniums als Fixationsmittel in der Photographie LVI, 226; Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Substanzen LVI, 210; Analyse des Gersdorff'schen würfelförmigen Nickels LVI, 243; über den Leidenfrost'schen Versuch LVI, 178.
- Polymerer Isomorphismus*, in der organischen Chemie, Rud. Wagner LV, 120.
- Populin*, über dasselbe, Piria LV, 321; über Umwandlung desselben in Salicin, Biot LVI, 56.
- Porzellanfabrikation*, über die Zusammensetzung der bei derselben in China angewendeten Substanzen, Ebelmen u. Salvétat LVII, 212.
- Preisaufgaben*, LV, 125 u. LVI, 190.
- Price, David, Reagentien für Salpetersäure, salpetrige Säure und Jodverbindungen LV, 232.
- Propylamin in Chenopodium Vulvaria*, Dessaignes LV, 244; im Leberthran, Winkler LVI, 127.
- Protococcus vulgaris*, über einige Bestandtheile desselben, Lamy LVII, 21.
- Pseudomorphosen*, über eine besondere Art derselben, Scheerer LVII, 60.
- Pseudo-Stearoptene*, welche auf der Aussenseite der Pflanzen vorkommen, Klotzsch LV, 242.
- Pyrophosphate*, Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf dieselben, Reynoso LVI, 477.
- Pyroxene*, über die Zusammensetzung derselben, R. Hermann LVII, 193.

Q.

- Quadrat, Bernard, über einige Bestandtheile des Safrans, *Crocus sativus* LVI, 68.

- Quecksilber**, Einfluss desselben auf den Sauerstoff, Schönbein LV, 1; über die mittelbare Bleichkraft desselben, Schönbein LVI, 353; Durchdringbarkeit der Metalle für dasselbe, Horsford LVI, 374.
- Quecksilberoxyd**, salpetersaures, Wirkung desselben auf Alkohol, Gerhardt LV, 43.
- Quecksilberverbindung**, neue, von Sobrero u. Selmi, über dieselbe, Werther LV, 253. u. W. Knop LVI, 312.
- Quecksilberverbindungen** der Alkaloide, Hinterberger LVI, 144.
- Quercit**, über denselben, Dessaigues LV, 30; Wiedererzeugung aus Nitroquercit LV, 33.

R.

- Radikale, sauerstoffhaltige**, über dieselben, L. Chiozza, LVII, 178.
- Rammelsberg, C.**, Meteoreisen von Schwetz an der Weichsel LV, 60; über Bleihornertz und Matlockit LV, 447; über das Doppelsalz aus chromsaurem Kali und Quecksilbercyanid LV, 505; Mineralanalysen LV, 486; über den Childrenit LVI, 314; über Petalit und Spodumen LVI, 316; chemische Zusammensetzung des Chondrodits, Humits und Olivins und die Isomorphie der beiden letzten LVII, 40; über den Triphylin von Bodenmais LVI, 233.
- Ranke, H.** zur Lehre vom thierischen Stoffumsatz LVI, 1.
- Redwood**, Mittel zur Erkennung der Reinheit des Bittermandelöls LVII, 190.
- Regenwässer**, chemische Zusammensetzung derselben, Bineau LV, 476.
- Remy, Th.**, Analyse einer natürlichen ägyptischen Soda LVII, 321.
- Reynoso, Alvaro**, Gegenwart des Zuckers im Harn LV, 317; Wirkung des Wassers auf die Pyrophosphate, Metaphosphate, Cyanüre etc. LVI, 477.
- Rhodonit**, R. Hermann LVII, 203.
- Richardsonia scabra**, über dieselbe, Rochleder u. Willigk, LVI, 72.
- Rilliet**, s. Barreswil.
- Risler, E.**, und **Verdeil, F.**, Untersuchungen über die Zusammensetzung der im Wasser löslichen Stoffe fruchtbarer Bodenarten LVII, 112.
- Robiquet**, über die Gallussäuregährung LVII, 127.
- Robson, Joshua**, Dibenzoylimid, ein neues Produkt aus dem Bittermandelöl LV, 245.
- Rochleder**, Untersuchung der Wurzel der *Rubia tinctorum* LV, 385 und LVI, 85; über *Richardsonia scabra* LVI, 72; über die Kaffeebohnen LVI, 93; Untersuchung der Blütenknospen von *Capparis spinosa* LVI, 96.
- Rogojski**, neue Kobaltverbindungen LV, 357 und LVI, 491.
- Rohrzucker**, Untersuchung der im Handel vorkommenden Sorten desselben, Mulder LV, 269.
- Romanet, A. de**, über die bei der Zuckerraffinerie zurückbleibende Thierkohle und ihre Anwendung in der Agricultur LV, 470 u. LVI, 121.
- Root, O.**, über einen Fundort der kohlensauren Strontianerde LVI, 320.
- Rose, G.**, Krystallform des Zinks LV, 202.

Rose, H., Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Kobaltoxyde und dem Nickeloxyde LV, 222; mit dem Zinnkoxyde LV, 295; über Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlorometalle LV, 447; Verbindungen des Kadmiumoxyds und des Silberoxyds mit der Kohlensäure LV, 458; neue Verbindung des höchsten Schwefelchlorids mit Schwefelsäure LVI, 306; über Einfluss der Bicarbonate der Alkalien auf die alkalischen Erden LVI, 408; Verhalten des Wassers gegen Borsäure in den borsäuren Salzen LVII, 126; Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit den alkalischen Erden und der Magnesia LVII, 271.

Rosekobaltisalz, Fremy LVII, 100.

Rothglühhitze, Einwirkung derselben auf Alkohol und Essigsäure, Berthelot LV, 76.

Rowney, T. H., Einwirkung des Ammoniaks auf den Fettsäure-Aether LV, 325; Vorkommen von Caprin- und Caprylsäure in einigen Fuselölen LVI, 246.

Ruberythrin, über dieselbe, Rochleder LV, 389.

Rubia tinctorum, Untersuchung der Wurzel derselben, Rochleder LV, 385 u. LVI, 85.

Rubian, über dasselbe und seine Zersetzungsprodukte, Schunck LV, 490.

Rubichlorsäure, über dieselbe, Rochleder LV, 393.

Rücker, Berichtigung einiger Fehler in den von Berzelius berechneten Atomgewichtszahlen LVII, 58.

Runkelrübenfuselöl, Bestandtheile desselben, Müller LVI, 103.

S.

Saint-Gilles, Péan de, über mehrere neue schweflige Salze des Quecksilberoxyds u. Kupferoxyds LVII, 109.

Salicin, Umwandlung desselben im Organismus, Ranke LVI, 5; Gährungsversuch mit demselben, Ranke LVI, 15.

Salicylsäure, Umwandlung derselben in einfach gechlorte Benzoesäure, Chiozza LVII, 28; Ueberführung der Anthranilsäure in dieselbe LVII, 252.

Salit, R. Hermann LVII, 204.

Salm-Horstmar, Fürst zu, neue Verbindung von Eisenoxyd mit Kali u. eine von Eisenoxyd mit Natron LV, 346.

Salpetersäure, Anwesenheit derselben in der Atmosphäre, Schönbein LV, 14; Einwirkung derselben auf Citraconsäure, Sam. Baup LV, 34; Reagentien für dieselbe, Price LV, 232; Einwirkung derselben auf Narkotin LVII, 361; auf Cotarnin, Anderson LVII, 364.

Salpetersaures Ammoniak, Löslichkeit, Pohl LVI, 219.

Salpetersaures Bleioxyd, basisch-, Löslichkeit, Pohl LVI, 218.

Salpetersaures Natron, Löslichkeit in Alkohol, Pohl LVI, 220.

Salpetersaures Silberoxyd, Schmelzpunkt, Pohl LVI, 215.

Salpetrige Säure, Reagentien für dieselbe, Price LV, 232.

Salpetrigsaures Bleioxyd, über dasselbe, Gomés LV, 355.

- Salvétat, Untersuchung über die zur Berieselung angewandten Wässer LVI, 109; Zusammensetzung der bei der Porzellanfabrikation in China angewendeten Substanzen LVII, 212.
- Sandberger, F., Bleilasur (Linarit) aus Nassau LV, 508.
- Sauerstoff, Einfluss des Quecksilbers auf denselben, Schönbein LV, 1; des Phosphors, derselbe LV, 11; über den erregten Sauerstoff des Eisenoxyds u. der Untersalpetersäure, derselbe LV, 139; Beziehungen desselben zu Electricität, Magnetismus u. Licht, derselbe LV, 135; über den erregten Sauerstoff, Fremy u. Becquerel LVI, 124; über den Einfluss einiger Salze auf denselben, Schönbein LVI, 314; Mittel, den von geschmolzenem Silber absorbirten rein zu erhalten, Levöl LVII, 192.
- Sauerstoffhaltige Radicale, über dieselben, L. Chiozza LVII, 178.
- Scacchi, Arcang., über die in den Fumarolen der phlegäischen Gefilde vorkommenden Substanzen LV, 54.
- Schabus, Anwendung des zweifach chromsauren Kali's zur Eisen-Braunstein- u. Chlorkalkprobe LV, 359.
- Schäuffele, über die mehrbasischen schwefelsauren Salze der Magnesiareihe LV, 371.
- Scheerer, Th., Melinophan, eine neue Mineralspecies LV, 449; einige Bemerkungen über eine neue Atomgewichts-Bestimmung der Talkerde LVI, 489; über eine besondere Art Pseudomorphosen LVII, 60.
- Schinken, Analyse der Asche desselben, Thiel LVII, 380.
- Schmelzpunkte u. Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Substanzen, Pohl LVI, 210.
- Schorlamit, Analyse, Rammelsberg LV, 488.
- Schrötter, A., Bemerkungen zu Jacquelain's Aequivalentbestimmung des Phosphors LVII, 315.
- Schunck, Ed., über Rublan u. seine Zersetzungsprodukte LV, 490.
- Schwarz, Rob., über das Kraut der *Asperula odorata* LV, 398; über die Königs-Chinarinde LVI, 76.
- Schwefel, Krystallisation desselben u. Durchsichtigkeit im compacten Zustande, Brame LV, 106; Farbenwechsel desselben, Schönbein LV, 106; Einfluss desselben auf Gusseisen, Janoyer LV, 287; über einige Eigenschaften desselben, Payen LVI, 196; Löslichkeit in Alkohol, Pohl LVI, 221; über die Eigenschaften desselben, Sainte-Claire Deville LVI, 359; über den Dimorphismus u. die Umänderungen des Schwefels, Sainte-Claire Deville LVI, 363; über denselben, seine scheinbare Auflösung u. über den zähen Schwefel, Selmi LVII, 49; natürlicher Schwefel in Hamburg, Ulex LVII, 330.
- Schwefelalkalien, Trennung desselben von den kohlsauren, schwefelsauren u. unterschwefligsauren Alkalien, Werther LV, 22.
- Schwefelammonium, über Anwendung desselben als Fixationsmittel in der Photographie, Pohl LVI, 226; Einwirkung desselben auf Nitrozimmtsäure, Chiozza LVI, 339.
- Schwefelchlorid, über eine neue Verbindung desselben mit Schwefelsäure, H. Rose LVI, 306.

- Schwefelcyanalkalium*, Schmelzpunkt desselben, Pohl LVI, 213.
- Schwefeleisen*, magnetisches, von Cap Mine LVI, 252.
- Schwefelminen*, neue, LVII, 379.
- Schwefel, Nickel und Wismuth*, eine Verbindung desselben, Werther LV, 227.
- Schwefelprobe*, empfindliche, Dana LV, 255.
- Schwefelsäure*, Bildung desselben, Mahla LVI, 184.
- Schwefelsaure Alkalien*, Umwandlung desselben in Chlormetalle, H. Rose LV, 447.
- Schwefelsaures Ammoniak*, Löslichkeit in Alkohol, Pohl LVI, 219.
- Schwefelsaures Natron*, neues Verfahren zur Darstellung desselben, Thomas, Delesse u. Boucard LV, 384.
- Schwefelsaures Blei*, Gewinnung von Blei aus demselben, Völk el LVII, 382.
- Schwefelsaure Salze*, mehrbasische, der Magnesiareihe, Schaeuffele LV, 371.
- Schwefelwasserstoff*, Einwirkung desselben auf Chloroform bei Gegenwart von Wasser, A. Loir LVI, 240.
- Schweflige Säure*, über das Verhalten desselben zu einigen Jodmetallen Schönbein LVI, 359.
- Schweinefleisch*, ungesalzenes, Analyse der Asche desselben, Echevarria LVII, 380.
- Schweizer u. Weidmann*, über das Methol LV, 59.
- Seckendorff, H. v.*, Untersuchung des Thongemenges, welches im Elsass zur Darstellung der bei der Salzsäurefabrikation erforderlichen Vorlagen dient LVII, 327.
- Seiden-Cocons*, gefärbte, Roulin LVII, 128.
- Seidenwürmer*, chemische u. physiologische Untersuchung über dieselben, Peligot LV, 441.
- Seife*, mit Stärkezusatz, Pohl LVI, 61; Methode, zur Bestimmung des Handelswerths desselben, A. Müller LVII, 451.
- Selen-Quecksilber*, über ein neues Vorkommen desselben auf dem Harze, Br. Kerl LVII, 470.
- Selenwasserstoff*, Einwirkung desselben auf Chloroform bei Gegenwart von Wasser, Loir LVI, 240.
- Senföl*, Einwirkung des ätherischen Senföls auf organische Basen, Zinin LVII, 173.
- Serres, de*, Analyse des Wassers von Balaruc (Hérault) LV, 312.
- Shepard, C. U.*, zwei neue Mineralien von Monroe LVI, 379.
- Silber*, über ein Chlorbromid desselben aus Chili, Yorke LV, 233; Parkes's Methode, dasselbe aus silberhaltigem Werkblei mittelst Zink zu extrahiren LV, 505; Darstellung von reinem Silber aus Chlorsilber, Brunner LVI, 253; Mittel, den von geschmolzenem Silber absorbirten Sauerstoff rein zu erhalten, Levöl LVII, 192.
- Silberoxyd*, Verbindungen desselben mit Kohlensäure, H. Rose LV, 458.
- Silliman*, über Gillard's Licht zur Beleuchtung LV, 379.
- Sjögren*, chemische Untersuchung des Katapleiits LV, 298.

- Slater, J. W.**, einige Versuche über die chemische Wirkung des Lichts LVII, 239.
- Smith, Lawrence**, über die Thermen Kleinasiens, LV, 110.
- Socoloff**, Kreatinin im Kälberharn LV, 61.
- Soda**, ägyptische, Analyse derselben, Remy LVII, 322; rohe, Analyse, Unger LVII, 379.
- Sonnenschein**, über einige Apparate zur Anwendung des Leuchtgases in chemischen Laboratorien LV, 478; neues Reagens auf Ammoniak u. Vorschlag zu einer neuen quantitativen Bestimmungsweise desselben LVI, 302.
- Sorbis**, neuer zuckerartiger Stoff in den Vogelbeeren, Pelouze LVI, 21.
- Speckstein**, R. Hermann LVII, 210.
- Speichelstein**, Analyse desselben, Semmola LV, 507.
- Spirgatis, H.**, Beitrag zur Analyse der Legirungen von Kupfer u. Zink LVII, 184.
- Splittgerber**, über goldhaltiges Glas, LVI, 312.
- Spodumen**, über denselben, Rammelsberg LVI, 316 u. R. Hermann LVII, 276.
- Squalus maximus**, über das Oel desselben, Ronalds LVII, 478.
- Städeler**, Uroxansäure u. ein Druckfehler in Marchand's chem. Tafeln LV, 61.
- Stannaethyl**, über dasselbe, Cahours u. Riche LVII, 149 u. Löwig LVII, 413 u. 395.
- Steinart**, merkwürdige, des mittleren Russlands, über dieselbe, Claus LVI, 262.
- Steinkohlen**, Aschenbestandtheile u. Destillationsprodukte derselben, LV, 125.
- Stellit**, R. Hermann LVII, 210.
- Stibethyl**, über die mittelbare Bleichkraft desselben, Schönbein LVI, 354.
- Stibmethylum**, über dasselbe u. seine Verbindungen, Hs. Landolt LVII, 129.
- Stickstoff**, neue Bestimmungsweise desselben, Ullgren LV, 21; Bestimmung desselben, Heintz LV, 229.
- Stickstoffeisen**, über dasselbe, Buff LVII, 478.
- Strecker**, über die Constitution der Gerbsäure LVI, 184; Verbindung der Milchsäure mit Aethyloxyd u. Basen LVI, 185.
- Strontian**, im Brunnenwasser von Bristol LVII, 254; Einwirkung desselben auf Titanverbindungen vor dem Löthrohre, Chapmann LVII, 269.
- Strontianocalcit**, über denselben LVII, 479.
- Succinimid**, Verbindung desselben mit Quecksilberoxyd, Dessaignes LV, 435.
- Sulfüre**, über die durch Wasser zersetzbaren, Fremy LVII, 106.
- Sussex, de**, neuer Dünger LV, 42.

T.

- Talbot, F., über die augenblickliche Erzeugung photographischer Bilder LV, 280.
- Talk, R. Hermann LVII, 210.
- Talkerde, Atomgewicht derselben, Bahr LVI, 310; Bemerkungen über eine neue Atomgewichtsbestimmung derselben, Scheerer LVI, 489.
- Tellur, Gewinnung desselben LVI, 188.
- Telluräthyl, neue Verbindungen desselben, Wöhler LVII, 347.
- Terpenthinöl, Erzeugung von Chloroform aus demselben mittelst Chlorcalcium, Chautard LV, 117; über einige Produkte aus demselben Chautard LVI, 238; Einwirkung der Säuren, der Wärme, der Chlorüre der Alkali- u. Erdmetalle auf dasselbe u. sein Hydrat, Berthelot LVI, 463.
- Thalit, Owen LVI, 377.
- Thebain, Anderson LVII, 360.
- Theobald, s. Ludwig u. Theobald.
- Thermen, über die Klein-Asiens, Smith LV, 110.
- Thiel, Analyse der Asche von gesalzenem Ochsenfleisch u. Schinken, sowie von Schweinefleisch LVII, 380.
- Thierischer Stoffumsatz, zur Lehre von demselben, H. Ranke LVI, 1.
- Thierkohle, über die bei der Zuckerraffinerie zurückbleibende u. ihre Anwendung in der Agricultur, de Romanet LV, 470 u. LVI, 121.
- Thomas, E., neues Verfahren zur Darstellung des schwefelsauren Natrons LV, 384.
- Thomas, E. u. Delisse, V., über die galvanische Versilberung LVI, 221.
- Thomson, über die Essigmutter LVII, 476.
- Thon, Anwendung desselben in der Papierfabrikation, L. Müller LVI, 183; gebrannter, über die Ursachen der Wirksamkeit desselben in der Agricultur, Völcker LVI, 159; chemische Untersuchung einiger der wichtigsten nassauischen Thone, Fresenius LVII, 65; Analyse eines Thongemenges, welches im Elsass zur Darstellung der bei der Salzsäure-Fabrikation erforderlichen Vorlagen dient, v. Seckendorff LVII, 327.
- Thorerde, über dieselbe LVI, 308.
- Tillmanns, Analyse bittererdehaltiger Mineralwässer LVII, 383.
- Titanverbindungen, Einwirkung von Baryt u. Strontian auf dieselben vor dem Löthrohre, Chapman LVII, 269.
- Todtes Meer, Analyse des Wassers, Boutron-Charlard u. Henry LVI, 57.
- Traubenzucker, Temperatur-Erniedrigung beim Lösen desselben, Pohl LVI, 218.
- Trimethylamin, in der Heringslake, A. W. Hofmann LVII, 191.
- Triphylin, von Bodenmais, über denselben, Rammelsberg LVI, 233.
- Turmalin-Analysen, neue Interpretation derselben, Naumann LVI, 385.

Turmaline, über die stöchiometrische Zusammensetzung derselben, Hermann LV, 451.

U.

Ueberjodsäure, über dieselbe u. ihre Salze, Langlois LVI, 36.

Ulex, G. L., über den Einfluss des Kohlenwasserstoffgases auf die Vegetation LVI, 257; natürlicher Schwefel in Hamburg LVII, 330.

Ulmate, lösliche, Absorption derselben durch die Pflanzen, Malaguti LV, 331.

Unger, Analyse roher Soda LVII, 379.

Untersalpetersäure, über den in derselben enthaltenen erregten Sauerstoff, Schönbein LV, 129.

Uralit, R. Hermann LVII, 205.

Uranoxyd, Verbindungen desselben mit Säuren, Girard LV, 285; Darstellung desselben für technische Zwecke, Gisecke LV, 445.

Uroxansäure, Städeler LV, 61.

V.

Valeriansäure, optisches Verhalten derselben, Hautz LV, 192.

Vanadin, Gewinnung desselben als Nebenprodukt, Gisecke LV, 445; über den Vanadgehalt einiger württembergischer Bohnerze, A. Müller LVII, 124.

Ventzke, Versuche über die Absorptionsfähigkeit der Knochenkohle für Zucker u. Wasser LVII, 332.

Verdeil, F., über eine eigenthümliche im Lungenparenchym ausgeschiedene Säure LV, 186; über den grünen färbenden Stoff der Pflanzen u. über den rothen Stoff des Bluts LV, 187; Untersuchungen über die in Wasser löslichen Stoffe fruchtbarer Bodenarten LVII, 112.

Völckel, Gewinnung reiner Essigsäure aus Holzessig LVII, 381; aus Brauntweinessig LVII, 382; Gewinnung von Blei aus schwefelsaurem Bleioxyd LVII, 382.

Völcker, Aug., über die Ursachen der Wirksamkeit des gebrannten Thons in der Agricultur LVI, 173.

Vogelbeeren, über einen neuen zuckerartigen Stoff in denselben, Pelouze LVI, 21.

Vulkanische Exhalationen, Bunsen LVI, 53.

W.

Wagner, Rudolf, über die Farbstoffe des Gelbholzes LV, 65; Zusatz zur Abhandlung: „Ueber den polymeren Isomorphismus in der organischen Chemie“ LV, 120; über eine Legirung des Kalium mit dem Natrium LV, 489; über eine wahrscheinlich neue Bildungsweise der Fettsäure (Acid. sebacicum) u. über die Constitution der Säuren der Gruppe $C_n H_n - 2 + 8 O$, LVII, 435; Darstellung von rohem pelargonensaurem Aethyloxyd LVII, 440; über die Formel der Moringersäure LVII, 441.

Wairati, Zusammensetzung desselben, Heintz LVII, 30.

- Wandmalerei*, des 13. Jahrhunderts, Dumas u. Persoz LV, 44.
- Warrington, Krystallisation des Jodkalium LVH, 252; Reaction auf Kupfer LVII, 253; Färbung des grünen Thees LVII, 253.
- Wärme*, über die bei der chemischen Verbindung, Woods LV, 92.
- Wasser*, Verfahren, die Gegenwart desselben in verschiedenen Substanzen nachzuweisen, Gorgeu LV, 114; die durch Infiltration desselben bewirkten Veränderungen der geschichteten Gesteine, Ebelmen LV, 175; reines Wasser aus Meerwasser, Normandy LV, 316; Verhalten desselben gegen Borsäure in borsäuren Salzen, H. Rose LVII, 126.
- Wässer*, chemische Beschaffenheit natürlicher Wässer, E. Marchand LV, 381; über die incrustirenden Wässer von Selles-la-Source, Blondeau LVII, 244; Untersuchung solcher, die zur Berieselung angewendet werden, Chevandier u. Salvétat LVI, 109.
- Wasserdampf*, Anwendung desselben bei gewissen metallurgischen Operationen, Cumenge LVII, 254.
- Wasserfreie organische Säuren*, über dieselben, Ch. Gerhardt LVI, 321.
- Wasserstoff*, Anwendung desselben zur Beleuchtung, Silliman LV, 379; neue Quelle von reinem Wasserstoff, Bonet y Bonfill LVI, 382.
- Wasserstoffsäuren*, direkte Darstellung derselben mittelst poröser Körper, Corenwinder LV, 300.
- Weizenkorn*, über die Amylonbläschen desselben, O. Maschke LVI, 400.
- Weizenmehl*, Auffindung desselben im Roggenmehl LV, 505.
- Wells, Vorkommen organischer Substanz in den Kalkstalaktiten LV, 383.
- Werngrew, über die Guanoinselfn Chinoha LV, 315.
- Werther, G., Methode zur Trennung der Schwefelalkalien von den kohlen-säuren, schwefelsäuren u. unterschweflig-säuren Alkalien LV, 22; krystallisiertes Cadmiumoxyd LV, 118; über eine Verbindung von Schwefel, Nickel u. Wismuth, LV, 227; über die neue Quecksilberverbindung von Sobrero u. Selmi LV, 253.
- Wildenstein, Rob., über das Vorkommen der Borsäure in der Aachener Kaiserquelle LV, 165.
- Williamson, Alex., über Aetherbildung LV, 257.
- Wilson, über die Gegenwart von Fluor in den Stengeln der Gramineen, Equisetaceen u. anderer Pflanzen etc. LVII, 246 u. LVII, 254.
- Winkler, Propylamin aus Mutterkorn, Harn u. Leberthran LVI, 127.
- Wöhler, passiver Zustand des Meteoreisens LVI, 244; neue Verbindungen des Telluräthyls LVII, 347.
- Wolff, zinnerne Kühlröhren in kupfernen Tonnen LVII, 383.
- Wolfram*, über dasselbe, Persoz LV, 252.
- Wolframsaurer Kalk*, krystallisierter, künstliche Darstellung desselben, Manross, LVI, 128.
- Woods, Th., über die Wärme bei der chemischen Verbindung LV, 92.
- Wootz*, über die Zusammensetzung desselben, T. H. Henry LVII, 236.
- Wurtz, Ad., über den Butylalkohol LVII, 305.
- Wurtz, H., Bereitung von reinem Kalihydrat und kohlen-säurem Kali, so wie von Natronhydrat und kohlen-säurem Natron LVII, 119.

X.

Xenotime, aus der Goldgegend von Georgia, Gibbes LVI, 56.

Y.

Yorke, Ph., über ein Chlorobromid von Silber aus Chili LV, 233.

Z.

Zeugdruckformen, Legirung derselben, Fischer LV, 192.

Zinin, N., über die Einwirkung des ätherischen Senföls auf die organischen Basen LV, 173.

Zink, über die Krystallform desselben, G. Rose LV, 292; Trennung desselben vom Kupfer, Spürgatis LVII, 184.

Zink, schwefelsaures, Anwendung desselben zur Aufbewahrung thierischer Stoffe, Falcony LV, 318.

Zinkoxyd, Verbindung der Kohlensäure und des Wassers mit demselben, H. Rose LV, 295.

Zinn, Antimon, Arsen, qualitative Bestimmung derselben, Bloxam LVII, 63.

Zinnchlorür, über dasselbe, Penny LV, 208; gegen die Incrustation von Dampfkesseln LVI, 384.

Zinnobererz, aus Neu-Almaden in Californien, Bealey, LV, 234.

Zinnoxid, neue Methode dasselbe zu fällen und von andern Körpern zu trennen, sowie neues Verfahren, seidene, baumwollne, und wollene Zeuge damit zu verbinden, J. Löwenthal LVI, 366.

Zucker, im Harn, Reynoso LV, 317; über den Verlust desselben bei der Scheidung des Rübensaftes und über die Einwirkung der Alkalien auf denselben, Michaelis LVI, 411 und LVI, 435; Einwirkung der Säuren, der Wärme und der Chlorüre der Alkali- und Erdmetalle auf denselben, Berthelot LVI, 463; Absorptionsfähigkeit der Knochenhöhle für denselben, Ventzke LVII, 332.

Zuckerartiger Stoff, neuer, in den Vogelbeeren, Pelouze LVI, 21.