

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

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

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1854.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1854.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

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

UND

GUSTAV WERTHER.

PROP. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

EIN UND SECHZIGSTER BAND.

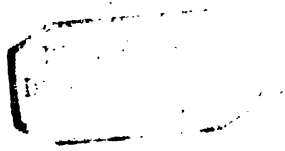
UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BIDTEL, DÜNHaupt, GERHARDT, GUNNING, KÖTTIG,
J. LEHMANN, J. LÖWE, MASCHKE, RITTHAUSEN,
FÜRST ZU SALM-HORSTMAR, R. WAGNER,
v. WITTICH.

LEIPZIG 1854.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.



I n h a l t

des ein und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

	Seite
I. Einige Beobachtungen über lösliches und unlösliches Amylon, über Mosstärke und Leicom. Von O. Maschke, Apotheker in Breslau	1
II. Neue Methode zur Scheidung des Hämatins vom Globulin. Von Dr. von Wittich	11
III. Ueber die Aequivalentbestimmung einiger flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Brom. Von Greville Williams.	18
IV. Ueber das specifische Gewicht einiger Holzkohlen. Von G. Werther	21
V. Ueber die Analyse des Gusseisens. Von Campb. Morfitt und James Booth	30
VI. Neue Trennungsmethode des Kobalts vom Nickel. Von Otto Köttig	33
VII. Analyse der Schmelzprodukte von Kaafjord's Kupferwerk. Von A. Stromeyer	36
VIII. Chemische Untersuchung des Buntkupfererzes und Kupferkieses. Von Dav. Forbes	43
IX. Untersuchungen über den Erstarrungspunkt und Siedepunkt der Hydrate der Schwefelsäure. Von C. Marignac	45
X. Notizen.	
1. Krystallisirter Kohlenstoff	55
2. Neue Methode, den Werth der thierischen Kohle zu bestimmen. Von Corenwinder	
3. Entdeckung einer Substanz im menschlichen Körper, welche dieselben Reactionen giebt, wie die vegetabilische Cellulose. Von Virchow	59
4. Ueber die Darstellung von Cyanäthyl zur Bereitung der Metaceton- und Capronsäure. Von Williamson	60
5. Eine eigenthümliche Erscheinung	61

	Seite
6. Fünffach-Schwefelcalcium als Zerstörungsmittel und Vorbeugungsmittel gegen Oidium Tuckeri, die Traubenkrankheit. Von A. P. Price	62
7. Analyse von Regenwasser	—
8. Die Gase beim Rösten des Flachses	63
9. Trennung des Mangans von Eisen und Nickel	—
10. Analyse eines goldhaltigen Quarzes	64
Literatur	—

Zweites Heft.

XI. Ueber die Zusammensetzung der Farbstoffe des Krapps. Von Edw. Schunck	65
XII. Ueber einige Kohlenwasserstoffe des leichten Steinkohlentheeröls. Von Dr. H. Ritthausen	74
XIII. Ueber die Anwesenheit des Methylamins in den das Aceton begleitenden Produkten. Von Greville Williams.	80
XIV. Ueber die Darstellung des schwefelsauren Jodchinins in breiten, zu optischen Zwecken brauchbaren Krystallen. Von William Bird Herapath	82
XV. Ueber die Entdeckung des Chinins und Chinidins im Urin. Von W. Bird Herapath	87
XVI. Untersuchungen über neue Salicylverbindungen. Von Ch. Gerhardt	89
XVII. Einwirkung der Kohlensäure auf Chinin und Cinchonin. Von Langlois	84
XVIII. Ueber die in einigen Pilzen enthaltenen Säuren. Von Dessaignes	97
XIX. Modification des Kohlensäureapparates Bd. LX, pag. 34	99
XX. Ueber die Analyse des Gusseisens. Von Campbell Morfit und James C. Booth	101
XXI. Ueber die Trennung einiger Metalloxyde. Von Flajolot	105
XXII. Ueber das Verhalten des Schwefelarseniks gegen kohlen-saures Alkali. Von H. Rose	112
XXIII. Ueber den Ammoniakgehalt des fern von Städten gefal-lenen Regenwassers. Von Boussingault	113
XXIV. Notizen.	
1. Ueber einige Beizmittel für den Buntdruck oder die Färbung gewebter Stoffe. Von Higgin	122
2. Patentirtes Verfahren zur Sodafabrikation	123
3. Ueber oxydirtes Rose'sches Metall. Von Prof. Rud. Wagner	124
4. Ueber den Cancrinit aus dem Tunkinskischen Ge-berge. Von N. v. Kokscharow	—

	Seite
5. Ueber Phycit und Erythromannit. Von Prof. Rud. Wagner	145
6. Ueber Paramorphosen in der organischen Chemie. Von Prof. Rud. Wagner	146
7. Ueber die Methode der Eisenbestimmung nach Fuchs. Von Dr. Julius Löwe	147
8. Diamant-Krystale	—

Drittes Heft.

XXV. Notiz über Maumené's Versuch, die Zusammensetzung complementärer Farben zu Weiss betreffend. Von Rudolf Wagner	129
XXVI. Ueber die Anwendung des Chlors bei Analysen. Bericht über eine Arbeit von Rivot, Beudant und Daguin. Von Pelouze	130
XXVII. Ueber eine neue Methode, Jod nachzuweisen und zu bestimmen. Von de Luca	137
XXVIII. Ueber die Zusammensetzung einiger niederländischer Wässer. Von J. W. Gunning, Dr. phil., Assistenten am chem. Laboratorium der Utrecht'schen Universität	139
XXIX. Ueber die Entdeckung des Phosphors in Vergiftungsfällen. Von A. Lipowitz	146
XXX. Versuche über die zur Fruchtbildung des Winter-Weizens und der Sommer-Gerste nothwendigen unorganischen Stoffe. Vom Fürsten zu Salm-Horstmar	148
XXXI. Ueber die Wirkung des Gypses auf Vegetabilien. Von Claussen	155
XXXII. Untersuchungen über die Aether. Von M. Berthelot	156
XXXIII. Ueber die chemische Constitution des Wolframminerals. Von Dr. Julius Lehmann	169
XXXIV. Wiederholte Prüfung amerikanischer Mineralien. Von J. Lawr. Smith und George J. Brush	172
XXXV. Notizen.	
1. Historische Notiz, die gelbe salpetrigsaure Kobaltverbindung und die Scheidung von Kobalt und Nickel betreffend	180
2. Beiträge zur analytischen Chemie. Von J. Lawr. Smith	182
3. Verbindungen der Oxalsäure mit den Oxyden des Zinns. Von S. Hausmann und J. Löwenthal	183
4. Verbindungen des Eisenoxyds mit Salpetersäure. Von S. Hausmann	185
5. Passiver Zustand des Nickels und Kobalts. Von M. J. Nicklès	—

	Seite
6. Der hydraulische Kalk von Günsberg bei Solothurn	187
7. Aschenanalysen mehrerer Gummisorten des Handels. Von J. Löwenthal und S. Hausmann	—
8. Ueber die Reduction des Wismuths, des Bleis und des Zinns aus den Verbindungen dieser Metalle vermittelt des Cyankaliums. Von H. Rose	188
9. Schwefelarsen in Braunkohlen vorkommend	190
Literatur	192

Viertes Heft.

XXXVI.	Ueber Farbenveränderungen. Von C. F. Schönbein	193
XXXVII.	Ueber die Beschaffenheit der Lava des Aetna von der Eruption im Jahre 1852. Von Karl Ritter von Hauer	224
XXXVIII.	Ueber die Angelicasäure und Zimmtsäure. Von L. Chiozza	231
XXXIX.	Ueber die Arachinsäure. Von Dr. Gössmann	236
XL.	Ueber die Margarinsäure im Fett der Canthariden. Von Dr. Gössmann	238
XLI.	Ueber den Gehalt von Weinen, Bier und Branntweinen, an Säure, Zucker und Alkohol. Von H. Bence-Jones	239
XLII.	Ueber die Gewinnung der Produkte aus dem Theer. Von G. Shand und A. Mc. Lean	241
XLIII.	Methoden zur Stickstoffbestimmung. Von Maxwell Simpson	243
XLIV.	Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Salpetersäure. Von Martin	247
XLV.	Notizen.	
	1. Ameisensäure in menschlichen Secreten	250
	2. Ueber die der vegetabilischen Cellulose ähnliche thierische Substanz. Von Virchow	—
	3. Ueber einige Zersetzungsprodukte der Nitrotoluylsäure. Von Henry Noad	251
	4. Ueber die Zusammensetzung der gelben Verbindung, welche durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Schwefelcyankalium entsteht. Von C. Völckel	252
	5. Pechstein aus dem Trap von Isle Royal	253
	6. Das Wasser des grossen Salzsees (Rocky Mountains)	254
	7. Neuer Meteorstein in Tencssee	255
	8. Bereitung von chromsaurem Kali	—
	9. Ueber Melan-Asphalt. Von C. M. Wetherill	—
	Literatur	256

Fünftes und sechstes Heft.

	Seite
XLVI. Ueber die Alkaloide in der Rinde von <i>Cinchona lancifolia</i> , <i>Mutis.</i> Von Dr. Jul. Bidtel	257
XLVII. Ueber Aether, welche zwischen der Oenanthyl- und der Methyl-, Aethyl- und Amyl-Reihe stehen, und über die Zusammensetzung des Ricinus-Alkohols. Von A. W. Wills	259
XLVIII. Ueber die wasserfreien Säuren. Von Charles Ger- hardt	268
XLIX. Ueber das Vorkommen von Zink im Pflanzenreich. Von Braun	317
L. Ueber die Zusammensetzung der Asche von Kartoffel- knollen. Von Dr. J. Moser	321
LI. Untersuchung von Ackererden aus dem Banate. Von Rudolph Ritter von Hauer	328
LII. Ueber den Gluten des Weizens. Von E. Millon	340
LIII. Ueber die Zusammensetzung des Weizens. Von E. Millon	344
LIV. Ueber die getrockneten Caffeeblätter von Sumatra, die daselbst und auf benachbarten Inseln statt Thees oder Caffeebohnen angewendet werden. Von J. Stenhouse	351
LV. Ueber die Verfälschung der Oele. Von F. Crace Calvert	354
LVI. Untersuchungen über das Jod in der Luft, den Wäs- sern, dem Boden und den Nahrungsprodukten des Jura, von Wallis, der Lombardei, Deutschland und Belgien. Von Ad. Chatin	361
LVII. Einwirkung der Alkalien auf Gesteine. Von M. Delesse	364
LVIII. Ueber den Asphalt aus dem Canton Neuenburg. Von Dr. C. Vöfckel	366
LIX. Untersuchung der Mineralquelle zu Langenbrücken im Grassherzogthum Baden. Von F. Wandeleben	369
LX. Untersuchung des Orber Badesalzes. Von Freih. v. Bibra	371
LXI. Notizen.	
1. Darstellung der Harnsäure aus Taubenexcrementen	372
2. Darstellung der Brenzschleimsäure	—
3. Behandlung der Kohle und bituminösen Substan- zen und ihrer flüchtigen Destillationsprodukte	373
4. Pyrogallussäure	374
5. Die Säuren des Rapsöls	—
6. Volumenometrische Bestimmung des Kupfers und der Oxalsäure. Von Francis Leeshing	376

	Seite
7. Analyse der schwer zerlegbaren Cyanverbindungen. Von Dr. P. Bolley	377
8. Vorkommen von Fumarsäure in <i>Corydalis bulbosa</i>	—
9. Ueber <i>Thalia</i>	378
10. Untersuchung der sogenannten Hexenmilch	379
11. Ueber die Reaction der frischen Milch	—
12. Analyse von Gallensteinen	381
13. Die Schwefelquelle von Serneus im Prättigau (Graubünden)	382
14. Reines Kalihydrat	—
15. Zwei Kalksteine von Zizers (Graubünden)	383
16. Phosphortitan	384
17. Campher aus Sassafrasöl	—

Siebentes Heft.

LXII.	Ueber das Aluminium. Von H. Sainte-Claire Deville	385
	Nachschrift der Redaktion	386
LXIII.	Ueber essigsäure und andere Verbindungen der Thonerde. Von Walter Crum.	390
LXIV.	Chemische Untersuchung des Uranpecherzes von Przbiram in Böhmen. Von Carl Ritter von Hauer	491
LXV.	Ueber fabrikmässige Darstellung von Urangelb. Von Adolf Patera	397
LXVI.	Untersuchungen über Wismuthäthyl und Quecksilberäthyl. Von Friedrich Dünhaupt	399
LXVII.	Notizen.	
	1. Ueber die Verbreitung des Goldes	435
	2. Ueber die Veränderung der zu Schiffsbeschlägen angewendeten Bronzen. Von A. Bobierre.	436
	3. Gefässe zur Aufbewahrung der Flusssäure	437
	4. Analyse einiger natürlicher borsaurer Salze	—
	5. Die Bildung künstlicher krystallisirter Mineralien auf nassem Wege	439
	6. Eine natürliche ostindische Soda	—
	7. Der Osteolith (Phosphorit) von Amberg	440
	8. Ein ostindischer Magnesit von Madras	441
	9. Ein römischer Cement	—
	10. Ueber einen neuen Firniss zur heliographischen Gravirung auf Stahlplatten	442
	11. Analyse einer Schlacke vom Nickelschmelzen	444
	12. Analyse des Gehäusedeckels von <i>Helix pomatia</i>	446
	13. Ein Rippenknochen	—

14. Aluminium und Silicium	447
15. Reaction auf Anilin	—
16. Reagens auf Manganverbindungen	448
17. Gelber Farbstoff der Quercitronrinde	—

A c h t e s H e f t .

LXVIII. Ueber verschiedene Doppelsalze der Molybdänsäure und Wolframsäure. Von Heinrich Struve	449
LXIX. Verbindungen des basisch-salpetersauren Quecksilberoxyduls mit salpetersauren Salzen. Von G. Städeler	471
LXX. Volumenometrische Bestimmung der Manganverbindungen. Von Gustav Krieger	472
LXXI. Ueber die Braunkohlen des Westerwaldes. Von Dr. W. Casselmann	475
LXXII. Classification des Weizens. Von E. Millon	481
LXXIII. Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulniss und Gährung. Von H. Schröder und Dr. Th. v. Dusch	485
LXXIV. Ueber Anwendung des Wasserstoffs bei Bestimmung der Dampfdichten und die Säuerung der Alkohole durch Sauerstoff oder Luft. Von Robert Railton	488
LXXV. Zur Kenntniss einiger flüchtigen Basen. Von A. v. Planta und Aug. Kekulé	491
LXXVI. Ueber Xanthoxylin, eine neue krystallinische Substanz aus dem japanischen Pfeffer (<i>Xanthoxylum piperitum</i>). Von J. Stenhouse	497
LXXVII. Ueber die Darstellung der wasserfreien organischen Säuren. Von Dr. G. Wunder	498
LXXVIII. Ueber active Modificationen des Sauerstoffs und des Wasserstoffs. Von G. Osann	500
LXXIX. Notizen.	
1. Ueber Peucedanin und Imperatorin, Moringersäure u. s. w.	503
2. Indigpurpur	505
3. Legirung zu Walzen	506
4. Aldehyd unter den Destillationsprodukten des Zuckers	—
5. Ueber den Mimetesit (Kampylit) von Caldbeck-Fell in Cumberland. Von C. Rammelsberg	507
6. Parophit	508
7. Zusammensetzung der Quarzporphyre. Von Dr. von Tribolet	—
8. Analyse des Zinnkieses. Von J. W. Mallet	510

	Seite
9. Stickstoffbenzoyl aus Hippursäure	511
10. Das Verhalten des Kreosots zu Kalk bei höherer Temperatur	512
11. Das ätherische Oel von <i>Osmitopsis asteriscoides</i>	513
12. Ueber das Wurmsamenöl	515
Literatur	516
Berichtigungen	—

I.

Einige Beobachtungen über lösliches und unlösliches Amylon, über Moosstärke und Leiocom.

Von

O. Maschke, Apotheker in Breslau.

Im Bd. LVI, Heft 7—8 dies. Journ. habe ich an der Stärke des Weizens dargethan, dass die Stärkekörnchen Bläschen oder Zellen sind, die in ihrem Innern noch andere Zellen enthalten, welche sich schachtelförmig umschliessen. Ich zeigte ferner, dass zwischen diesen Zellen das Amylon in zwei verschiedenen Zuständen abgelagert sei, und zwar, als ein in kaltem Wasser lösliches und unlösliches Amylon; dem unlöslichen Amylon schrieb ich die Form von Körnchen zu, während das lösliche Amylon als Flüssigkeit jene Körnchen umgebe. Des leichtern Verständnisses wegen lasse ich hier die ideale Darstellung eines Kartoffel-Stärke-Körnchens im grösseren Massstabe folgen:



Bald nach dem Erscheinen jener Abhandlung ging mir durch meine veränderte Stellung leider die Benutzung der schönen Plössl'schen Mikroskope des Herrn Geh. Rath Mitscherlich verloren und so war ich denn genöthigt, mich vorzugsweise mit dem chemischen Theil dieser Un-

Journ. f. prakt. Chemie. LXI. 1.

tersuchung zu beschäftigen; hierbei strebte ich zuvörderst dahin, die beiden Modificationen des Amylon genauer zu studiren und festzustellen, und erst durch den Verlauf dieser Bestrebung wurde ich auf die Moosstärke und das Leicom geführt.

Es ist eine allgemein bekannte Eigenschaft der Stärke*), dass sie sich in verdünnten Säuren, namentlich in der Siedhitze, löst und sich in Dextrin verwandelt; untersucht man aber die Flüssigkeit in dem Augenblick, wenn sie vollkommen klar geworden, so findet man, dass nur wenig Dextrin, mithin fast alles Amylon in gelöstem Zustande vorhanden ist. Sehr einfach kann man dieses Verhältniss durch Jodtinctur dem Auge vorführen, denn bei Gegenwart von geringer Menge Dextrin färbt sich die Flüssigkeit erst auf Zusatz von grössern Mengen der Tinctur violett, während sie im Anfange vollkommen rein blau erscheint.

Setzt man nun zu einer solchen sauren Lösung ein gleiches Volum Alkohol von 0,833 p. C., so wird die Flüssigkeit milchigt und nach einigen Stunden hat sich ein reichlicher weisser Niederschlag abgesetzt, der sich in kaltem Wasser mit der grössten Leichtigkeit löst; ich hoffte nun durch Aussüssen mit Alkohol ihn vollständig von der Säure zu befreien, aber es gelang nicht, selbst bei Anwendung recht bedeutender Quantitäten desselben.

Es war nun natürlich, dass ich versuchte, die Säure schon in der Lösung wegzuschaffen, ehe ich die Flüssigkeit durch Alkohol präcipitirte. Demnach wurde zum Auflösen der Stärke verdünnte Schwefelsäure angewandt und dann kohlenaurer Baryt hinzugefügt; das Absetzen des Niederschlags geschah jedoch so äusserst langsam, dass ich auch diesen Weg aufgeben musste.

Endlich kam ich auf die Idee, die Stärke, statt in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen, mit Alkohol von 0,833 p. C. und einem geringen Zusatz von Schwefelsäure in der

*) Im Laufe dieser Untersuchung habe ich mich stets der Kartoffelstärke bedient, weil diese an und für sich frei von Dextrin ist. Siehe Bd. LVI. dies. Journ., pag. 405, Anmerkung.

Wärme zu behandeln; denn, da die Stärke in Alkohol unlöslich ist, so schien es mir wahrscheinlich, dass die Stärkekörnchen ihre Form beibehalten und vielleicht durch die schützende Cellulose bis zu einem gewissen Grade ein Auswaschen mit Wasser gestatten dürften.

Es wurden demnach:

4 Unzen Kartoffelstärke mit 1 Unze *Mixtura sulfurico acida* (*Pharm. Bor.*) und 8 Unzen Alkohol (0,833 p. C.) im Wasserbade eine Stunde lang bis zum Kochen erhitzt, was allerdings wegen des heftigen Stossens einige Schwierigkeiten hat. Der Alkohol wurde abgegossen und durch kaltes Wasser ersetzt; aus der stark geschüttelten Flüssigkeit setzte sich die Stärke mit grosser Leichtigkeit ab und ich konnte das Auswaschen mit kaltem Wasser so lange fortsetzen, bis das Waschwasser auch nicht die leiseste Trübung mit Barytsalzen zeigte. Die so behandelte Stärke wurde bei geringer Wärme getrocknet und hatte dann fast dasselbe Ansehen, wie die rohe Kartoffelstärke, nur dass ihre Farbe reiner weiss erschien. Bei der 200fachen Vergrößerung eines Zeiss'schen einfachen Mikroskopes konnte ich keine wesentliche Veränderung der äussern Form erkennen, wohl aber zeigten sich Risse nach mannigfaltigen Richtungen, namentlich quer über die Centralstelle (Kernpunkt) und dann fächerförmig in der Längsachse des Körnchens; Ringe konnte ich fast gar nicht sehen.

Die scheinbar völlige Unveränderlichkeit gegen kaltes Wasser liess mich fast vermuthen, dass die Stärke am Ende gar keine Veränderung erlitten hätte; als ich sie aber mit Wasser bis zum Kochen erhitzte, so wurde plötzlich die ganze Flüssigkeit vollkommen klar und durchsichtig*); Zusatz von Barytsalzen zeigte auch nicht die leiseste Trübung, eben so schien blaues Lakmuspapier nicht im Geringsten afficirt zu werden. Wenn ich aber jene Stärke mit Wasser zu einem dünnen Brei zerrieb und dann Lakmuspapier hineintauchte, so trat nach einiger Zeit eine deutlich saure Reaction ein.

*) Jed zeigte in dieser Flüssigkeit ausser Amylon allerdings geringe Quantitäten Dextrin an.

Ich habe mich nachträglich zu wiederholten Malen von der *vollständigen Abwesenheit der Schwefeladure* in der so behandelten Stärke überzeugt; ich oxydirte sie vollständig durch Erhitzen mit Salpetersäure; ich verbrannte sie auf geschmolzenem Salpeter, aber in keinem Falle zeigten die Lösungen auch nur die geringste Reaction mit Barytsalzen. Es muss also während der Behandlung der Stärke mit Schwefelsäure und Alkohol eine andere Säure entstanden sein. —

Wendet man zur Auflösung auf 1 Theil jener Stärke nur etwa 4—6 Theile Wasser an, so wird die Flüssigkeit *nach dem Erkalten durchscheinend milchigt und gelatinirt vollständig*.

Ganz gleiche Eigenschaften, d. h. Unlöslichkeit in kaltem Wasser, dagegen Auflöslichkeit in kochendem, und nachheriges Gelatiniren der Lösung beim Erkalten, zeigt aber die *Moosstärke*, und ich trage daher kein Bedenken, die von mir dargestellte Stärke gleichsam als künstliche Moosstärke*) zu erklären, zumal eine Abkochung von isländischem Moose stark sauer reagirt; es scheint mir darnach auch ziemlich gewiss, dass die mit dem Namen *Moosstärke* bezeichnete Substanz, die ich lieber „*modificirte Stärke*“ nennen möchte, durch Einwirkung (Verbindung) von den dem isländischen Moose eigenthümlichen Säuren auf gewöhnliches Amylon entstanden sei.

Ein genaueres Studium aller dieser Verhältnisse überlasse ich der Zukunft. Im praktischen Leben hat die *modificirte Stärke*, noch ehe sie als solche bekannt war, schon vor längerer Zeit im gelösten Zustande ihre Anwendung gefunden, denn ich erinnere mich, dass mein Vater, um der hölzernen Scheune seiner Landbesitzung einen haltbaren rothen Anstrich zu geben, auf die Idee kam, Stärke in sehr verdünnter Schwefelsäure aufzulösen und die Lösung mit *caput mortuum* zu versetzen; die Zeit hat das höchst Zweckmässige dieses Anstrichs dargethan.

*) Eine ähnliche Beobachtung hat auch Mitscherlich gemacht. Siehe dessen Compendium Bd. I, Abthl. 1, pag. 334.

Ueber die Anwendung der modificirten Stärke zur Darstellung des *Syrupus Amyli iodati* verweise ich auf das Archiv der Pharmacie.

Ich kehre jetzt zur Darstellung des löslichen Amylon zurück.

Obigen Erfahrungen gemäss musste ich mich nach einer neuen zweckmässigeren Darstellungsweise umsehen.

Die Ansicht, die ich mir über die Bildung des Leicom durch den Röstprocess gebildet hatte, schien mich dahin führen zu können; denn da die Stärkebläschen, wie bekannt, zum Theil mit Feuchtigkeit erfüllt sind, so glaubte ich annehmen zu können, dass jedes Bläschen, plötzlich einer Hitze von 150 — 200° ausgesetzt, sich so verhielte, wie etwa ein papinianischer Topf, dass also die Umwandlung des Amylons in Dextrin nicht allein durch die Einwirkung der Hitze, sondern auch durch das gleichzeitige Vorhandensein von Wasser vor sich gehe; ich glaubte ferner, dass auch in diesem Falle, wie bei der Einwirkung von Säuren, das Löslichwerden des Amylons der Umbildung in Dextrin vorangehe.

Bei der Untersuchung dieser Verhältnisse beschloss ich gradweise vorzugehen und erhitzte daher bei der Siedhitze des Wassers, d. h. in einem während des ganzen Tages geheizten Beindorf'schen Dampfapparat drei Glasröhren, die vor dem Zuschmelzen

- 1) mit lufttrockner Kartoffelstärke,
- 2) mit 1 Vol. Stärke und 2 Vol. Wasser,
- 3) mit 1 Vol. Stärke und 30 — 40 Vol. Wasser fast ganz gefüllt wurden.

Alle drei Röhren wurden acht Tage lang in dem Wasserbade gelassen und dann ihr Inhalt untersucht.

Die Stärke der Röhre 1. hatte sich dem äussern Ansehen nach wesentlich nicht verändert, sie zeigte aber mit Wasser zum Kochen erhitzt die Eigenthümlichkeit, *keinen Kleister zu bilden*; aus der Flüssigkeit setzte sich das Nichtgelöste sehr bald ab, so dass die darüber stehende Lösung, die nur Amylon enthielt, mit grösster Leichtigkeit filtrirt werden konnte. Durch die Zeiss'sche 200fache Vergrösserung konnte ich bei den meisten Körnchen dieser Stärke

keine Ringe entdecken; die Centralstelle war bei einigen scharf, bei andern kaum wahrzunehmen.

Die Röhre 2. zeigte eine gelblich - durchscheinende, ziemlich feste, gelatinöse Masse, die mit dem Finger zerdrückt und zerrieben sich als gut klebend erwies. Wurde sie mit kaltem Wasser geschüttelt, so zeigte die abfiltrirte Flüssigkeit mittelst Jod nur sehr wenig Amylon, aber auch etwas Dextrin. Auffallend an dieser Masse war die äusserst schwere Zertheilbarkeit selbst durch Kochen mit Wasser; ein Aufquellen schien dabei nicht stattzufinden.

Die Röhre 3. enthielt eine vollkommen klare Lösung von licht-gelbbrauner Farbe; die Untersuchung mit Jod wies nach, dass sie fast nur Amylon, doch aber auch etwas Dextrin enthielt.

So überraschend der Versuch mit der Röhre No. 1. ist, so, glaube ich, findet er seine vollständige Erklärung in den Resultaten der beiden andern Versuche. Das körnige unlösliche Amylon der einzelnen Stärkebläschen nämlich, verwandelt sich durch die Einwirkung der Wärme und der in den Bläschen befindlichen Feuchtigkeit, die aus der zugeschmolzenen Glasröhre nicht entweichen konnte, in eine ähnliche feste Masse, wie sie die Röhre 2. zeigt; wurde demnach diese Stärke mit Wasser gekocht, so konnte kein Kleister entstehen, weil ein Aufquellen nicht stattfand; wohl aber musste eine Amylonlösung entstehen, weil ja, wie der Versuch 3. beweist, das unlösliche Amylon in kochendem Wasser löslich ist.

Diese Eigenthümlichkeit war für die weitere Untersuchung von Wichtigkeit, denn dadurch bekam ich ein Mittel in die Hand, um auf leichte Weise eine stark Amylon haltende Lösung zu erhalten; zwar zeigte der Versuch 3., dass man auf gleiche Weise nur durch Zusatz einer gehörigen Menge Wasser alles Amylon in eine vollständig klare Lösung bringen könne, doch zog ich die erstere Methode vor, weil ich das einmal so verwandelte Amylon aufbewahren und dann mit geringer Mühe in sehr kurzer Zeit eine klare Amylonlösung darstellen konnte*).

*) Leicht erhält man auch recht klare Amylonlösungen, wenn

Es wurden demnach auch einige Unzen Kartoffelstärke in einen Kolben gethan, der Kolben gut verschlossen und unwickelt mehre Tage hindurch fast ganz in ein Wasserbad getaucht.

Die aus einem solchen Amylon bereitete Lösung versetzte ich nun mit einem gleichen Volum Alkohol (0,833 p. C.); sie wurde stark milchigt und hatte in wenigen Stunden einen starken Absatz gebildet; der Absatz bestand nur aus Amylon, *er löste sich auf Zusatz von Wasser vollständig mit der grössten Leichtigkeit; in verdünntem Spiritus ist er ebenfalls löslich und zwar in der Wärme mehr, als in der Kälte.*

Wenn man diesen Absatz auf ein Filtrum bringt und nach dem Abtröpfeln des Spiritus ihn sofort auf eine Glasplatte streicht, so stellt er eine weisse salbenartige Masse dar, die sich noch immer mit der grössten Leichtigkeit in Wasser löst. Lässt man aber diese Masse mehre Stunden lang stehen, bis aller Spiritus verdampft ist, so verwandelt sie sich *durch Contraction in eine Substanz, die dem Aeusern nach Aehnlichkeit mit dem geronnenen Eiweiss zeigt; man kann diese Contraction sehr gut beobachten, wenn man die salbenartige Masse in einen Haufen bringt, denn nach und nach (zum Theil allerdings durch Verdampfen) wird er kleiner, dann aber auch wird rings um seine Peripherie Feuchtigkeit förmlich herausgepresst. Die Masse besitzt dann keine Klebrigkeit, löst sich mit Leichtigkeit von der Glastafel ab, ist weiss, feucht und etwas elastisch, kurz hat Aehnlichkeit mit geronnenem Eiweiss.*

Mit kaltem Wasser geschüttelt, zeigen sich in der abgegossenen Flüssigkeit allerdings noch Spuren von Amylon; wiederholt man jedoch diese Operation 2—3 Mal, so kann man in der Flüssigkeit *auch nicht die geringsten Mengen Amylon nachweisen. Mit Wasser gekocht quillt die eiweissartige Masse*

man Stärke bei 150° vollständig trocknet und sie dann mit Wasser kocht; das Nichtgelöste setzt sich leicht ab und das Filtriren geht sehr rasch von Statten. Bei Anwendung der volumetrischen Methode von Bunsen dürfte dieser Hinweis nicht unwillkommen sein.

dagegen auf, wird durchscheinend, beinahe durchsichtig und löst sich endlich nach und nach auf.

Nach meiner ersten Abhandlung (Bd. LVI. dies. Journ. pag. 409) versuchte ich schon damals durch Fällen mit Alkohol das lösliche Amylon in fester Form darzustellen; ich erwähnte dort aber, dass es mir nie gelungen sei, den ganzen Niederschlag wieder aufzulösen. Ich hatte damals den Niederschlag auf dem Filter stets noch mit Alkohol ausgesüsst und ihn auch dort etwas trocken werden lassen. Das brachte mich auf den Gedanken, ob nicht die Ursache dieses Widerspruchs darauf beruhe, dass der Niederschlag durch längeres Stehenlassen mit der Präcipitationsflüssigkeit oder mit absolutem Alkohol seine Auflöslichkeit verliere; doch haben mir Versuche gezeigt, dass sich der Niederschlag selbst nach 6 Tagen unter den genannten Umständen nicht verändere; der Grund kann also nur darin gesucht werden, dass der Niederschlag vielleicht etwas zu lange auf dem Filter getrocknet, und dadurch schon zum Theil in unlösliches Amylon übergegangen war.

Die weisse salbenartige Substanz stellt also das lösliche Amylon in fester Form dar; wird sie zwischen den Fingern zerrieben, so zeigt sie eine starke Klebrigkeit und lässt sich sogar durch Aufheben derselben in Fäden ziehen; diese Klebrigkeit verschwindet aber sehr bald vollständig und dann lässt sich die Masse in kleinen Partikeln von den Fingern abreiben, etwa so, wie die abgestossene Epidermis von der Oberfläche der Hand; es ist einleuchtend, dass diese Erscheinung von dem Uebergange des löslichen Amylon in das unlösliche abhängt.

Lässt man das eiweissartige unlösliche Amylon vollständig eintrocknen, so wird es gelblich, durchsichtig und so hart wie Dextrin oder Gummi.

Ich erkläre hiermit ausdrücklich, dass *die Bezeichnung lösliches und unlösliches Amylon sich nur allein auf das Verhalten gegen kaltes Wasser bezieht*, denn wie der Versuch 3. zeigt, ist das unlösliche Amylon in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers vollkommen löslich. Jenes Verhalten aber und der grosse Contrast in den übrigen Eigenschaften

dieser beiden Modificationen begründen vollständig eine bestimmte trennende Bezeichnung.

Ich möchte, ehe ich diesen Abschnitt schliesse, noch einer Erscheinung erwähnen, die allen Menschen bekannt, die aber mit Ausnahme Boussingault's (Siehe dies. Journal, Bd. LVIII, pag. 234) von Keinem erkannt worden; ich meine nämlich das Altbackenwerden des Brodes. B. ahnte mit Recht, dass dieses auf einer Aenderung im Molecularzustande des Brodes beruhe; ich brauche wohl kaum auszuführen, wie das frische, weiche Brod das Amylon in reinem Zustande enthalte, wie etwa die Röhre 2. in den oben erwähnten Versuchen, dass in dem altbackenen Brode aber zum grössten Theile jenes feuchte Amylon in die nicht klebende unlösliche Modification übergegangen sei.

Um über den Uebergang des Amylon in Dextrin durch den Röstprocess in's Reine zu kommen, und zu erfahren, ob meine oben erwähnte Ansicht die wirklich richtige sei, füllte ich von Neuem zwei Glasröhren mit 1 Vol. Stärke und 30—40 Vol. Wasser, schmolz sie zu und erhitzte sie 5 Tage lang im Wasserbade; am 6. Tage wurde eine der Röhren geöffnet, während die andere von Neuem in's Wasserbad versenkt wurde. Allerdings zeigte die erste Röhre neben Amylon Spuren von Dextrin, aber auch in der zweiten Röhre, die also um eine mehr als doppelt so grosse Zeit erhitzt worden, erhielt ich mit Jod keine stärkere Reaction auf Dextrin.

Endlich trocknete ich Amylon bei 150°*) so lange, bis kein Gewichtsverlust stattfand, und brachte etwas davon in ein Reagensglas (ich will es im Folgenden mit „Röhre a“ bezeichnen), das leicht mit einem Korkstöpsel verschlossen wurde; in derselben Weise wurde lufttrockne Stärke in ein zweites Reagensglas (das ich „Röhre b“ nennen will) gethan, und nun erhitzte ich beide Gläser zusammen

*) Bei 100° trocknet die Stärke sehr schwer und langsam aus, denn 5,708 lufttrockner Stärke zeigten nach zweitägigem Trocknen ein Gewicht von 4,708; wurde sie dann 1 Stunde lang bei 150° erhitzt, so sank das Gewicht auf 4,670. Bei 150° erhält man die Stärke in kurzer Zeit vollkommen trocken.

eine halbe Stunde lang in einem Oelbade bei 210° bis 214° C.

Der Inhalt beider Glasröhren war lichtbräunlich, jedoch Röhre *a* dunkler, als *b*. Während des Erhitzens sammelte sich am obern Ende der Röhre *b* viel Wasser an, während die Röhre *a* nur sehr schwachen Anflug zeigte. Der Inhalt der Röhre *a* löste sich in kochendem Wasser mit der grössten Leichtigkeit und reagirte fast nur auf Dextrin; der Inhalt der Röhre *b* dagegen löste sich schwieriger und zeigte neben Dextrin noch ziemliche Mengen von löslichem Amylon. Dieser Versuch erweist demnach auf das Bestimmteste das Entgegengesetzte meiner oben ausgesprochenen Ansicht, nämlich, dass bei der Umwandlung des Amylon in Dextrin durch Erhitzen die Gegenwart von Feuchtigkeit nicht nur nicht nothwendig, sondern sogar hinderlich sei.

Wie erwähnt, war der Inhalt der beiden Röhren bräunlich; es muss also bei der angewandten Temperatur, die erfahrungsmässig als diejenige feststeht, wobei eine Umwandlung des Amylon in Dextrin erfolgt, schon eine leichte Zersetzung eines Theils der Stärke stattgefunden haben. — Dieser Gedanke führte mich darauf, zu untersuchen, ob nicht auch eine Säure dabei entstände, und in der That färbte sich blaues Lakmuspapier sehr deutlich roth, als ich den Inhalt der Röhre *a* sowohl, als *b* mit etwas Wasser zu einer dicklichen Flüssigkeit zerrieb und das Lakmuspapier einige Minuten darin liegen liess.

Leiocom entsteht also auch durch Einwirkung von Säure auf Amylon, nur dass sich die Säure bei der hohen Temperatur aus dem Amylon selbst erzeugt.

II.

Neue Methode zur Scheidung des Hämatins vom Globulin.

Von

Dr. v. Wittich.

Nachfolgende äusserst einfache Methode zur Darstellung eines globulinfreien Hämatins gründet sich auf eine bereits von Berzelius*) gemachte Angabe, dass nämlich alle Salze mit alkalischer Basis im Stande sind, das mit Globulin verbundene Hämatin aus seiner Lösung auszuscheiden. Lehmann**) widerspricht dieser Behauptung und führt sie auf einen Irrthum Berzelius's zurück, der nicht (wie er glaubt) mit einer Lösung des Hämatoglobulins experimentirte, sondern mit durch Wasserzusatz auf endosmotischem Wege bedeutend aufgeblähten Blutkörperchen, die keineswegs ihren Farbstoff abgegeben hatten, und dann auf Zusatz eines Salzes wieder zusammenschrumpften und zu Boden fielen. So richtig dieser Einwurf und die damit verbundene Deutung der Erscheinung auf den ersten Blick scheint, so fällt er doch bei genauerer Betrachtung in sich zusammen. Das Hämatoglobulin ist augenscheinlich in flüssiger Form in den Blutkörperchen enthalten; entziehen nun concentrirte Salzlösungen den letzteren auf endosmotischem Wege einen Theil seiner Flüssigkeit, woher folgt dann nicht jenes gelöste Hämatoglobulin dem zum Salze tretenden Wasser, wenn es in allen Verhältnissen in jenen Lösungen löslich wäre? Schon hieraus liesse sich mit vieler Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Löslichkeit des Hämatoglobulins durch alkalische Salze eben so wenig, wie die aller übrigen Proteinkörper eine absolute ist, dass dasselbe vielmehr in sehr concentrirten Lösungen alkalischer Salze ungelöst bleibt, und

*) B. Lehrbuch der Chemie. 1840. Bd. IX, pag. 74.

**) L. Lehrbuch d. physiolog. Chemie. 2te Aufl. Bd. I, pag. 377

dadurch aus den Blutkörperchen herauszutreten gehindert wird.

Die Richtigkeit dieses Schlusses und somit jener Angabe B.'s beweist aber auch die directe Beobachtung. Man gewinnt eine vollkommen klare Lösung des Hämatoglobulins durch Behandlung defibrinirten Blutes mit Aether*). Die Art und Weise aber, wie letzterer den Blutkörperchen den Farbstoff entzieht, lässt sich bequem unter dem Mikroskope verfolgen. Bringt man einen Tropfen Blut mit einem Deckgläschen bedeckt unter das Mikroskop und behandelt ihn dann mit Aether, so sieht man: wie die am Rande des Präparates gelegenen Blutkörperchen, die unter dem Einflusse der Verdunstung bereits ein etwas geschrumpftes Ansehen gewonnen hatten, sich bei der Berührung mit Aether wieder glätten, dann aber immer kleiner werden, bis sie schliesslich fast spurlos verschwinden**). Setzt man mehr und mehr Aether zu, so vergehen in gleicher Weise fast alle Blutkörperchen des Präparates und nur an einzelnen Stellen findet man in dem jetzt intensiv rothgelb gefärbten, aber vollkommen klaren Serum zusammengeballte Haufen eines feinkörnigen farblosen Gerinnsels, die Reste der so ihres Inhalts beraubten Blutkörperchen und geringe Mengen des Serum-Eiweisses. An dem Blute solcher Thiere, dessen Zellen oval und deutlich kernhaltig sind, überzeugt man sich leicht: erstens dass dieselben nicht etwa bei Aetherzusatz bersten und so ihren Inhalt ausschütten, dann aber auch, dass ihre Hüllen nicht gelöst werden, und letzterer dadurch frei wird, wie dies von J. Weber***) behauptet wird; sondern dass sie anfangs einen Theil der ätherhaltigen Flüssigkeit endosmotisch aufnehmen und so sich glätten, dann aber durch einen umgekehrten Diffusionsstrom dem im Ueberschuss vorhandenen Aether ihren flüssigen Inhalt, also auch das gelöste

*) Ein ganz ähnliches Verfahren zur Darstellung einer Hämatoglobulinlösung giebt bereits Hünefeld an. (Dies. Journ. Bd. VIII, Jahrg. 1836, pag. 547.)

**) Aehnlich schildert auch Gerlach in seiner Gewebslehre das Verhalten der Blutkörperchen gegen Aether.

***) New-Yorker Medizin.-Monatsschrift 1852, April-Heft No. 4.

Hämatin abgeben. Zurück bleiben, wie man leicht sieht, die Kerne der Blutkörperchen, umgeben von der ziemlich eng anliegenden gerunzelten Hülle; und zwar erkennt man gar wohl, dass sie zum grössten Theil jene in dem gefärbten Serum schwimmenden farblosen Gerinnsel zusammensetzen. Im Grossen gewinnt man nun eine solche Lösung des Hämatoglobulins, wenn man Thier- oder Menschenblut mit Aether anhaltend schüttelt und allmählich so viel Aether neu zusetzt, als von dem Serum aufgenommen wird.

Das Blut wird hierdurch augenblicklich fast schwarzroth, und lässt man es wenige Minuten stehen, so scheidet sich sehr bald auf der Oberfläche ein farbloses Gerinnsel von der darunter stehenden dunkel-kirschrothen, aber vollkommen klaren und durchsichtigen Flüssigkeit. Letztere lässt sich von jenem leicht und klar abfiltriren, das dann mit salzfreiem Wasser mehrmals ausgewaschen farblos auf dem Filtrum zurückbleibt und nach seinem Verhalten gegen verschiedene Reagentien zu schliessen aus einem mit Fett gemengten Proteinkörper besteht. Der Vorgang unter dem Mikroskop, so wie der Umstand, dass überhaupt nur geringe Mengen des Serum-Albumins durch Aether coaguliren, rechtfertigt den Schluss, dass der Rückstand auf dem Filtrum als Blutkörperchenhüllen, Kerne und farblose Blutkörperchen anzusehen sind mit nur geringer Beimischung von Serum-Albumin.

Wird jene in angegebener Art gewonnene Hämatoglobulinlösung, die abfiltrirt keine Spur von Formbestandtheilen des Blutes mehr enthält, mit einer sehr concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali gemischt, so verliert die Lösung sehr bald ihre klare Durchsichtigkeit und es sammelt sich auf ihrer Oberfläche ein schmutzig-rothbraunes Gerinnsel. Setzt man mehr und mehr Kali zu, so wird die darunter stehende Flüssigkeit vollkommen farblos, und lässt sich so abfiltriren. Wäscht man den Rückstand auf dem Filtrum mit Wasser aus, so löst er sich wieder zu einer dunkelrothen, bei auffallendem Licht und gegen eine weisse Fläche gehalten etwas ins Olivengrüne spielenden Flüssigkeit. Es wird also das gelöst vorhan-

dene Hämatoglobulin durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali wohl ausgeschieden aus seiner Lösung, nicht aber unlöslich gemacht. Von einer Gestaltveränderung nicht vorhandener Formelemente können die vorliegenden Angaben selbstredend nicht abhängig gemacht werden, sie müssen daher auf jenes bereits von Berzelius erwähnte Verhalten des Hämatoglobulins zurückgeführt werden. Wir werden später sehen, dass dasselbe nicht nur dem Blutfarbstoff in seiner Verbindung mit dem Globulin, sondern auch ihm allein zukommt. Hier sei noch erwähnt, dass ferner auch das klar abfiltrirte Blutserum durch einen Ueberschuss eines Salzes mit alkalischer Basis nicht allein stark getrübt wird, wie dieses bereits Lehmann*) angeht, sondern dass nicht unbedeutende Mengen des Serumalbumins dadurch ausgeschieden werden und sich dann leicht abfiltriren lassen. Auch hier wird das Albumin nicht in seine unlösliche Form hiedurch übergeführt, sondern löst sich leicht auf Wasserzusatz. Diese Begrenztheit der Löslichkeit des Albumins ist für die Blutanalysen von der grössten Wichtigkeit. Lecanu**) scheidet bekanntlich die Blutkörperchen vom Blutserum durch Zusatz von schwefelsaurem Natron, das so lange erneuert wird, bis das Serum farblos abfließt. Es ist nach der vorstehenden Bemerkung gewiss, dass er auf dem Filtrum nicht zu übersehende Mengen Serumalbumins zurückbehält, seine Blutkörperchenanalyse daher eben so unsicher ist, wie die des abfließenden Serums, dem ein Theil seines Albumins fehlt.

Man kann nun zunächst ganz in der angegebenen Art verfahren, d. h. eine bestimmte Menge defibrinirten Blutes mit der erforderlichen Menge Aether schütteln, wodurch man ihm nicht allein bereits einen Theil seiner Fette, sondern auch einen Theil seiner Proteinstoffe entzieht. Die dann abfiltrirte Lösung wird hierauf so lange

*) A. a. O. Bd. II, pag. 208.

**) Die Methode ist alt, vergl. Lehmann Bd. II, pag. 207; neuerdings ist sie von Lecanu wieder in Anregung gebracht (*Compt. rend.* No. 6, 1853, 9. Août.)

mit neutralem kohlensauren Kali angerührt, bis das Gerinnsel auf vollkommen klarer Flüssigkeit schwimmt. Man kann aber auch gleich damit beginnen, dass man defibriertes Blut in angegebener Art mit kohlensaurem Kali behandelt. In beiden Fällen wird hierauf die Flüssigkeit abfiltrirt, und der Rückstand auf dem Filtrum bei einer Temperatur von nicht über 40° R. getrocknet. Derselbe erscheint dann als eine äusserst feste, spröde, graubraune Masse, die in einer Reibschale möglichst fein zertheilt, nochmals bei etwas erhöhter Temperatur getrocknet wird, um sie möglichst wasserfrei zu machen. Noch warm wird sie mit absolutem Alkohol angerührt, grössere Mengen Alkohol allmählich zugesetzt und die ganze Masse dann in ein gut verschliessbares Gefäss gebracht. Schüttelt man dieses Gemenge anhaltend, so färbt sich der Alkohol sehr bald leicht roth, und lässt man dasselbe mehrtägig stehen, indem man es ab und zu schüttelt, so wird die Farbe nicht nur immer intensiver und zuletzt dunkel-granatroth, sondern auch der Bodensatz immer farbloser und schliesslich schmutzig-grau. Man kann die Lösung durch mässige Erwärmung beschleunigen. Ich brachte zu dem Behuf das Gemenge in eine enghalsige Flasche, deren Oeffnung ich mit einer thierischen Membran verschloss, und die ich dann in ein bis 40° R. erwärmtes Luftbad setzte. Meistens war dann schon nach 24 — 48 Stunden das Hämatin vollkommen gelöst und der Bodensatz farblos. Das Globulin ist bei noch niedrigerer Temperatur in geringen Mengen in Alkohol löslich, man muss daher den bei 40° R. gewonnenen Auszug erst vollkommen abkühlen, bevor man ihn filtrirt, da sich das bei $+ 20^{\circ}$ R. gelöste Globulin dann wieder niederschlägt. Der Rückstand auf dem Filtrum wird so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis letzterer farblos abfließt. Wäscht man ersteren hierauf mit destillirtem Wasser aus, so findet sich in der abfliessenden Lösung ausser kohlensaurem Kali eine durch Salpetersäure gerinnende proteïnige Substanz. Hat man das Auswaschen so lange fortgesetzt, bis das Wasser frei von Salzen und organischer Substanz abfließt, so findet sich auf dem Filtrum noch ein nicht unbedeutender Rest, der in Kalilösung zu

einer in Wasser nur wenig löslichen Gallerte verwandelt wird, durch Essigsäure aber selbst nach anhaltendem Kochen nicht gelöst wird.

Vollkommen wasserfreier Alkohol ist leider nicht darstellbar, und selbst der stärkste Alkohol nimmt nothwendig während der doch wenigstens etliche Stunden dauernden Digestion etwas Wasser auf, es sind daher auch stets, wenn auch nur geringe Mengen des kohlensauren Salzes mit in den alkoholischen Lösungen; ja es ist, wie wir weiter sehen werden, mehr als wahrscheinlich, dass die Anwesenheit desselben die Löslichkeit des Hämatins in Alkohol bedingt. Neutralisirt man nämlich, was bei der geringen Menge des Salzes allerdings äusserst schwierig ist, die Lösung ganz genau mit Schwefelsäure, so fällt mit dem viel schwerer löslichen schwefelsauren Salze auch das Hämatin zu Boden. Schon ein geringer Ueberschuss der Säure giebt uns jene bekannte saure alkoholische Lösung, die jedoch gleichfalls, wenn man den Ueberschuss der Säure an Ammoniak bindet, und den etwaigen Ammoniak-Ueberschuss verdunsten lässt, das Hämatin ausscheidet.

Wasser zur alkoholischen Lösung zugesetzt, fällt das Hämatin nicht; eben so wenig Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt; wohl aber fallen die in Alkohol viel schwerer löslichen schwefelsauren und salpetersauren Kalisalze krystallinisch zu Boden; gleichzeitig verliert die Hämatinlösung ihre leicht olivengrüne Farbe und wird entschieden rothbraun.

Eine alkoholische Lösung von essigsauerm Bleioxyd schlägt das Hämatin vollständig als eine grauröthliche Masse nieder; die darüberstehende Flüssigkeit ist farblos. Der Niederschlag löst sich in Wasser nicht wieder auf. Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Hämatins gleiche Mengen Aether, so fällt dasselbe als eine schleimig-flockige, in Wasser und Alkohol wieder lösliche Substanz nieder; die darüber stehende fast vollkommen farblose Mischung enthält nur, wie man sich leicht nach ihrem Verdampfen überzeugen kann, eine geringe Menge eines

gelben Fettes gelöst. Man gewinnt ferner eine wässrige Lösung des Hämatins, indem man die alkoholische abdampft, dem trocknen Rückstand seine Fette mit Aether entzieht und ihn dann in Wasser löst. Die Lösung ist, je nach ihrem Concentrationsgrade, hell oder dunkelroth, ja wohl dunkel braunroth, immer aber spielt sie leicht ins Olivengrüne und ist vollkommen klar. Fällt man das kohlen-saure Kali, das noch mit in der Lösung ist, durch Weinsäure aus, so fällt auch das Hämatin zu Boden, ein Umstand, der es wahrscheinlich macht, dass auch die Löslichkeit desselben in Wasser von der Gegenwart eines in Wasser löslichen Salzes abhängig ist. Setzt man geringe Mengen einer anorganischen Säure zu, die möglichst genau eben nur das kohlen-saure Kali neutralisiren, so bleibt die Flüssigkeit noch gefärbt; setzt man jedoch grössere Mengen derselben zu (Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure), so fällt der Farbstoff in Form kleiner, schnell zu Boden sinkender rothbrauner Flocken nieder, und der so gewonnene Niederschlag löst sich nicht wieder in Wasser, wohl aber sehr leicht in Essigsäure und Schwefelsäure. Salpetersäure löst selbst in erhöhter Temperatur nur wenig, Salzsäure gar nichts.

Gekocht wird die Farbe der Lösung deutlich grün, bleibt aber klar; das Hämatin coagulirt nicht. Blei- und Kupfersalze schlagen dasselbe vollkommen nieder. Weder Kali, noch Natron oder Aetzammoniak verändern die Lösung, nur wird sie ein wenig dunkler braunroth. Wohl aber scheidet eine sehr concentrirte Lösung von kohlen-saurem Kali das Hämatin ganz in derselben Art aus, wie wir es oben bei seiner Verbindung mit dem Globulin sahen. Lässt man die wässrige Lösung eintrocknen, so erscheint das Hämatin in Form kleiner Körnchen, die isolirt oder zusammengeballt den Boden des Gefässes bedecken, nie sah ich es eine Krystallform annehmen. Trocknet man kleine Mengen auf dem Objectglase ein, so sieht man oft sehr schön gefärbte Krystalle, die sich in Wasser schnell lösen; mit concentrirter Essigsäure aber trocken behandelt Kohlensäure entwelchen lassen, während der mit in die Krystallisation hineingezogene Farbstoff wie eine leere

Hülse noch die Krystallform des Kalisalzes beibehält, nur etwas geschrumpftere Seiten und Ecken zeigt.

Aetherische Oele lösen nur äusserst geringe Mengen und färben sich schwach gelb; fette Oele dagegen scheinen gar nichts von dem Hämatin aufzunehmen. Leitet man Chlorgas durch die wässrige Lösung, so entfärbt sich das Hämatin vollkommen und fällt als ein weisses flockiges Gerinnsel zu Boden. Behandelt man das eingedampfte, trockne Hämatin mit concentrirten Säuren, so löst es sich unter Kohlensäure-Entwicklung in Essigsäure und Schwefelsäure; Salpetersäure färbt sich wohl leicht gelb, löst aber nicht alles; Salzsäure löst gar nichts. Verdünnt man die sauren Lösungen mit Wasser, so fällt das Hämatin nach einiger Zeit wieder vollständig zu Boden. Gelang es mir nicht, das Hämatin in Krystallform aus seiner Lösung zu gewinnen, so konnte ich auch nie jene von Teichmann neuerdings beschriebenen Häminkrystalle durch Behandlung des trocknen Hämatins mit Essigsäure darstellen, ein Umstand, der es wahrscheinlich macht, dass dieselben wenigstens nicht allein dem Hämatin ihren Ursprung verdanken.

Im Platintiegel erhitzt verkohlt das Hämatin ohne wie Eiweiss und andere Proteinkörper sich vorher aufzublähen, verbrennt mit brenzlichen, gelben Dämpfen und hinterlässt eine braun-gelbliche Asche.

III.

Ueber die Aequivalentbestimmung einiger flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Brom.

Von

Greville Williams.

(Chem. Gaz. Octbr. 1853. No. 263. p. 365.)

Während meiner Versuche über die flüchtigen Oele fand ich, dass bei Zusatz überschüssigen Terpenthinöls zu Brom bei Gegenwart von Wasser Geruch und Farbe des Haloids zerstört wurden und eine weisse, aromatische, ölige Flüssigkeit sich bildete. Da nach einer gewissen Zeit die

allergeringste Menge Terpenthinöl hinreichte, diese farblose Verbindung hervorzubringen, so gab dieses Verhalten eine einfache Methode ab, die Aequivalente flüssiger Kohlenwasserstoffe zu bestimmen.

Es wurden daher zunächst die wichtigeren Oele aus der Terebenreihe untersucht, zu welcher Classe von C_5H_4 sie gehörten. Bekanntlich leiteten Deville seine Versuche anfangs zu der Formel $C_{40}H_{32}$, dann zu $C_{30}H_{24}$ und später zu $C_{20}H_{16}$. Löwig nimmt $C_{10}H_8$ an, während andere Chemiker C_5H_4 als wahrscheinlichere Formel betrachten. Ich will nicht auf der Richtigkeit einer dieser Formeln bestehen, aber es stellt sich als sehr wahrscheinlich heraus, dass die vorher angeführte Verbindung aus einfachen Aequivalenten Brom und Terpenthinöl besteht.

Fügt man Brom oder Jod zu sauerstofffreiem flüchtigen Oel, so werden durch die sehr heftige Einwirkung leicht die Produkte herausgeschleudert und die Gefässe zertrümmert; fügt man aber vorher Wasser hinzu, so mässigt sich die Einwirkung. Unter diesen Umständen entwickelt sich kein Wasserstoff, sondern es bildet sich die entsprechende Wasserstoffsäure.

51 Grns. Terpenthinöl wurden in einer verstopften Flasche mit ungefähr 20 Vol. Wasser vermischt und dazu Brom aus einem gewogenen Gefäss allmählich zugesetzt. Als bei dem heftigen Schütteln nach jedem erneuten Zusatz zuletzt das Oel anfing, einen röthlichen Stich zu bekommen und zu behalten, waren 117 Grns. Brom verbraucht. Besser ist es, umgekehrt zu verfahren, und zu einer gewogenen Menge Brom das Terpenthinöl aus einem Alkalimeter zuzusetzen. In einem Versuche nach dieser Methode sättigten 60,8 Brom 26,5 Terpenthinöl. Berechnet man aus beiden das Aequivalent, das des Broms = 80 gesetzt, so erhält man aus dem ersten Versuch $117 : 51 = 80 : 34,8$, aus dem zweiten $60,8 : 26,5 = 80 : 34,8$. Es entspricht also 34. C_5H_4 .

Demnächst wurde derselbe Versuch mit einigen andern Oelen derselben Classe gemacht. Beim Citronenöl trat eine bedeutende Wärmeentwicklung und starke Reaction ein. Die Resultate der Versuche sind:

a.	65,6 Grns. Brom	sättigten	28,9	Terpenthinöl.
b.	30,65	"	"	12,45 Citronenöl (bei 178° C. rectificirt.)
c.	51,00	"	"	21,00 " (nicht rectific.)
d.	60,80	"	"	24,00 " " "
e.	34,10	"	"	14,85 Wachholderöl (b. 171° C. rectificirt.)
f.	44,50	"	"	20,20 " (nicht rectificirt.)
g.	32,55	"	"	15,40 Sadebaumöl (b. 204° C. rectificirt.)
h.	51,50	"	"	27,70 " (nicht rectificirt.)
i.	36,80	"	"	16,90 Lavendelöl (bei 185° C. rectificirt.)
k.	30,50	"	"	12,3 Kautschin.

Berechnet man diese Zahlen auf die procentige Zusammensetzung der Verbindungen, so ergibt sich folgendes:

	Aequiv.	Br.	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	k.
Br	1=80	70,8	70,1	70,2	71,45	72,14	70,3	69,5	68,6	65,71	69,2	71,94
C ₅ H ₃	1=33	29,2	29,9	29,8	28,55	27,86	29,7	30,5	31,4	34,29	30,8	28,06

und die beiden ersten Versuche mit dem Terpenthinöl entsprechen 70,3 p. C. Brom und 29,7 p. C. C₅H₃.

Ein sehr gereinigter Kohlenwasserstoff aus destillirtem bituminösen Schiefer, dessen Siedepunkt ziemlich constant bei 149° C. war, gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 84,0 p. C. Kohlenstoff und 14,17, p. C. Wasserstoff; derselbe bildete mit Brom eine Verbindung, die aus:

		Berechnet.
C	51,32	52,4
H	8,65	8,7
Br	38,99	38,9

nach der Formel C₁₂H₁₈Br

bestand. Lavendelöl, dem man bisher die Formel C₁₂H₁₈ zueilte, scheint also gleich mit dem Terpenthinöl zusammengesetzt.

Die durch lange Berührung mit der Luft oxydirten Oele erfordern weniger Brom zur Bildung der farblosen Verbindung.

Die obigen synthetischen Resultate sind unter der Voraussetzung berechnet, dass aus dem Oel 1 Aeq. Wasserstoff bei der Verbindung ausgetreten und dass zufolge

der Substitutionsgesetze an seine Stelle 1 Aeq. Brom eingetreten ist, während der ausgetretene Wasserstoff mit dem Haloid die Wasserstoffsäure gebildet hat. Aber obwohl die über der Bromverbindung stehende Flüssigkeit stets sauer war, so wechselte doch der Gehalt an Säure und sättigte z. B. in den beiden ersten Versuchen 11,6 und 13,4 Grns. kohlen-saures Natron. Da sich jedoch bei der Einwirkung des Broms kein Wasserstoff entwickelt, so muss die Zersetzung nach $C_5H_4 + 2Br \rightleftharpoons C_5H_3Br$ und HBr stattfinden; aber wir haben gesehen, dass nur 1 Aeq. Brom zur Sättigung erforderlich ist, es scheint daher das Haloid unter den angeführten Umständen mit dem Terpen-thinöl ohne Zersetzung sich zu verbinden. Nichts desto weniger konnte von der letzten Annahme aus die Zusam-mensetzung nicht berechnet werden, da diese Frage nur durch genaue Untersuchung der Zersetzungsprodukte ent-schieden werden kann. Denn es ist keineswegs leicht, die analytischen Resultate bei der Differenz von nur 1 Aeq. Wasserstoff so genau zu erhalten. Die Zersetzung der Bromverbindung des Terpen-thinöls durch Zink wird hof-fentlich diese Zweifel aufklären.

Die in der obigen Tabelle aufgestellten Zahlen zeigen jedenfalls grosse Annäherung an die Formel C_5H_3Br und in Versuchen mit andern Oelen wurden ebenfalls Resultate erhalten, welche zeigten, dass entweder C_5H_3 oder C_5H_4 die wahre Constitution jener Oele ist, nicht ein Multiplum dieser Formel.

IV.

Ueber das spec. Gewicht einiger Holzkohlen.

Von

G. Werther.

Man kann bei der Holzkohle eben so wie bei andern zusammenhängenden porösen Körpern offenbar ein zwei-faches spec. Gewicht unterscheiden, dasjenige, welches das Volum der Substanz einschliesslich der in den Poren ent-haltenen Luft angiebt — wir wollen es das *relative spec. Gewicht* nennen — und das, welches das Volum ohne jene

Luft in den Poren ausdrückt — dies mag das *absolute spec.* Gewicht heissen.

Das erstere von beiden ist von vielen Experimentatoren ermittelt worden, namentlich für die bei technischen Operationen, zum Heizen u. s. w., vorzugsweise angewendeten Holzkohlenarten, und es ist auch, um den praktischen Werth einer Kohle festzustellen, augenscheinlich das einzige Kriterium von Werth. Aber wenn man einen Blick auf die Zahlen wirft, so findet man wenig Uebereinstimmung und dieses wird Niemand befremden, wenn er die Schwierigkeit erwägt, welche sowohl die gleichmässige Darstellung vermittelt der verschiedenen Verkohlungsverfahren, als auch die Herstellung der verschiedenen Kohlen in vergleichsfähigem Trockenheitszustande u. dgl. mit sich führt. Die Angaben, denen man jetzt das meiste Vertrauen zu schenken pflegt, sind die von Hassenfratz, welche auch in die meisten wissenschaftlichen und technischen Lehrbücher übergegangen. Darnach ist das spec. Gewicht der

Birkenkohle	0,203
Eschenkohle	0,200
Elsbeerkohle	0,196
Rothbuchenk.	0,187
Weissbuchenk.	0,183
Ulmenk.	0,180
Rothtannen.	0,176
Ahornk.	0,164
Eichenk.	0,155
Birnbaumk.	0,152
Erlenk.	0,135
Linden.	0,106

Nach Rumford's allgemein verbreiteter Behauptung ist das spec. Gewicht der Holzkohle von dem spec. Gew. des Holzes, woraus sie bereitet ist, abhängig. Wenn man aber die Zahlen in der obigen Tabelle ansieht, so kann entweder Rumford's Ansicht nicht völlig richtig sein, oder die Zahlen verdienen nicht das Vertrauen, welches man ihnen schenkt, denn dort sind Kohlen von entschieden weichen Hölzern specifisch schwerer, als Kohlen von entschieden harten Hölzern. Und doch hat mit Rücksicht auf

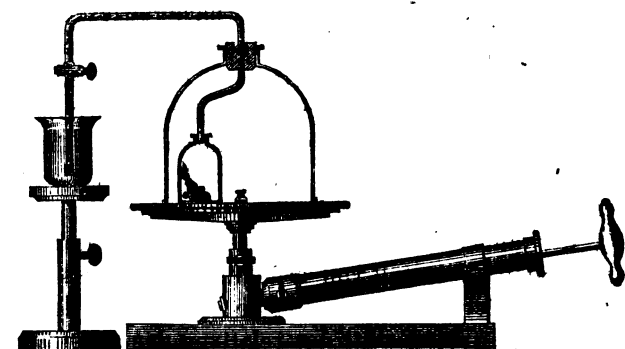
die Structur der Holzfasern, durch welche die Härte oder Weiche eines Holzes ja bedingt ist, Rumford's Ansicht so viel Wahrscheinliches, dass man nur dann von ihr abzugehen geneigt sein möchte, wenn nachgewiesen würde, dass entweder die neben dem vegetabilischen Faserstoff im Holz vorhandenen übrigen Bestandtheile organischer Natur von Einfluss sind und eine Kohle von wesentlich anderen Eigenschaften, als der Faserstoff, liefern, oder dass in manchen Hölzern eine *ungewöhnliche* Anhäufung oder Verringerung der Aschenbestandtheile stattgefunden habe. Ersteres kann zufolge der Analysen, die wir von den verschiedenen Holzarten besitzen, nicht der Fall sein und Letzteres ist bisher auch noch nicht nachgewiesen worden. Es mögen daher die oben erwähnten auffallenden Abweichungen eine Ungenauigkeit der Zahlenwerthe sein, welche in den ebenfalls oben berührten Schwierigkeiten bei Bestimmung des spec. Gewichts ihren Grund hat.

Wäre das Vorhandensein der gewöhnlich vorkommenden festen feuerbeständigen Bestandtheile oder die Anwesenheit der andern organischen Bestandtheile neben dem vegetabilischen Faserstoff von erheblichem Einfluss auf das spec. Gewicht der Kohle, so müsste sich dieser deutlicher kund thun, wenn man statt des relativen das absolute spec. Gewicht der Kohle nimmt. Denn da das spec. Gew. der Cellulose, aus welchem Holz sie auch entlehnt sein mag, dasselbe ist, so ist zu erwarten, dass auch das absolute spec. Gew. der aus der Cellulose dargestellten Kohle dasselbe ist, vorausgesetzt, dass man bei der Verkohlung durch das dabei eingeschlagene Verfahren sich eines nahezu gleichmässigen Produkts versichert. Man muss natürlich dann die gewonnene Kohle in Rücksicht auf ihre Elementarzusammensetzung und Aschenbestandtheile untersuchen.

Um nun für diesen Zweck unter einander vergleichbare Substanz zu erhalten, ist es nöthig, 1) dass die zu untersuchenden Holzstücken bei derselben Temperatur oder wenigstens bis zu demselben empirischen Zeichen für jede dieselben Vorschriften befolgende Verkohlungsmethode verkohlt seien, 2) dass sie nahezu von gleicher Dicke und gleichem Alter gewählt seien, 3) dass sie in den Gefässen,

worin die Verkohlung geschah, denselben Ort (entweder die Mitte, oder den Rand) einnahmen, 4) dass sie vor der Verkohlung denselben Grad der Trockenheit besaßen, 5) dass die Verkohlung bei allen auf dieselbe Weise langsam und bei allmählich sich steigender Hitze vor sich ging. Da alle diese Anforderungen bei einer Reihe von Holzarten erfüllt waren, so versuchte ich das absol. spec. Gewicht der daraus erhaltenen Kohlen zu ermitteln und theile die gewonnenen Resultate im Nachstehenden mit.

Zuvörderst will ich die Methode beschreiben, die ich anwendete und welche durch nebenstehende Zeichnung erläutert ist.



In den Tubulus der Glocke der Luftpumpe wurde ein Kork befestigt, welcher, mit Collodiumlösung überzogen, gut luftdicht schloss. Durch den Kork ging das zwei Mal rechtwinklig gebogene, mit einem Glashahn versehene Glasrohr, welches aussen durch die Flüssigkeit, in welcher das spec. Gewicht der Kohlen genommen werden sollte (Wasser oder Alkohol), abgesperrt war. Wenn das leere 1000 C. C.-Fläschchen mit der Kohle unter die Glocke gestellt war, wurde bei offenem Hahn langsam angesogen, bis die Sperrflüssigkeit ein wenig oberhalb des Hahnes stand, dann dieser abgesperrt und nun die Glocke, unter welcher überdies ein Manometer stand, bis auf ungefähr 4—5 Linien ausgelert. Dann wurde der Hahn sehr vorsichtig geöffnet, das Fläschchen ungefähr zur Hälfte gefüllt und dann wieder die Luft ausgepumpt. So wurde fortgefahren, bis nach

wiederholtem Auspumpen kein Luftbläschen sich mehr entwickelte. Die Kohlen wurden alle bei 150° C. in einem Glasgefäß mit weitem Hals getrocknet, durch dessen doppelt durchbohrten Kork ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis auf den Boden reichte, welches am untern Ende mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung stand, während ein anderes rechtwinklig gebogenes Rohr durch jenen Kork nur eben in das Glas hineinragte und mit seinem andern Ende an einem Aspirator befestigt war. Dieses Glasrohr, in welchem die Kohlen getrocknet waren, wurde nach beendetem Trocknen und Erkalten im trocknen Luftstrom mit einem Kork fest verschlossen und gewogen und das Gewicht der Kohle nach Entfernung der letztern durch Gewichts-differenz bestimmt. Die Kohle wurde immer in groben Stücken genommen und in der Regel nicht mehr, als zu einem Versuch dienen sollte, damit beim Oeffnen des Glases keine Kohle wieder mit zurückgewogen würde, welche dann Gase aus der Luft aufgenommen hätte. (Directe Versuche belehrten mich, dass die Gewichtsvermehrung frisch ausgeglühter Kohle in wenigen Minuten bis zu 5 p. C., in manchen Fällen sogar bis zu 12 p. C. betrug.)

Obigen Apparat stellte ich zusammen, als ich viele Versuche unter der Luftpumpe angestellt hatte, in denen aus den groben Kohlenstücken, wenn sie mit der Flüssigkeit, welche $\frac{3}{4}$ des Glases ausfüllte, 24 bis 36 Stunden in Berührung waren, nach zeh- bis zwölfmaligem Auspumpen die Luft immer noch nicht entfernt war. Dreimaliges Auspumpen genügt in dem oben gezeichneten Apparat in der Regel und in 2—3 Stunden ist die Bestimmung des spec. Gewichts beendet. Anfangs versuchte ich die Bestimmung mittelst Wasser, erhielt aber weniger gut übereinstimmende Resultate bei Proben desselben Stückes, die neben einander lagen, als mit Alkohol von 98 p. C. Ausserdem reagierte das Wasser, was mit den Kohlen in Berührung war, immer stark alkalisch und nahm mehr oder weniger viel Salze auf, während der Alkohol nach vollendetem Versuch beim Verdunsten keinen oder einen kaum bemerkbaren Rückstand hinterliess. Ich versuchte es auch ausserdem mit Terpenthinöl und Chloroform, um die etwaige Auflösung

von Salzen zu verhüten, habe aber keine wesentlichen Vorzüge an jenen Substanzen vor dem Alkohol wahrgenommen, blieb daher bei letzterem. Das spec. Gewicht in Alkohol ermittelt, ist auf das des Wassers von $+15^{\circ}$ C. umgerechnet.

Die Analysen, um die quantitativen Mengen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu ermitteln, sind auf die bekannte Weise in dem Mitscherlich'schen Apparat in einem Sauerstoffstrom angestellt. Es ist zweckmässig, die zu verbrennende Kohle nicht fein zu pulverisiren, sondern in gröblichen Stücken anzuwenden, sonst setzt sich bei Ueberleiten des Sauerstoffs, wenn auch nur ungefähr $\frac{1}{8}$ der Längenschicht zur Rothgluth erhitzt ist, die ganze Masse in Brand und es entweicht unabsorbirte Kohlensäure oder es wird gar die Kalilösung herausgeschleudert.

Die Ermittlung der Asche geschah theils durch Verbrennen der Kohle im Platintiegel, gemengt mit Platinschwamm, theils in einem Rohr im Sauerstoffgas. Zur Bestimmung des Achengehalts wurden gewöhnlich zwei, bisweilen drei Versuche angestellt. Ohne die Zahlen für die einzelnen Wägungen anzuführen, folgen hier die Resultate der Analysen in 100 Th. Die Kohlen waren bei 120 bis 130° C. getrocknet.

1. *Weinrebenkohle*, in dünnen Stäbchen von $\frac{1}{4}$ Zoll Rh. Durchmesser, von braunschwarzer Farbe, klingend.

C 87,6

H 3,05

Asche 4,12 (Mittel aus zwei Versuchen.)

Absol. spec. Gewicht 1,45.

2. *Faulbaumkohle*,*) dünne Stäbchen von $\frac{3}{8}$ Zoll Durchmesser, schwarzbraun, klingend.

C 90,93

H 3,03

Asche 1,56 (Mittel aus drei Versuchen.)

Spec. Gew. 1,53.

*) *Prunus Padus*.

3. *Weidenkohle*, braunschwarz, klingend, in Stäbchen von $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser.

C 89,87

H 2,94

Asche 1,66 (Mittel aus drei Versuchen).

Spec. Gew. 1,55.

4. *Pappelkohle*, in Stäben von $\frac{3}{8}$ Zoll Durchmesser, braunschwarz und klingend.

C 87,48

H 2,92

Asche 2,06 (Mittel aus zwei Versuchen).

Spec. Gew. 1,45.

5. *Lindenkohle*, in Stäben von $\frac{2}{8}$ Zoll Durchmesser, braunschwarz und klingend.

C 87,3

H 2,65

Asche 3,5 (Mittel aus zwei Versuchen).

Spec. Gew. 1,46.

6. *Erlenkohle*,*) in Stäben von $\frac{2}{8}$ Zoll Durchmesser, braunschwarz, klingend.

C 90,96

H 2,6

Asche 1,62

Spec. Gew. 1,49.

7. *Eichenkohle*, in Stäben von $\frac{3}{8}$ Zoll Durchmesser, schwarz, klingend.

C 88,2

H 2,8

Asche 1,6

Spec. Gew. ,53.

Obwohl aus den Zahlen der angeführten Versuche sich ergibt, dass die absol. spec. Gewichte verschiedener, auf dieselbe Weise dargestellter Kohlen nicht beträchtlich von einander abweichen, dass also die aus dem wesentlichen Bestandtheil des Holzes, der Cellulose, entstandene Kohle

*) *Alnus glutinosa*.

wahrscheinlich der Hauptfactor in jenen Gewichten ist, so fehlen doch noch manche Thatsachen, um über die oben angeregte Frage Aufschluss zu ertheilen. Es müsste zuerst das spec. Gewicht der Aschen eliminirt werden. Dazu ist es erforderlich, die genaue quantitative Zusammensetzung jener Aschen zu kennen und nicht minder das spec. Gew. jedes der einzelnen Salze, welche die Asche ausmachen. Letzteres ist von vielen der Verbindungen, die in der Asche vorkommen, noch unbekannt, und bei ersterer würden häufig noch Zweifel übrig bleiben, wie manche Bestandtheile mit einander verbunden zu betrachten sind. Es fehlt ferner jeder Hältpunkt für eine Annahme, wie man sich Wasserstoff und Sauerstoff (den Stickstoff vernachlässigt) gebunden denken soll, und doch sind sie gewiss nicht zu vernachlässigen bei einem Gesamtbetrag von durchschnittlich 8 bis 9 p. C. des Gewichts der Kohle.

Stellen wir das spec. Gew. und die procentige Zusammensetzung der verschiedenen Kohlen zusammen, so ergibt sich folgende Tabelle, in welcher *a* die gefundenen, *b* die nach Abzug der Asche berechnete Zusammensetzung an Kohlen- und Wasserstoff enthält.

	Weiseben- kohle.		Faulbaum- kohle.		Weiden- kohle.		Pappel- kohle.		Linden- kohle.		Erlen- kohle.		Eichen- kohle.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.
C	87,6	91,86	90,93	92,37	89,87	91,4	87,48	88,2	87,3	90,5	90,96	92,5	88,2	89,6
H	3,05	3,18	3,03	3,08	2,94	3,0	2,92	3,0	2,65	2,7	2,6	2,64	2,8	2,84
Asche	4,12	—	1,56	—	1,66	—	2,06	—	3,5	—	1,62	—	1,6	—
Spec. Gew.	—	1,45	—	1,53	—	1,55	—	1,45	—	1,46	—	1,49	—	1,53

Dass man aus dem absol. spec. Gewicht nicht auf die Abstammung einer Kohle aus einem weichen oder harten Holze schliessen könne, zeigen die Faulbaum- und Eichenkohle. Beide haben dasselbe spec. Gew., nahezu gleichen Aschengehalt und wenig abweichende Zusammensetzung. Dagegen weicht die Erlenkohle, welche mit Faulbaumkohle fast genau dieselbe Zusammensetzung und gleichen Aschengehalt hat, im spec. Gewicht von letzterer nicht unbedeutend ab. Die Weinrebenkohle hat, bei fast gleicher Zusammensetzung aber doppelt so grossem Aschengehalt, dasselbe spec. Gew. wie die Pappelkohle. Es erklärt also auch der grössere oder geringere Aschengehalt noch nicht Uebereinstimmung oder Abweichung im spec. Gew. der Kohlen.

Wenn demnach auch für die aufgeworfene Frage durch die vorstehenden Versuche noch nicht die Lösung gefunden ist, so habe ich doch dieselben mitgetheilt, weil es meines Wissens die ersten Versuche sind zur Ermittlung des absoluten spec. Gew. einiger Holzkohlen. Es theilt zwar Violette (s. d. Journ. LIX, 333) mit, dass die Dichte der Kohlen je nach der Temperatur bei ihrer Darstellung zwischen 1,402 und 2,002 schwanke. Aber die näheren Angaben über Methode der Bestimmung des spec. Gew. u. s. w. fehlen noch.

V.

Ueber die Analyse des Gusseisens.

Von

Campb. Morfitt und **James Booth.**

(Chem. Gaz. Oct. 1853. No. 263. p. 368.)

Den Einfluss fremder Beimengungen auf das Gusseisen kennt man bis jetzt nur wenig und die Verf. haben es sich zur Aufgabe gestellt, die Anwesenheit aller möglicher fremden Metalle im Gusseisen aufzusuchen, wenn sie auch

in noch so geringer Menge sich vorfinden sollten. Die Methode der Analyse war folgende:

Zunächst die Wahl und Form der zu untersuchenden Stücke anlangend, ziehen die Verf. vor, ganze Stücken von $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ Zoll Durchmesser von aus der Mündung gegossener Kanonen ausgebohrten Cylindern abzumeisseln und sie in diesem Zustande anzuwenden; sie halten die Pulverisirung deshalb für fehlerhaft, weil die mechanischen Einmengungen, wie Graphit und Schlacke, beim Pulverisiren so feine Theilchen bilden, dass von diesen sich etwas verstäubt, und weil die metallischen Körnchen sich nie in den Zustand der Feinheit bringen lassen, wie die Silicium- und Kohlenstoff-Verbindungen, und daher eine gleichmässige Mischung unmöglich ist.

Bestimmung des Kohlenstoffs. Nachdem die Verf. die bekannten Methoden von Berzelius, Berthier und andern Chemikern theils zu langwierig, theils unzuverlässig gefunden hatten, wendeten sie folgende mit glücklicherem Erfolge zur Bestimmung des Kohlenstoffs an: 1 Grm. des abgemeisselten Metallstücks und 5 Grm. Jod wurden in einem Becherglase mit etwas Wasser übergossen und in der Kälte sich selbst überlassen. Nach fünf bis sechs Stunden ist die Einwirkung beendet, wenn nur wenig Wasser angewendet wird. Die Lösung ist dunkelbraun und enthält flockige Materien, falls die Zersetzung des Eisens vollständig war, sonst findet man auch schwere Theile auf dem Boden, die durch Zusatz von etwas mehr Jod angegriffen werden. Ist die Zersetzung ganz vor sich gegangen, so wird schnell filtrirt, denn zu lange Einwirkung des Jods und zu grosse Verdünnung der Flüssigkeit bewirken Oxydation des Kohlenstoffs. Die Einwirkung muss ferner sehr gemässigt werden, sonst entweicht eine Substanz mit dem Geruch nach Chlorschwefel, und ungebührliche Wärme ist im Stande, einen Theil des Kohlenstoffs in lösliche Substanz zu verwandeln. Dies findet namentlich statt, wenn das Metall sehr fein vertheilt ist, und wahrscheinlich wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff Eisen und Kohle oxydirt. Die unlöslichen Stoffe werden auf ein gewogenes Filter gebracht, mit heissem Wasser, dann mit Chlorwas-

serstoffsäure und zuletzt mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich im luftleeren Raume getrocknet. Die gewogene Menge wird hierauf im Platintiegel sehr stark geglüht, bis keine schwarzen Punkte mehr unter dem weissen Rückstande sind, und der Gewichtsverlust beim neuen Wägen ergibt die ganze Menge des Kohlenstoffs, während der Rückstand Schlacke und Kieselerde oder Thonerde ist. Die Auflösung der Jodmetalle wird nicht weiter untersucht, weil der zu entfernende Ueberschuss an Jod die Bestimmung der Phosphorsäure zu unsicher macht.

Karsten's Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs, der als Graphit im Eisen vorhanden ist, fanden die Verf. nicht anwendbar, weil die Salpetersäure stets etwas auf den Graphit einwirkt, und wendet man gar rauchende Salpetersäure an, so bleibt Eisen, welches durch die sich bildende Kette (Kohle—Eisen) passiv geworden ist, ungelöst. Dagegen erfüllte die von Bromeis vorgeschlagene Methode, mit wenigen Modificationen angewendet, völlig ihren Zweck. 1 Grm. Metallstücke wurde bei mässiger Wärme mit Chlorwasserstoffsäure von 1,1 spec. Gewicht digerirt, das Unlösliche abfiltrirt und mit Kalilauge von 1,29 spec. Gew. zur Entfernung von Humus u. s. w. und schliesslich mit Salzsäure und heissem Wasser gewaschen. Nach dem Glühen wird das Gewicht des Rückstandes bestimmt und aus dem Verlust ergibt sich die Menge des Graphits. Bei der Anwendung der Salzsäure ist wohl zu beachten, dass sie nicht zu concentrirt sei, sonst wandelt sie nicht bloss die gebundene Kohle in Kohlenwasserstoffe und lösliche Humussubstanzen um, sondern sie wirkt auch auf Kohlenstoff. Wenigstens erschliessen dieses die Verf. aus einer Reihe von Versuchen mit starker und schwacher Salzsäure, in denen sehr abweichende Resultate erhalten wurden. (Kann man aber bei so geringen Mengen angewandter Substanz und bei einem Stoff wie Gusseisen eine völlige Gleichmässigkeit in der Zusammensetzung erwarten? Anm. d. Red.) Wenn aber die Säure zu verdünnt und die Temperatur zu niedrig ist, so geht etwas des gebundenen Kohlenstoffs nicht fort als Gas, sondern bleibt beim Graphit zurück in Gestalt eines feinen Pulvers.

Die Menge des gebundenen Kohlenstoffs ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Totalbestandes und des Graphits.

Silicium und Schlacke. Um Silicium und Schlacke zu bestimmen, kann weder der Rückstand von der Behandlung des Eisens mit Jod, noch der von der Behandlung mit Salzsäure dienen. Ersterer enthält phosphorsaure Thonerde und wahrscheinlich auch Kalkerde und Magnesia, und fällt daher stets reichlicher aus als letzterer. Dieser enthält weniger Kieselsäure, weil davon in Salzsäure gelöst bleibt und durch Abdampfen nicht unlöslich gemacht werden darf, ohne die Umänderung eines Theils Kohlenstoff in Humus und eine partielle Zersetzung von Schlacke fürchten zu müssen. Es ist daher am zweckmässigsten, eine neue Probe in Salzsäure von 1,06 spec. Gew. aufzulösen und bei dieser Gelegenheit in einem geeigneten Apparat zugleich auf etwaige Anwesenheit von Arsenwasserstoff das Gas zu prüfen. Die Lösung wird dann zur Trockne gedampft, der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure wieder digerirt und nach dem Auswaschen mit Säure und Wasser geglüht, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Dann kocht man denselben ein Paar Minuten mit Kalilösung von 1,1 spec. Gew., wodurch Kieselsäure sich löst und Schlacke zurückbleibt. Stärkere Kalilauge zersetzt die Schlacke, Sodalösung lässt beim Erkalten leicht kieselsaures Natron ausscheiden.

(Fortsetzung folgt.)

VI.

Neue Trennungsmethode des Kobalts vom Nickel.

Von

Otto Köttig.

Die von Ed. Saint-Evre in dies. Journ. Bd. LIV, pag. 84 und ausführlicher Bd. LVIII, pag. 185 beschriebene gelbe Kobaltverbindung $(2(N_2O_8, CO, KO)HO$ nach St.-Evre) veranlasste mich, die Darstellung eines analogen Nickel-Doppelsalzes zu versuchen, was mir jedoch nach der von

Journ. f. prakt. Chemie. LXI. 1.

St.-E. für die Erzeugung der Kobaltverbindung angegebenen Verfahrungsweise nicht gelang.

Ich habe das abweichende Verhalten des Nickels benutzt, um eine Trennungsmethode des Kobalts vom Nickel darauf zu gründen und bei den hierüber angestellten Versuchen folgendes Verfahren eingeschlagen.

Nachdem ich die zu untersuchende Substanz von allen Nebenbestandtheilen befreit hatte, so dass nur noch Kobalt und Nickel in Lösung waren, fällte ich mit Aetzkali das Oxydgemenge aus und sammelte es auf einem Filtrum, löste dann den noch feuchten Niederschlag in Salpetersäure auf und entfernte den grössten Theil der überschüssig zugesetzten Säure durch Verdampfung.

Die concentrirte Lösung der salpetersauren Oxyde ward nun in eine ebenfalls concentrirte, salpetrigsaures Natron enthaltende, Mutterlösung (durch längeres Schmelzen von Natronsalpeter, Auflösen der erkalteten Masse in wenig heissem Wasser und Entfernung des unzersetzten Salpeters durch Krystallisation erhalten) gegossen und damit innig gemengt.

Es ist unbedingt nothwendig, von der möglichst concentrirten Mutterlösung eine grosse Quantität anzuwenden.

Hat man es mit einer sehr kobaltreichen und nickelarmen Substanz zu thun, so entsteht hierbei gewöhnlich eine braune, zuweilen trübe Flüssigkeit, ist die Substanz hingegen sehr reich an Nickel, so bleibt die Lösung grün und oft fällt dann schon die Kobaltverbindung heraus.

Zu dem jetzt in der Regel sauer reagirenden Gemisch wird nun Aetzkalllösung bis zum Eintreten der alkalischen Reaction hinzugefügt und nun wiederum zu dem entstandenen Magma so lange Salpetersäure zugesetzt, bis Lakmuspapier stark geröthet wird. Unter Ausstossen untersalpetersaurer Dämpfe entsteht das gelbe Kobaltsalz und Nickel bleibt in Lösung.

Man lässt die Flüssigkeit sich vollständig klären und filtrirt nicht eher, bis jede Gasentwicklung aufgehört hat, was oft längere Zeit erfordert.

Nach erfolgter Filtration wäscht man den gelben Niederschlag mit Weingeist, der mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, aus, trocknet und wiegt denselben.

Da bis jetzt noch nicht mit vollständiger Sicherheit ermittelt ist, ob die gelbe Kobaltverbindung immer eine ganz gleiche Menge Kobalt enthält und da namentlich bei meinen Versuchen durch Anwendung einer mir zufällig zu Gebote stehenden, salpetrigsaures *Natron* enthaltenden Mutterlösung, die Verbindung theils *Natron*, theils, durch spätere Anwendung von Aetzkali, Kali aufgenommen haben konnte, musste ich von der Berechnung des Kobaltgehaltes ganz absehen und habe mich vor der Hand bloß darauf beschränkt, die Kobaltverbindung auf einen Nickelgehalt zu prüfen.

Anzustellende Untersuchungen müssen erst darthun, ob die gelbe, nur Kali oder nur *Natron* enthaltende Kobaltverbindung auf dem hier eingeschlagenen Wege erzeugt, immer von gleicher Zusammensetzung ist. Ehe man hierüber bestimmte Resultate erlangt hat, wird man genöthigt sein, durch Auflösen derselben in Säuren, Fällungen mit Aetzkali etc. den Kobaltgehalt zu ermitteln.

Die Nickelsolution wird verdampft, um den Alkohol zu entfernen, das Salz dann mit Salzsäure übergossen und in Wasser vollständig gelöst. Hierauf mittelst Aetzkali das Nickeloxydul präcipitirt.

Nach der vorstehend beschriebenen Methode habe ich bis jetzt zwei Untersuchungen ausgeführt.

Zuerst unterwarf ich ein nur wenige Procente Kobalt enthaltendes Nickelmetall dieser Prüfung und konnte in der hierbei abgeschiedenen gelben Kobaltverbindung durch *Plattner's* höchst genaue Nickelprobe keine Spur Nickel und im erhaltenen Nickelniederschlag eben so wenig eine Spur Kobalt nachweisen.

Zweitens untersuchte ich ein nur einige Procente Nickeloxydul enthaltendes Kobaltoxydul, und auch hier fand ich die abgeschiedene Kobaltverbindung ganz nickelfrei und im gewonnenen Nickeloxydul nur eine Spur Kobalt.

Es dürfte demnach anzurathen sein, bei der Untersuchung sehr kobaltreicher und zugleich sehr nickelarmer

Substanzen das erhaltene Nickeloxydul nochmals der Trennungsoperation zu unterwerfen.

Um die Zuverlässigkeit meines Trennungsverfahrens noch weiter zu prüfen, habe ich mehrere neue Untersuchungen begonnen. Nach Beendigung derselben werde ich sowohl die erlangten Resultate, wie auch die von mir vorgenommenen Abänderungen in der Ausführung der Methode in diesem Journal zur allgemeinen Kenntniss bringen.

VII.

Analyse der Schmelzprodukte von Kaafjord's Kupferwerk.

Von

A. Stromeyer.

(*Nyt Magaz. for Naturvidenskaberne VII, p. 70.*)

Durch Herrn Thomas Güte erhielt ich eine Sammlung Proben von Kaafjord's Kupferwerk, die dem Schmelzbetrieb im Flammenofen während des Jahres 1849 entnommen waren. Der dort übliche Process besteht in folgenden Operationen:

1. Da das Erz viel Kalk und Magnesia, aber wenig Schwefelkies enthält, so wird nur ein geringer Theil (1849 ungefähr 8 p. C.), der reicher an Schwefelkies ist, in Haufen geröstet, wie in Röraas.

2. Das geröstete und rohe Erz wird zugleich mit den Schlacken von No. 4. und 5. im Flammenofen geschmolzen, wobei man Stein und Schlacke erhält. Letztere wird sortirt, die steinhaltige beim nächsten Erzschnmelzen zugesetzt, die steinfreie weggeworfen oder zu Mauersteinen geformt.

3. Der Stein wird, wie zu Röraas, in Stadeln geröstet.

4. Der geröstete Stein wird mit Schlacken von No. 6. und 7. und mit dem reichsten Erz von Raipas Grube (Bunt-

kupfererz) im **Flammenofen geschmolzen**. Dabei erhält man einen neuen Stein, welcher in Kaafjord Weissmetall (in England Blaumetall) heisst. Die Schlacke kommt zum Erzschnelzen.

5. Das in flache Blöcke gegossene Weissmetall wird bei schwacher Hitze im Flammenofen geröstet, bis es halbgeschmolzen niedergesunken ist, dann verstärkt man die Hitze bis zur vollkommenen Schmelzung. Ungefähr die Hälfte des Produkts besteht aus metallischem Kupfer (Blasenkupfer) und die andere Hälfte aus Schwefelkupfer (Purpurmetall). Die Schlacke kommt zum Erzschnelzen.

6. Das wie das Weissmetall behandelte Purpurmetall giebt Schwarzkupfer. Das Blasenkupfer wird unter Zusatz von etwas Purpurmetall umgeschmolzen und liefert ebenfalls Schwarzkupfer. Die Schlacken von beiden Operationen kommen zum Schmelzen des Weissmetalls No. 4.

7. Das Schwarzkupfer wird im Flammenofen hammergear gemacht.

Analysen.

Das rohe Erz.

Ca Ć	23,10
Mg Ć	6,30
Fe Ć	0,35
Malachit	1,08
S	16,69
Fe	15,58
Cu	7,58
Ni u. Co	0,40
Quarz	28,04
	<hr/>
	99,12

Das geröstete Erz.

Quarz	15,50
Ću	6,00
FeS	12,80
Š	9,60
Fe	19,83
Ća	18,88
Mg	5,02
Ć	11,56
	<hr/>
	100

Der Stein.

Cu	27,23
Fe	39,38
Ni u. Co	0,59
S	32,80
	<hr/>
	100

Erzschlacke, gemischt mit Quarzkörnern.

		Sauerstoff.
Si	56,20	28,19
Cu	0,40	0,05
Al	4,00	1,86
Ca	14,10	3,96
Mg	5,10	1,97
Fe	20,00	4,55
Ni u. Co	0,20	0,04
<hr/>		
100		12,48

Krystallisierte Schlacke, ohne Quarzkörner.

		Sauerstoff.
Si	52,00	27
Cu	0,40	0,05
Fe	17,64	4,01
Al	8,90	4,15
Ca	16,22	4,55
Mg	5,45	2,28
<hr/>		
100,61		15,03

Gerösteter Stein.

Cu	37,3
FeS	35,4
S	5,0
Fe	21,6
Ni u. Co	0,7
<hr/>	
100	

Weissmetall.

Cu	72,75
Fe	6,76
Ni u. Co	0,63
Schlacke	0,9
S	18,96
<hr/>	
100	

Schlacke vom Weissmetall.

		Sauerstoff.
Si	31,10	16,15
Al	6,90	3,22
Ca	3,50	0,98
Mg	0,60	0,23
Cu	1,67	0,20
Ni u. Co	0,30	0,06
Fe	58,00	12,74
<hr/>		
100,07		17,43

Purpurnmetall.

Cu	79,98
Fe	0,48
Ni u. Co	0,50
Schlacke	2,00
S	17,04
	<u>100,0</u>

Blasenk pper.

Schlacke	0,14
S	1,36
Ni (frei von Co)	1,61
Fe	0,09
Cu	96,80
	<u>100,0</u>

Schlacke vom Purpurnmetall.

Si	24,90		Sauerstoff.
			12,93
Fe	57,00	12,97	
Cu	8,99	1,00	
Ni u. Co	0,40	0,08	
Al	3,80	1,77	16,72
Ca	2,80	0,78	
Mg	0,35	0,12	

Blasenk pper-Schlacke.

Si	22,00		Sauerstoff.
			11,42
Fe	53,39	12,61	
Cu	12,80	1,43	
Ni u. Co	1,60	0,33	
Ca	1,62	0,45	17,66
Mg	1,10	0,42	
Al	5,20	2,42	
	<u>99,70</u>		

Schwarzk pper.

	No. 1.	No. 2.
S	0,11	0,12
Schlacke	0,28	0,02
Fe	0,11	0,12
Ni	0,26	0,30
Cu	99,24	99,44
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Schwarzk pperschlacke.

Si	36,0		Sauerstoff.
			18,6
Fe	7,0	1,59	
Al	0,0	2,80	
Cu	43,2	4,52	
Ca	2,7	1,12	11,25
Mg	0,8	0,30	
Ni	4,0	0,85	
Co	0,9	0,07	
	<u>100,6</u>		

Schlacke von dem Process, wobei das Purpurmetall grösstentheils oxydirt wurde.

			Sauerstoff.
Si	29,65		15,4
Fe	7,70	1,75	10,89
Cu	50,00	5,61	
Al	3,50	1,63	
Mg	0,78	0,30	
Ca	2,10	0,58	
Ni	4,50	0,95	
Co	0,35	0,07	
	<u>98,58</u>		

Raffinirschlacke (vom Hammergaarmachen).

			Sauerstoff.
Si	40,5		21
Fe	3,5	0,79	8,80
Al	2,7	1,26	
Cu	46,4	5,20	
Ca	3,0	0,84	
Mg	0,7	0,27	
Ni	1,8	0,38	
Co	0,3	0,06	
	<u>98,9</u>		

Um zu versuchen, ob nicht das in der letzten Schlacke enthaltene Nickel sich gewinnen lasse, schmolz ich die Schwarzkupferfrischschlacke mit 10 p. C. Kalkstein in einem Kohlentiegel. Das erhaltene Metallkorn bestand aus:

Ni	5,5
Co	0,5
Fe	5
Cu	89,0
	<u>100</u>

Als diese Legirung mit etwas Salpeter und Borax umgeschmolzen wurde, gab sie ein anderes Metallkorn, worin

Ni	9,7
Fe	0,5
Co	0,4
Cu	89,4
	<u>100</u>

enthalten waren. Im Grossen mag vermuthlich die Oxydation durch Rösten und Schmelzen mit Quarz glücken,

wodurch man ein zur Neusilberfabrikation hinlänglich reines Nickelkupfer erhalten kann.

Bei den angeführten Analysen schlug ich die gewöhnlichen analytischen Wege ein, die Schlacken wurden alle mit Alkalien aufgeschlossen, obwohl die Erzschlacke allein von Salzsäure nicht angegriffen wird. Da die letzte Schlacke viel Kupferoxydul enthielt, wurde sie zuvörderst mit Salpetersäure eingetrocknet und geglüht, damit der Platiniegel nicht durch reducirtes Kupfer verdorben werde.

Zur Scheidung des Kobalts vom Nickel benutzte ich die von Prof. Fischer vorgeschlagene Methode mittelst salpetrigsaurem Kali. Ich empfehle sie den Analytikern, denn sie ist eben so genau und ungleich bequemer, als die andern bekannten Methoden. Kobalt und Nickel wurden in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali und hierauf mit Essigsäure versetzt. Dabei scheidet sich ein gelbes Doppelsalz von salpetrigsaurem Kobaltoxydul und Kali aus, welches nur sehr wenig in Wasser löslich ist. Nickel fällt dabei nicht mit nieder. Man löst das Kobaltdoppelsalz in Salpetersäure und fällt durch Kali aus.

Vermittelst dieser Methode kann man auch Kobalt von Zink und Mangan scheiden.

Zur Vergleichung des Flammenofenkupferprocesses mit dem in Gebläseöfen theile ich die Analyse der Schmelzprodukte von Gilsaa Hütte (Merager) hier mit, die ich durch Herrn Obersteiger Meidell's Güte erhielt.

Geröstetes Erz.

Quarz und Glimmer	28,85
Cu	3,80
Zn	2,00
Ca	2,00
Mg	1,00
S	5,25
S	10,04
Fe	16,93
Fe	30,84
	<hr/>
	97,71

Steinschlacke (Erzschlacke).

Si	39,75
Al	6,65
Cu	0,02
Zn	3,65
Ca	3,00
Mg	2,00
Fe	<u>40,98</u>
	96,2

Stein.

S	29,75
Fe	54,78
Cu	13,53
Zn	<u>1,91</u>
	99,97

Der Verlust kommt auf nicht
bestimmtes Kali.

Gerösteter Stein.

Cu	15,97
Zn	2,22
Fe	80,60
S	0,63
Fe	1,07
S	<u>0,58</u>
	100,9

*Schwarzkupferschlacke.**Sauerstoff.*

Si	18,93		9,83
Al	4,06	1,89	
Zn	0,66	0,12	
Cu	1,32	0,15	
Fe	70,68	16,08	18,72
Ca	0,90	0,26	
Mg	0,58	0,22	
	<u>97,19</u>		

Schwarzkupfer.

S	0,87
Fe	3,97
Zn	2,00
Co	0,06
Cu	<u>93,10</u>
	100

VIII.

Chemische Untersuchung des Buntkupfererzes und Kupferkieses.

Von

Dav. Forbes.

(Nyt Magaz. for Naturvidensk. VII. 81.)

Die untersuchten Erze stammten von Gustav's und Carlstadt's Kupfergruben in Jemteland.

Das *Buntkupfererz* war anscheinend aus quarzigem Muttergestein. Es hatte Metallglanz, auf frischem Bruch Bronzefarbe, die aber bald in schönes Purpur überging. Strich graulich-schwarz, Bruch muschlig, Blätterdurchgang unvollkommen, spröde, Pulver bronzebraun. Unmagnetisch. Härte = 4, ungefähr wie Flussspath. Spec. Gew. bei 12,4° R. = 4,432.

Die Analyse wurde auf die gewöhnliche Art mit rauchender Salpetersäure angestellt und lieferte folgende procentige Zusammensetzung:

Nach Abzug der Si und des Verlustes:

Schwefel	24,49	25,69
Kupfer	59,71	62,64
Eisen	11,12	11,67
Mangan	Spur	
Kieselerde	3,83	
Verlust	0,85	

Diese Zusammensetzung stimmt ziemlich genau mit den Analysen jenes Erzes von Hisinger, Plattner und Bodemann, obwohl diese Erz von andern Fundstätten untersuchten. Am wahrscheinlichsten erscheint die Formel Bodemann's $5\text{CuS} + \text{FeS}_2$, welche in 100 Th. 25,77 S, 63,37 Cu und 10,86 Fe verlangt. Ganz abweichend dagegen ist die Zusammensetzung eines krystallisirten Buntkupfererzes aus Cornwall, welches Plattner und eines

solchen aus Killarney, welches Phillips untersuchte. Nicht minder übereinstimmend sind die Analysen Klaproth's und vieler andern Chemiker. Daher hat Plattner drei oder mehre verschiedene Species jenes Erzes angenommen, aber selbst diese reichen für die so wesentlichen Abweichungen nicht aus. Der Verf. ist daher zu der Ansicht gekommen, dass das fragliche Mineral in der Wirklichkeit eine einfachere Zusammensetzung habe und anzusehen sei als eine Verbindung von CuS mit CuS , in welcher das Eisen, als isomorph mit dem Kupfer, äquivalente Mengen des letztern ersetzt. So kann dann dasselbe auch für den Kupferglanz und den Digenit angenommen werden, dass das Eisen einen Theil des Kupfers darin ersetze. Gesteht man dieses zu, so giebt es nach dem Verf. nur zwei bestimmt verschiedene Species, nämlich Kupferglanz und Buntkupfererz. Zu ersterem gehören die von Klaproth analysirten Mineralien, die er augenscheinlich irrig für Buntkupfererz ansah, zu letztern gehören die Erze von Killarney = $2\text{CuS} + \text{CuS}$, die von Hisinger, Plattner und Bodemann untersuchten = $\text{CuS} + \text{CuS}$, die krystallisirte Varietät Plattner's = $\text{CuS} + 2\text{CuS}$ und der Digenit = $\text{CuS} + 2\text{CuS}$.

Kupferkies. Das analysirte Mineral war augenscheinlich frei von fremden Beimengungen, hatte Metallglanz, schöne gelbe Farbe, grünlich-grauen Strich, 3,5 Härte und 4,185 spec. Gewicht bei $12,4^{\circ}$ R. Die Zusammensetzung war in 100 Theilen:

S	33,88
Cu	32,65
Fe	32,77
Mn	Spur
Si	0,32

Diese Analyse stimmt so gut, wie die vieler andern Chemiker mit der allgemein angenommenen Formel $\text{CuS} + \text{FeS}$ (oder nach Rose $\text{CuS} + \text{FeS}_2$). Inzwischen glaubt der Verf. auch für dieses Mineral die oben angeführte Hypothese anwendbar, dass das Eisen einen Theil des Kupfers ersetze, wodurch die sehr veränderliche Zusammen-

setzung der Kupferkiese, namentlich der kupferarmen erklärlich werde. Dieses müsste aber freilich erst durch eine Reihe Analysen der letztern entschieden werden, in denen, wie man angiebt, die Schwefelmenge nahezu constant sein soll. Man sucht gewöhnlich die veränderliche Zusammensetzung des Kupferkieses durch die Beimengung von Schwefelkies zu erklären. Indessen berechtigt eine genaue mikroskopische Untersuchung sehr oft nicht zu diesem Schluss und man findet etwa nur eine genügende Erklärung in der Annahme von der Ersetzung des Kupfers durch Eisen.

IX.

Untersuchungen über den Erstarrungspunkt und Siedepunkt der Hydrate der Schwefelsäure.

Von

C. Marignac.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* Oct. 1853. p. 184.)

Die käufliche rauchende Schwefelsäure enthält oft nur sehr wenig wasserfreie Säure. Ich glaubte, man müsse aus einer solchen dadurch, dass man sie niederer Temperatur aussetze, eine viel reichere erhalten können, da in der That alle Lehrbücher der Chemie über die Existenz eines Hydrats mit $\frac{1}{2}$ Aequivalent Wasser berichten, welches über 0° krystallisirt, während man das Monhydrat als viel schwerer gefrierbar bezeichnet. Als ich jedoch den Versuch mit einer an der Luft nur sehr wenig rauchenden Schwefelsäure anstellte, erstarrte dieselbe ungefähr bei 0° fast vollständig, und die Krystalle erhielten sich auch noch bei einigen Graden über 0° . Diese, den gewöhnlichen Angaben widersprechende Erscheinung veranlasste mich zu einer genaueren Untersuchung, und ich bin jetzt in de

Stand gesetzt, mehrere in allen Lehrbüchern sich wiederfindende Irrthümer zu berichtigen.

Da ich bei dieser Untersuchung eine grosse Zahl von Analysen verschiedener Schwefelsäuren auszuführen hatte, um den Hydratationsgrad zu bestimmen, musste ich mich einer Methode bedienen, die bei möglichster Genauigkeit schnell zum Ziele führte. Ich wählte die auf Neutralisation der Säure durch kohlenensaures Natron beruhende Methode. Das kohlenensaure Natron wurde durch Schmelzen des entsprechenden Bicarbonats bereitet, von demselben eine der zu untersuchenden Säure ungefähr äquivalente Menge abgewogen und in Wasser gelöst. Darauf wurde die zuvor mit Wasser verdünnte Säure hinzugefügt, und das Gemisch mit Lakmus gefärbt. Endlich wurde die Menge des kohlen-sauren Natrons bestimmt, die entweder noch hinzuzufügen war, oder (wenn bereits ein Ueberschuss angewendet war) gesättigt werden musste, um die Flüssigkeit vollkommen neutral zu machen; dies geschah mittelst zweier titrirter Flüssigkeiten, deren eine in 50 C. C. 1 Grm. kohlen-saures Natron enthielt, während die andere aus einer genau so stark verdünnten Schwefelsäure bestand, dass dasselbe Volum 1 Grm. kohlen-saures Natron vollständig neutralisirte. Ich bestimmte also das Aequivalent der zu prüfenden Säure. Das Aequivalent des Natrons wurde = 389, folglich das des kohlen-sauren Natrons = 664 angenommen. Hat man das Aeq. der Säure, so braucht man nur 500, das Gewicht eines Aequivalents wasserfreier Säure, davon abzuziehen, um in der Differenz die Menge des mit 1 Aeq. Säure verbundenen Wassers zu erhalten. Es würde nutzlos sein, die Details der so einfachen Analysen anzuführen, es soll daher immer nur das gefundene Aequivalent einer jeden Säure angegeben werden. Zur Controlé habe ich die Schwefelsäure zwei Mal durch Fällung mittelst Chlorbaryum bestimmt, und vollkommen übereinstimmende Resultate erhalten. Die Versuche wurden während einer Reihe kalter Tage vorgenommen, an welchen die Temperatur nicht über 0° stieg; in der Nacht sank sie bis zu -4 bis -6°. Kältemischungen wurden nicht angewendet,

ausser ein oder zwei Mal, wo es besonders angegeben werden soll.

Zuerst wurden Versuche mit rauchender Schwefelsäure vorgenommen. Ihr Aequivalent wurde = 610,5 gefunden, sie enthielt also fast 1 Aeq. Wasser (112,5) auf 1 Aeq. Säure (500). Eine Nacht der Kälte ausgesetzt erstarrte sie zu einer krystallinischen Masse, die mit einer geringen Menge flüssig gebliebener Säure imprägnirt war. Sie wurde auf einen Trichter gebracht, damit die Mutterlauge abtropfte; die Krystalle wurden, um sie mehr und mehr zu reinigen, zu wiederholten Malen geschmolzen, erstarren und abtropfen gelassen bei mehr und mehr erhöhter Temperatur. Andreerseits wurde auch der flüssige Theil der Kälte von Neuem ausgesetzt, wobei sich noch einige Krystalle ausschieden.

Die ursprüngliche Säure war also getrennt in einen nicht krystallisirbaren Theil, dessen Aequivalent in zwei Versuchen = 602 und 599,7 gefunden wurde, und in einen krystallisirbaren, der erst bei $10,4^{\circ}$ schmolz, und dessen Aequivalent im Mittel aus 4 Versuchen = 612,8 gefunden wurde.

Hieraus geht hervor, dass, wenn man eine wenig rauchende Schwefelsäure der Kälte aussetzt, die wasserfreie Säure in dem flüssigen Theile zurückbleibt, während die Krystalle genau die Zusammensetzung des Monhydrats besitzen. Der Gefrierpunkt des Monhydrats ist sehr verschieden bestimmt worden. Den gewöhnlichen Angaben nach liegt er bei -34° , nach Jacquelain's Versuchen bei 0° , nach den meinigen bei $+10,4^{\circ}$. Ursprünglich glaubte ich, die Differenz rühre von verschiedenen isomeren Zuständen her, in welchen sich die auf verschiedene Weise bereiteten Säuren befänden, allein ich habe gefunden, dass dieselbe anderswo ihren Grund hat.

Ich wendete zuerst käufliche Schwefelsäure an, welche bekanntlich nie vollständig concentrirt ist; sie wurde während einer Nacht der Kälte ausgesetzt, ohne dass sie Krystalle lieferte; darauf durch anhaltendes Kochen concentrirt und in eine Kältemischung gebracht erstarrte sie

bald fast vollständig, wobei ein in die Flasche gebrachtes Thermometer — $\frac{1}{2}^{\circ}$ angab, was also mit Jacquelain's Beobachtung übereinstimmt. Allein die Krystallisation ging zu schnell vor sich, um die Krystalle von der flüssig gebliebenen Säure trennen zu können. In der folgenden Nacht krystallisirte jedoch die wieder flüssig gewordene Säure in grossen, sich kreuzenden, prismatischen Krystallen, die die ganze Flasche anfüllten; aber auf einen Trichter gebracht liessen sie eine grosse Menge flüssiger Säure ablaufen, welche bei derselben Temperatur keine Krystalle mehr lieferte. Die abgeschiedenen Krystalle schmolzen erst bei $+5$ bis $+6^{\circ}$. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Abtropfenlassen bei immer höheren Temperaturen wurde ihr Schmelzpunkt bis auf $10,3^{\circ}$ erhöht; genau bei derselben Temperatur schmolzen auch die aus der rauchenden Säure erhaltenen Krystalle. Das Aequivalent der krystallisirten Säure war = 614, das der flüssig gebliebenen = 630,8.

Hieraus ergibt sich, dass die durch anhaltendes Kochen concentrirte Säure nicht, wie man gewöhnlich annimmt, das Monhydrat ist; sie enthält ein wenig Wasser in Ueberschuss und bildet, da sie sich bei der Krystallisation in zwei Theile zerlegt, kein bestimmtes Hydrat. Die Anwesenheit einer verdünnteren, nicht gefrierbaren Säure ist die Ursache, dass bei Jacquelain's Versuchen die Säure erst bei 0° erstarrt.

Ich habe den Versuch oft wiederholt und immer dasselbe Resultat erhalten. Für die verschiedenen angewendeten Säuren wurden folgende Aequivalentzahlen gefunden:

Für gewöhnliche, durch Kochen bis auf das halbe Volumen gebrachte Säure 623,2.

Für rauchende Säure, die durch anhaltendes Kochen alles Ueberschusses an wasserfreier Säure beraubt und wenigstens auf $\frac{1}{4}$ des Volums reducirt war, 625,9.

Für reine (destillirte) Schwefelsäure, die durch sechs stündiges Kochen concentrirt war, 621,6.

Für reine Schwefelsäure, die 8 Stunden stark genug erhitzt war, um $\frac{1}{3}$ des Volums abdestilliren zu lassen,

ohne jedoch ein einziges Mal ins Kochen zu kommen, 622,6.*)

Die fremdartigen Substanzen, die sich in der käuflichen Säure finden, lassen den Wassergehalt zu hoch erscheinen, weshalb die beiden letzten mit reiner Säure angestellten Versuche grösseres Vertrauen verdienen. Man kann daher annehmen, dass eine durch langsames Kochen concentrirte Säure auf 1 Aeq. wasserfreier Säure 122,1 Th. d. i. ungefähr $1\frac{1}{12}$ Aeq. Wasser enthält. Dieselbe Säure erhält man auch bei der Destillation der rauchenden. In Uebereinstimmung hiermit giebt schon Gay-Lussac in seiner Abhandlung über Alkalimetrie an,**) dass die concentrirteste destillirte Schwefelsäure, die er habe erhalten können, immer noch einen, wenn auch nur sehr geringen, Ueberschuss an Wasser enthalten habe; und ebenso bemerkt Bineau,***) dass seine concentrirtesten Säuren immer wenigstens 1 p. C. mehr Wasser enthalten haben, als sie der Theorie nach enthalten sollten. Das Monhydrat aber soll, der Berechnung nach, 18,36 p. C. Wasser haben, und eine Säure, deren Aeq. = 622,1, enthält 19,62 p. C. Also stimmt die Beobachtung Bineau's sehr gut mit den meinigen, allein derselbe schreibt den Ueberschuss an Wasser einer Absorption aus der Luft während des Erkaltens der Säure zu. Das kann auf den ersten Anblick ganz richtig erscheinen, allein die Bereitung der wasserfreien Schwefelsäure aus der gewöhnlichen beweist die Unhaltbarkeit dieser Ansicht. Nachdem ich nämlich gewöhnliche Schwefelsäure durch Kochen concentrirt und der Kälte ausgesetzt hatte, unterwarf ich das auskrystallisirte Monhydrat der Destillation. Der zuerst übergehende Theil war

*) Dieser Versuch wurde durch eine Angabe in Gmelin's Chemie veranlasst, wo es heisst, dass das Monhydrat eine wasserhaltigere Säure verdampfen lasse und sich in rauchende Säure verwandle, wenn man es einer höheren, den Siedepunkt jedoch nicht erreichenden, Temperatur aussetze. Ich habe diese Beobachtung nicht machen können.

Anm. d. Verf.

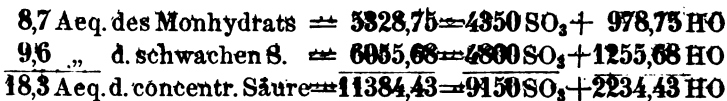
**) *Ann. de Chim. et de Phys. tom. XXXIX, p. 339.*

***) *Ebendas. tom. XXIV, p. 342.*

in der That wasserfreie Säure, die sich in der Vorlage, ohne dass diese abgekühlt wurde, verdichtete, aber bald wurde dieselbe durch den später übergelassenen Theil gelöst, und es bildete sich eine stark rauchende Säure. Ich glaube nicht, dass man sich dieser Methode bei der Bereitung der wasserfreien oder rauchenden Schwefelsäure mit Vortheil bedienen kann, obgleich die durch die Concentration und Destillation verursachten Kosten die einzigen sind, mit denen sie verbunden ist; allein sie ist nur bei starker Kälte anwendbar, und giebt wenig Ausbeute. Man kann nämlich leicht die Menge der wasserfreien Säure berechnen, welche eine durch Kochen concentrirte Säure liefern kann.

Ist 622,1 das Aequivalent der durch Kochen concentrirten Säure und 680,8 das Aequiv. der flüssigen Säure, welche durch das Gefrieren des Monhydrats abgesondert wird, so kann man leicht berechnen, dass 18,3 Aeq. der durch Kochen concentrirten Säure 8,7 Aeq. des Monhydrats (dessen Aeq. = 612,5) und 9,6 Aeq. der schwächeren flüssig bleibenden Säure (deren Aeq. = 630,8) liefern.

In der That ist:



Also 11384,43 Gewichtstheile der concentrirten Säure gaben 5328,75 Theile des Monhydrats, d. i. 46,81 p. C.

Destillirt man dann das Monhydrat, so verliert es wasserfreie Säure, um wieder die Säure, deren Aeq. = 622,1 ist, zu bilden. Das Monhydrat enthält 500 wasserfreie Säure auf 112,5 Wasser oder 542,6 wasserfreie Säure auf 122,1 Wasser. Demnach werden 664,7 des Monhydrats 42,6 wasserfreie Säure abgeben, d. i. 6,41 p. C.

Vergleicht man diese beiden Resultate, so sieht man, dass 100 Theile der durch Kochen concentrirten Säure

$$\frac{46,81}{100} \cdot 6,41$$

$$100$$

Theile, d. i. 3 p. C. wasserfreie Säure der Theorie nach liefern müssen; in praxi erhält man natürlich weniger.

Um die Eigenschaften des Monhydrats der Säure zu untersuchen, musste ich mir dasselbe in reinem Zustande verschaffen. Ich wiederholte die Darstellung aus durch Destillation gereinigter Schwefelsäure und wendete hinreichende Mengen an, um zu wiederholten Malen umkrystallisiren zu können, was successiv bei immer höheren Temperaturen geschah. Die Krystalle wurden von dem flüssig gebliebenen Theil der Säure getrennt, bevor dieselbe aufhörte, Krystalle zu liefern. Die so gereinigte Säure gab bei zwei Versuchen das Aequivalent 613,2 und 613,5. Sie ist charakterisirt durch folgende Eigenschaften:

Ihr Schmelzpunkt liegt bei $+10,5^{\circ}$ C., allein sie besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, unter dieser Temperatur flüssig zu bleiben. Oft blieb sie flüssig, wenn sie während einer Nacht einer Temperatur unter 0° ausgesetzt wurde. In diesem Falle genügt auch blosses Erschüttern nicht, um sie zum Krystallisiren zu bringen; bringt man jedoch einige Parzellen von Krystallen derselben Säure hinein, so erstarrt die ganze Masse schnell, dabei steigt das Thermometer sogleich auf $10,5^{\circ}$ C. Auch muss man bei den successiven, zur Reinigung der Säure erforderlichen Krystallisationen die Schmelzung nothwendig so lange fortsetzen, als noch Krystalle vorhanden sind, denn die Gegenwart derselben verhindert, dass die Flüssigkeit eine unter ihrem Gefrierpunkt liegende Temperatur annehmen kann, ohne zu krystallisiren. Die Anwesenheit eines kleinen Ueberschusses an wasserfreier Säure scheint sich dem Eintreten dieser Erscheinung zu widersetzen, die Flüssigkeit erstarrt dann viel leichter, obgleich ihr Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt wird. Ein starker Ueberschuss an wasserfreier Säure verhindert jedoch die Erstarrung vollständig, so dass eine Säure, deren Aeq. = 600, während einer kalten Nacht nicht mehr erstarrt; und eine Säure, deren Aeq. = 580, krystallisirte selbst bei -20° C. nicht; auch nicht auf Zusatz einiger Krystalle des Monhydrats; dieselben lösten sich im Gegentheil auf.

Das Monhydrat raucht bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei 30 bis 40° C. Erhitzt man es in einer Retorte, so sieht man, dass sich die Entwicklung der

Dämpfe graduell vermehrt; bei 290° C. scheint es anzufangen zu sieden, das Thermometer steigt jedoch schnell, und wird erst bei 338° C. stationär, wo die Entwicklung der Dämpfe aufhört.

Die Dichtigkeit dieser Säure, die Dichtigkeit des Wassers von gleicher Temperatur = 1 gesetzt, wurde gefunden:

bei 0°	1,854
„ 12°	1,842
„ 24°	1,834

d. i., wenn man die Dichtigkeit des Wassers von 0° = 1 setzt:

bei 0°	1,854
„ 12°	1,842
„ 24°	1,830

Man sieht, dass die Dichtigkeit ziemlich schnell abnimmt, wenn die Temperatur steigt und dass das Gesetz auch keine Veränderung erleidet, wenn die Säure ohne zu erstarren unter ihren Gefrierpunkt erkaltet wird. Im Augenblick des Festwerdens findet eine bedeutende Verminderung des Volumens statt.

Auch für andere Hydrate der Schwefelsäure habe ich den Gefrierpunkt bestimmt.

Reine, mit etwas Wasser verdünnte Säure gab beim Erkalten grosse Krystalle, die ich von der Mutterlauge trennte und durch Umkrystallisiren reinigte. Ihr Aeq. war 726,2; sie waren also das schon bekannte Hydrat mit 2 Aeq. Wasser. Ich fand den Schmelzpunkt bei $+8,5^{\circ}$ C.; Jacquelain fand ihn bei $+8^{\circ}$ C.

Eine an wasserfreier sehr reiche rauchende Säure, die ich erhielt, indem ich die bei der Destillation der käuflichen rauchenden Schwefelsäure zuerst übergehenden Produkte sammelte, erstarrte zum grossen Theil bei gewöhnlicher Temperatur zu einer krystallinischen Masse. Ich liess den flüssig gebliebenen Theil ablaufen und bestimmte das Aequivalent desselben, das ich = 587,4 fand. Die Krystalle schmolzen bei $+33^{\circ}$. Ich liess sie sehr langsam

an einem etwas warmen Orte krystallisiren und den bei $+30^{\circ}$ C. flüssig gebliebenen Theil ablaufen. Die so gereinigten Krystalle schmolzen erst bei $+35^{\circ}$ C. und hatten das Aeq. 553,8. Bedenkt man nun, dass ihnen noch ein wenig der flüssigen, an wasserfreier reicherer Säure anhaften musste, so erkennt man, dass ihre Zusammensetzung genau die eines Hydrats ist, welches 2 Aeq. wasserfreier Säure auf ein Aeq. Wasser enthält. Dass dies eine bestimmte Verbindung, nicht bloß ein Gemenge ist, geht deutlich daraus hervor, dass sowohl eine Vermehrung als eine Verminderung des Wassergehalts eine beträchtliche Erniedrigung des Schmelzpunktes herbeiführt.

Die Angaben über den Schmelzpunkt der wasserfreien Säure weichen sehr von einander ab. Nach Bussy schmilzt dieselbe ungefähr bei 25° , und diese Zahl ist allgemein angenommen worden. Gmelin giebt an, dass nach Wach diese Säure erst ungefähr bei 100° schmelze. Durch eine so grosse Differenz überrascht, stellte ich selbst einige Versuche an, musste aber bei denselben gleiche Schwankungen beobachten, die, wie ich glaube, nicht einer verschiedenen chemischen Natur oder einem verschiedenen Grade der Reinheit der Säure zuzuschreiben sind, sondern einem Dimorphismus.

Bringt man wasserfreie Schwefelsäure in eine Glasröhre, schmilzt dieselbe zu und erwärmt im Wasserbade, so fängt die Säure bei einer nicht sehr hohen Temperatur an zu schmelzen, doch schmilzt sie nur theilweise, selbst wenn man die Temperatur bedeutend erhöht; nur selten erhielt ich sie unter 80 bis 90° C. vollständig flüssig. War die Schmelzung vollkommen, so bleibt die Säure, wenn man sie bis zur gewöhnlichen Temperatur erkalten lässt, oft ziemlich lange flüssig; taucht man sie in Wasser von 0° , so wird sie augenblicklich fest; wird sie unmittelbar darauf wieder erwärmt, so schmilzt sie leichter und lässt nur einen geringen Rückstand, der eine höhere Temperatur erfordert, um sich in dem flüssigen Theile zu lösen; lässt man jedoch erst einige Tage vergehen, so ist die Menge des schwer schmelzbaren Rückstandes grösser.

Die nach dem Schmelzen der Säure in einer Röhre an den Wänden derselben anhaftende dünne Schicht der Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten augenblicklich in sehr feinen strahligen Nadeln; dieselben schmelzen wieder, wenn man die Röhre sogleich in laues Wasser von 18° taucht. Nach 24 Stunden bleiben jedoch dieselben Nadeln in kochendem Wasser einige Minuten unverändert und verflüchtigen sich dann.

Eine gewisse Menge der Säure wurde in eine Uförmig gebogene Röhre gebracht und dieselbe zugeschmolzen. Die Säure befand sich nur in einem der beiden Schenkel; derselbe wurde in kochendes Wasser gebracht, der andere dagegen bei 15° erhalten. Die Säure schmolz theilweise, der geschmolzene Theil destillirte in den andern Schenkel, während ein feuchter Baumwolle ähnlicher Rückstand blieb, der sich nur langsam verflüchtigte. Das Ganze wurde bis zu 0° erkaltet, darauf die Röhre an der Biegung durchschnitten und jeder Theil für sich analysirt; beide hatten genau das Aequivalent der wasserfreien Schwefelsäure.

Eine andere Menge Säure wurde in gleicher Weise in eine Uförmig gebogene Röhre gebracht und ganz wie vorhin behandelt. Als der geschmolzene Theil überdestillirt war, wurde die Röhre erkaltet und in der Mitte ausgezogen, um die beiden Theile der Säure zu trennen, ohne sie mit der Luft in Berührung zu bringen. Dann wurden sie im Wasserbade erhitzt. Der destillirte Theil schmolz zuerst, liess jedoch einen Rückstand, welcher erst bei 85° verschwand. Der andere Theil begann erst zu schmelzen, als das Wasser zu kochen anfing, und erst nach einigen Minuten ward die Schmelzung vollständig. Aber von diesem Augenblick an verhielten sich die beiden Säuren vollkommen gleich.

Auch mit einer vor 3 Jahren bereiteten wasserfreien Säure wurden einige Versuche angestellt. Einige feine Nadeln waren in den Hals des kleinen zugeschmolzenen Ballons, der sie enthielt, sublimirt. Dieselben schmolzen, als der Hals des Ballons in kochendes Wasser gehalten wurde, nicht, verflüchtigten sich aber nach einigen Minuten. Die in dem Ballon selbst enthaltene Masse fing bei 55° C.

an theilweise zu schmelzen; ein Theil blieb jedoch fest, selbst als das Wasser im Wasserbade einige Zeit zum Kochen erhitzt worden war.

Hieraus scheint hervorzugehen, dass die wasserfreie Schwefelsäure zweier isomerer Modificationen fähig ist. Die eine schmilzt sehr leicht bei 18° C. und bildet sich durch Destillation oder durch Schmelzen bei hoher Temperatur; ist sie aber einmal fest, so geht sie bald in die andere Modification über; diese schmilzt erst ungefähr bei 100° , und wahrscheinlich nur, weil sie sich verflüchtigt, und dabei in die erste Modification übergeht.

X.

Notizen.

1) *Krystallisirter Kohlenstoff*

wurde in einem von Despretz (*Compt. rend. Sept. 1853, p. 369*) beschriebenen Versuche erhalten. Da es bisher nie gelungen ist, den Kohlenstoff durch Schmelzen oder rasche Verflüchtigung krystallisirt zu bekommen, so hat Despretz versucht, durch eine mittelst des Inductionsstroms hervorgebrachte langsame Verflüchtigung zum Ziele zu gelangen. Er nahm einen doppelt tubulirten Ballon, der wie das elektrische Ei eingerichtet war; an dem untern eingelassenen Drahte befestigte er einen Cylinder von reiner Kohle; derselbe war einige Centimeter lang und hatte 1 Centimeter im Durchmesser; an dem oberen Drahte befestigte er ein Dutzend feiner Platindrähte. Die Entfernung der Kohle von den Platindrähten betrug 5 bis 6 Centimeter. Der Ballon wurde luftleer gemacht, und mittelst des von Ruhmkorff construirten Apparats der Inductionsstrom hindurchgeleitet. Der Lichtbogen war von der Kohle bis nahe zum Platin röthlich; der Theil, welcher die Enden der Platindrähte umgab, blau-violett. Der Strom wurde durch vier Daniell'sche Elemente, von denen je

zwei und zwei combinirt waren, hervorgebracht. Der Versuch dauerte über einen Monat ununterbrochen fort, abgesehen von der zur Wiederfüllung des Apparats erforderlichen Zeit. Die Platindrähte waren oben angebracht, um nicht kleine Kohlenstäubchen mit den vielleicht sich bildenden Krystallen zu verwechseln. Es bildete sich auf den Platindrähten eine dünne schwarze Schicht. Dieselbe liess unter der Lupe nichts Besonderes erkennen; unter dem zusammengesetzten Mikroskope wurden jedoch bei einer etwa dreissigfachen Vergrösserung besonders an den Enden der Drähte einige kleine Octaëder wahrgenommen. Ein geübter Krystallograph, Herr Delafosse, erkannte ebenfalls schwarze, an den Ecken abgestumpfte Octaëder und kleine weisse Octaëder.

Wurde statt der Platindrähte ein Platinblech angewendet, so setzten sich keine Krystalle ab.

Bei einem andern Versuche wurde ein Cylinder von reiner Kohle an dem positiven Pole einer schwachen Daniell'schen Batterie befestigt, und ein Platindraht an dem negativen; beide Pole wurden in schwach angesäuertes Wasser getaucht. Der Versuch wurde über zwei Monate fortgesetzt. Der negative Pol bedeckte sich mit einer schwarzen Schicht, in der jedoch unter dem Mikroskope keine Krystalle erkannt werden konnten.

Die kleine Menge jenes Staubes, welcher sich auf dem Bündel von Platindrähten abgelagert hatte, wurde mit ein wenig Oel gemengt, und es gelang damit in kurzer Zeit mehrere Rubine zu poliren. Bekanntlich ist der Diamant der einzige Körper, welcher Rubin polirt.

Der auf nassem Wege erhaltene Staub erforderte, obgleich er in grösserer Menge angewendet werden konnte, längere Zeit, um dieselbe Politur hervorzubringen.

2) *Neue Methode, den Werth der thierischen Kohle zu bestimmen.*

Von Corenwinder.

(*Compt. rend.* Oct. 1853, p. 610.)

Um den Werth einer thierischen Kohle zu bestimmen, kannte man bisher kein anderes Mittel, als dieselbe hinsichtlich ihres Entfärbungsvermögens mit einer andern zu vergleichen, die ungefähr in demselben Zustande der Vertheilung etc. war und deren Werth man kannte. Allerdings bestimmt das Entfärbungsvermögen zum Theil den Werth der Kohle, allein namentlich in den Zuckerraffinerien, in welchen man die Zuckerkrystalle vollständig von dem gefärbten Syrup mittelst der Rotationsmaschinen trennen kann, kommt vielmehr das Absorptionsvermögen in Betracht, von welchem übrigens das Entfärbungsvermögen abhängig ist, denn letzteres besteht in der Fähigkeit, gefärbte Materien zu absorbiren. Der Werth einer thierischen Kohle lässt sich demnach nach der Menge des Kalks beurtheilen welchen eine bestimmte Gewichtsmenge der ersteren zu absorbiren im Stande ist. Hierauf ein Verfahren zu begründen, mittelst dessen man für jede Kohle eine den Grad ihrer Güte bezeichnende Zahl bestimmen kann, scheint um so geeigneter, da auf dem Absorptionsvermögen der Kohle die Eigenschaft beruht, die Körper, welche die Krystallisation hindern, zu entfernen.

Folgende einfache Methode führt selbst den nicht besonders Geübten leicht zum Ziel.

Man bereitet sich eine Lösung eines Kalksacharats, und bestimmt, wieviel Grade einer verdünnten Schwefelsäure (so wie man sich derselben bei den Alkalimeterproben bedient) erforderlich sind, um ein bekanntes Volumen des Sacharats, z. B. 50 C. C., zu sättigen.

Hat man nun mehrere Proben von Kohle zu untersuchen, so sibt man sie zunächst durch dasselbe Sieb, um sie in möglichst gleicher Zertheilung zu erhalten, bringt von jeder eine bestimmte Menge, z. B. 50 Grm., in

ein besonderes Glas, und fügt zu jeder ein gewisses Volumen (1 Decilitre) des Sacharats und lässt die Gemische eine Stunde stehen. Man filtrirt und prüft, wieviel Grade der normalen Schwefelsäure noch erforderlich sind, um 50 C. C. des Filtrats zu sättigen. Man hat nun in der Differenz die verhältnissmässigen Kalkmengen, welche von der Kohle absorbirt worden sind. Die Kohle, welche am meisten absorbirt hat, ist die beste.

Man bereitet sich am besten ein für alle Mal eine verdünnte Schwefelsäure, welche im Liter genau 20 Grm. des reinen Monhydrats der Schwefelsäure enthält, und andererseits eine Kalksacharatlösung von der Beschaffenheit, dass ein Liter derselben durch ein Liter der oben bezeichneten Schwefelsäure genau gesättigt wird.

Man verfährt dann bei der Prüfung der Kohle auf die angegebene Weise, und untersucht, wie viel Grade der Bürette erforderlich sind, um die 100 C. C. der nach dem Digeriren mit der Kohle filtrirten Flüssigkeit zu sättigen. Braucht man also z. B. 35 Grade Schwefelsäure, so war die Kohle 100—35, d. i. 65grädig. Bedient man sich einer Bürette, bei deren Graduirung sich die Null am untern Ende befindet, so liest man den gesuchten Grad der Kohle direct ab.

Ein absolutes Absorptionsvermögen der Kohle für Kalk lässt sich aus den Zahlen, die sich bei in obiger Weise angestellten Versuchen ergeben, nicht berechnen; die Kohle absorbirt um so mehr Kalk, je mehr in Lösung ist, und es findet zwischen der Wirkung der Kohle, der lösenden Kraft des Wassers und der Sättigungscapacität des Zuckers ein Verhältniss statt, welches mit der Menge der vorhandenen Agentien variirt.

3) Entdeckung einer Substanz in menschlichen Körper, welche dieselben Reactionen giebt, wie die vegetabilische Cellulose.

Von Virchow.

(Compt. rend. Sept. 1853, p. 492.)

Purkinje hat eigenthümliche, im menschlichen Gehirn sich findende Körperchen beschrieben, welche aus concentrischen Schichten bestehen und eine den Stärkekörnern analoge Structur besitzen. Man hat seitdem diese amylonartigen Körperchen an mehreren Orten beobachtet, besonders in den die Wände der Gehirnentrikeln bedeckenden Schichten und im Rückenmark; und Manche glaubten, dass sie aus derselben Substanz wie der Hirnsand (*acervulus cerebri*) bestünden. Bei einer genaueren Untersuchung dieser Körperchen, deren Entstehung völlig unbekannt ist, ergab sich, dass wässrige Jodlösung sie bläute, und auf Zusatz von Schwefelsäure trat die die vegetabilische Cellulose charakterisirende Färbung sogleich deutlich ein. Wiederholte Versuche hoben jeden Zweifel. Die Reaction tritt um so vollkommener ein, je langsamer die Schwefelsäure einwirkt. Diese Körperchen von Cellulose (wirkliche Stärkekörnchen) finden sich jedoch nur in der Umgebung der Gehirnentrikeln, besonders in den tiefen Schichten der Ependyma (*epithelium ventriculorum cerebri*), in den Gefühlsnerven und in dem Rückenmark. Alle die übrigen concentrischen Körperchen haben eine verschiedene Zusammensetzung, und weder die Concretionen der Zirbeldrüse und der *plexus choroidei*, noch die *granula* der Pacchioni'schen Drüsen etc. geben die Reaction der vegetabilischen Cellulose. Bei den Kaninchen konnte man Cellulose nicht nachweisen.

4) Ueber die Darstellung von Cyanäthyl zur Bereitung der Metaceton- und Capronsäure.

Von Williamson.

(Phil. Magaz. Sept. 1853, p. 204.)

Die Darstellung der *Metaceton-* und *Capronsäure* beruht bekanntlich auf dem von Kolbe und Frankland beobachteten Verhalten des *Aethyl-* und *Amylcyanürs* gegen Kali. Um das zu diesem Zwecke erforderliche *Aethyl-* und *Amylcyanür* zu gewinnen, empfiehlt der Verf. eine von der gewöhnlichen etwas abweichende Methode.

Bei der Destillation des äther-schwefelsauren Kalis mit Cyankalium bemerkt man, dass nicht alles *Aethyl* in dem Salze als *Cyanür* erhalten wird, und ausserdem ist die Operation wegen des unerträglichen Geruchs, der sich verbreitet, äusserst beschwerlich. Routledge und Denman haben auf folgende Weise mehrere Pfund *Aethyl-* und *Amylcyanür* dargestellt, ohne dabei bedeutende Verluste erlitten zu haben, und ohne im Geringsten von dem widrigen Geruche belästigt worden zu sein. Rohes *Aethyljodür* wird ungefähr mit der vierfachen Menge Weingeist gemischt und in einen Kolben gebracht, der etwas mehr als die äquivalente Menge gepulverten Cyankaliums enthält. Den Kolben verbindet man mit einem Liebig'schen Condensator, so dass die beim Erhitzen im Wasserbade entweichenden Dämpfe in demselben verdichtet werden und wieder zurücklaufen. Von Zeit zu Zeit sammelt man einen oder zwei Tropfen des Destillats durch Neigung des Apparats und prüft auf Jod durch anhaltendes Kochen mit weingeistiger Kalilösung, wobei der Geruch entscheidet. Nach beendigter Reaction wird das Gemisch zur Trockne abdestillirt und der Rückstand mit ein wenig des eben abdestillirten Weingeistes ausgewaschen. Die Destillate werden wie gewöhnlich durch Kali zersetzt. Mit Vortheil bedient man sich eines, dem oben beschriebenen ähnlichen Apparats, in welchem jedoch das obere Ende des Condensators mit einer oder zwei mit Salzsäure gefüllten Woulf'schen Flaschen in Verbindung gesetzt ist.

Bei der Bereitung des Cyanamyls wurde Amylchlorür anstatt Jodür angewendet, da sowohl bei der oben beschriebenen Operation, als auch bei den nachherigen Reproduktionen des Jods aus dem Kalisalze ein geringer Verlust unvermeidlich war. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man das Aethylchlorür mit Vortheil anwendet, wenn man die sich bildenden Dämpfe durch hinlänglich langsame Einleiten in Alkohol und Cyankalium zersetzt.

5) *Eine eigenthümliche Erscheinung,*

welche hervorgebracht wird, wenn man Tropfen gewisser Flüssigkeiten auf die Oberfläche eines Aethers fallen lässt, ist von Sire beobachtet worden (*Compt. rend. Oct. 1853, p. 657*). Bringt man gewöhnlichen Aether in ein Probirgläschen von 2 bis 3 Centimeter Durchmesser, erwärmt im Wasserbade bis 32° und lässt mittelst einer Pipette einen Tropfen krystallisirbarer Essigsäure auf den Aether fallen, so schwimmt derselbe trotz der Differenz der specifischen Gewichte auf der Oberfläche des Aethers und vergrößert sich. Statt der Essigsäure kann man auch das Monhydrat der Schwefelsäure und mit noch besserem Erfolge Salpetersäure anwenden. Ein Tropfen Schwefelsäure vermehrte sein Volumen bis auf das 3fache, Essigsäure bis auf das 5fache, Salpetersäure bis auf das 12fache. Bringt man umgekehrt einen Tropfen Aether auf die genannten Flüssigkeiten, nachdem man sie ungefähr bis 40° erwärmt hat, so rollt derselbe heftig auf der Oberfläche der Säuren umher und verkleinert sich schnell, bis er verschwindet.

Auch bei dem ersten Versuche bewegt sich der Tropfen ziemlich schnell, so lange er wächst. Mit dem Wachsen hört die Bewegung auf. Die Tropfen der Essigsäure können oft 20 bis 25 Minuten lang beobachtet werden.

Wenn die Tropfen ruhen, bemerkt man an dem oberen Theilen derselben, besonders bei Anwendung der Salpetersäure, sehr lebhaft glänzende farbige Ringe.

6) *Fünffach-Schwefelcalcium als Zerstörungsmittel und Vorbeugungsmittel gegen Oidium Tuckeri, die Traubenkrankheit.*

Von A. P. Price.

(Chem. Gaz. Oct. 1853, No. 265, p. 414.)

Um die Traubenkrankheit in ihrer Verwüstung aufzuhalten, scheint kein Mittel so gute Dienste geleistet zu haben, als Schwefel, sowohl sublimirter als gepulverter. Indessen konnte ich bei dem Auftreten in Margate (Kent) keine Milderung der Krankheit bei Anwendung von Schwefelblumen wahrnehmen. Ich kam daher auf den Gedanken, das Fünffach-Schwefelcalcium zu versuchen, in der Voraussetzung, dass dieses bei seiner Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft fein vertheilten Schwefel und kohlensauren Kalk als dauerhaften Ueberzug über Stamm und Zweige des befallenen Weinstocks ablagern würde. Dass eine verdünnte Lösung jungen und zarten Schösslingen mehrerer Pflanzen nicht schadet, davon hatte ich mich vorher überzeugt.

Nach einigen wenigen Anwendungen hat sich die Voraussetzung bestätigt, die Krankheit ist allmählich verschwunden und die Treibhäuser sind auch bis jetzt davon frei geblieben (7. Septbr. 1853). Die jungen Schösslinge haben keinen Schaden gelitten und das ältere Holz ist ganz gesund.

Man bereitet die Lösung des Fünffach-Schwefelcalciums, indem man 30 Th. Kalk mit 80 Th. Schwefelblumen in der hinlänglichen Menge Wasser bis zur Lösung des Schwefels kocht. Die nachher mit 12—20 Vol. Wasser verdünnte Lösung wird mittelst eines Schwammes, einer Bürste oder einer Spritze applicirt.

7) *Analyse von Regenwasser.*

Martin hat (*Compt. rend.* Sept. 1853, p. 487) Regenwasser in Marseille analysirt, und er glaubt, dass, in Folge der geographischen Lage dieser Stadt, daselbst angestellte

Versuche besonders geeignet seien, über die Frage, ob die Gegenwart gewisser Körper in den Regenwässern wesentlich oder zufällig ist, zu entscheiden.

Ungefähr 14 Liter, welche während eines heftigen Gewitters im Udometer aufgefangen worden waren, wurden der Analyse unterworfen; wegen Mangel an erforderlichen Gefässen etc. musste man sich jedoch auf die Bestimmung des Jods, Chlors, Ammoniaks und der Salpetersäure beschränken. Die Resultate waren folgende:

Der Jodgehalt sollte durch Vergleichung mit Flüssigkeiten von geringem aber bekannten Jodgehalt bestimmt werden; ein solcher liess sich jedoch durchaus nicht nachweisen. Die Chlorbestimmung ergab nach der Titrimethode 0,00429 Grm. Chlor, entsprechend 0,00706 Grm. Kochsalz im Kilogramm. Wasser, welche Menge die bisher gefundenen bedeutend übersteigt. Bei der Bestimmung des Ammoniaks nach der Boussingault'schen Methode ergaben sich 0,003144 Grm. im Kilogramm. Wasser. Salpetersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

8) Die Gase beim Rösten des Flachses

bestehen nach Hodges (Chem. Gaz. Oct. 1853, No. 265, p. 419) aus Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff; in keinem Falle konnte Schwefelwasserstoff aufgefunden werden. Einige Analysen haben dargethan, dass selbst die zubereitete Faser nach dem Rösten u. s. w. noch eine beträchtliche Menge stickstoffhaltige Bestandtheile zurückhält.

9) Trennung des Mangans von Eisen und Nickel.

Wird nach Schiel (Sillim. Journ. XV, 275) durch eine Lösung von Manganchlorür, welche essigsaures Natron enthält, ein Strom Chlorgas geleitet, so entsteht Mangansuperoxyd. Eisen und Nickel werden nicht gefällt, Kobalt als Oxyd.

10) *Analyse eines goldhaltigen Quarzes.*

Dieselbe wurde von B. A. Northcote (Phil. Magaz. Vol. VI, No. 40, p. 390) ausgeführt.

Das Exemplar war aus Australien nach England gekommen und man weiss nichts von seinem Ursprung.

Das äussere Ansehen war mit Rücksicht auf den Gehalt an Gold nicht eben viel versprechend. Es bestand hauptsächlich aus Quarz mit kleinen kugeligen Massen von Gold hie und da über der Oberfläche bestreut. Aber beim Zerbrechen zeigte sich ein ganz anderer Anblick: das Gold fand sich innerlich in reichen Adern durch das Mineral gehend und machte ungefähr die Hälfte des Gewichts aus. Das Muttergestein bestand fast ganz aus Quarz mit etwas kohlensaurem Kalk und Spuren von Thonerde.

Die Analyse des Metalls, wobei Gold durch Oxalsäure bestimmt wurde, gab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

Gold	99,283
Silber	0,437
Eisen	0,203
Kupfer	0,069
Wismuth	0,008
	<hr/>
	100.

L i t e r a t u r .

Lehrbuch der technischen Chemie von Dr. F. Schubert (in Würzburg). Mit 208 Holzschnitten. Erlangen. Verlag von F. Enke. 1854. gr. 8.

Zusammenstellung der bisher angewandeten Mittel, die Entstehung des Kesselsteins, Wassersteins (sogenannten Salpeters) bei Dampfmaschinenkesseln zu verhüten, nebst Beifügung eigener, über diesen Gegenstand gemachter Erfahrungen von Dr. L. Elsner, Arkanist der Königl. Porzellan-Manufactur zu Berlih. Berlin. Verlag von Julius Springer. 1854. 8. 39 S.

Anweisung zur Prüfung der Arzneimittel auf ihre Güte, Aechtheit und Verfälschung, nebst praktischer Anleitung zu einem zweckmässigen Verfahren bei den Visitationen der Apotheken und einem Verzeichnisse der gebräuchlichsten chemischen Reagentien zum Gebrauch für Physici, Aärzte, Apotheker und Droguisten, entworfen von Dr. E. F. Aschoff. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Lemgo und Detmold, Meyer'sche Hofbuchhdlg. 1854. 8. 203 S.

XI.

Ueber die Zusammensetzung der Farbstoffe
des Krapps.

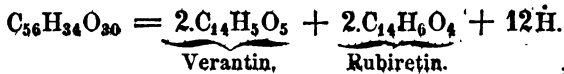
Von

Edw. Schunck.

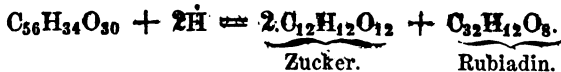
(Phil. Magaz. Vol. VI. No. 38, p. 187.)

In den *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. Ser. XXXVI, hat Laurent seine Ansichten über die Constitution einiger Reihen von Körpern mitgetheilt, welche von andern Chemikern untersucht worden sind. Die erste Reihe, die er kritisirt, umfasst die von mir aus dem Krapp erhaltenen Substanzen, von denen einige schon früher bekannt waren, andere neu, einige als solche in der Pflanze vorkommen, andere Zersetzungsprodukte sind. Der Hauptgegenstand meiner Untersuchung des Krapps war die Erforschung des chemischen Processes bei der Einwirkung verschiedener Agentien, und sodann die Ermittlung des Zusammenhangs — wenn einer existirte — zwischen den verschiedenen Farbstoffen der Pflanze und ihre Zurückführung auf einen gemeinschaftlichen Ursprung. Die Richtung der Untersuchung war zuerst durch Berzelius angezeigt, welcher die Ueberzeugung aussprach, dass die Farbstoffe des Krapps grosse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung haben und vielleicht in einander umzuwandeln seien. Mit welchem Erfolg meine Bemühungen beachtet seien, kann ich nicht sagen, aber ohne Zweifel erklärt meine Ansicht über die von mir untersuchten Körper ihre Bildung und gegenseitigen Beziehungen besser als die Laurent's und ich hätte auf seine Einwürfe früher geantwortet, wenn ich nicht lieber bis zur Veröffentlichung meiner zweiten Abhandlung „über das Rubian und dessen Zersetzungsprodukte“ (siehe dies. Journ. LIX, 453) hätte warten wollen, in welcher eine Anzahl Thatsachen eine weitere Bestätigung meiner früheren Ansichten darbieten.

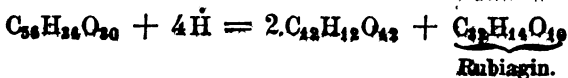
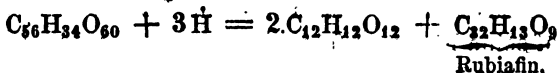
Unter dem Namen *Rubian* habe ich eine im Krapp enthaltene Substanz von sehr zusammengesetzter Natur und hohem Atomgewicht beschrieben, die sehr leicht Zersetzungen erleidet. Dabei giebt sie Anlass zur Bildung nicht nur des Alizarins, sondern auch einer Anzahl anderer Stoffe, von denen die meisten entweder in Verbindung oder unverbunden eine rothe Farbe besitzen. In der That entstehen alle Farbstoffe des Krapps aus dem Rubian und ich betrachte diese Substanz daher wohl mit Recht als das Glied, welches sie alle in ein System vereinigt. Keine Formel eines derselben kann aufgestellt werden, die nicht mit der des erzeugenden Stoffs in Einklang wäre. Durch Schwefel- oder Salzsäure zersetzt sich Rubian in Alizarin, Verantin, Rubiretin, Rubianin und Zucker nach der Gleichung:



Ähnliche Zersetzungsprodukte mit Ausnahme des Rubianins bilden sich durch Alkalien, dafür entsteht hierbei Rubiadin.

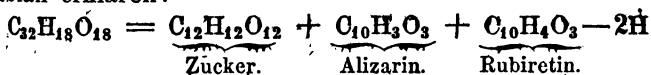


Durch Einwirkung eines eigenthümlichen Ferments (des Erythrozyms) wird Rubian ebenfalls völlig zersetzt, ähnliche Produkte entstehen, aber statt des Rubianins und Rubiadins zwei Körper von sehr ähnlichen Eigenschaften: Rubiafin und Rubiagin



Für Rubiacin und Rubiacinsäure, Derivate des Rubiafins, habe ich die Formel $C_{32}H_{11}O_{10}$ und $C_{32}H_9O_{17}$, für das

Kalialsalz $C_{32}H_8O_{16} + K$ aufgestellt: Dagegen hat Laurent Einwü rfe gemacht und neue Formeln aufgestellt, für Rubian $C_{32}H_{18}O_{18}$, für Alizarin $C_{10}H_3O_3$, für Rubiretin $C_{10}H_4O_3$, für Rubianin $C_{20}H_{11}O_9$, für Verantin $C_{20}H_7O_7$, für Rubiacin $C_{18}H_5O_6$, für Rubiacinsäure $C_{18}H_5O_9$ und für das Kalialsalz $C_{18}H_{11}O_{11} + \frac{1}{2}K_2O$. Nach Laurent soll folgende Gleichung die Bildung von Alizarin und Rubiretin aus dem Rubian erklären:



Hierin kann Verantin für Alizarin substituirt werden, da nach Laurent ersteres, $C_{24}H_7O_7$, nur 1 At. H mehr enthält als 2 At. Alizarin. Eben so kann statt Rubiretin in dieser Gleichung Rubianin eingesetzt werden.

Laurent schickt seinen Bemerkungen die Aufstellung einiger Gesetze voraus, z. B. „in allen organischen Substanzen ist die Zahl der Atome jedes einfachen Körpers eine gerade“ und darnach hat er die von mir vorgeschlagenen Formeln geändert.

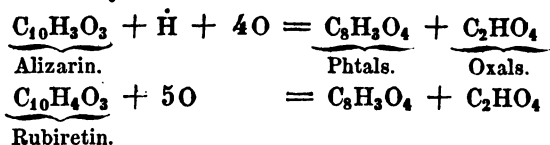
Die meisten Chemiker werden zugeben, dass die chemische Formel eines Körpers weder Interesse noch Wichtigkeit hat, wenn sie nicht die Beziehung desselben zu andern nachweist. Wir können sogar weiter gehen und sagen, dass bisweilen und namentlich bei Substanzen von hohem Atomgewicht es gleichgültig sei, ob die Formel absolut richtig sei, wenn sie es nur relativ ist. Eine chemische Formel muss aber mit der Analyse übereinstimmen, sie muss mit ihrer Bildungsweise, so weit wir sie kennen und mit ihren Zersetzungsprodukten im Einklang stehen. Ob sie mit einem empirischen Gesetz über die Anzahl und Anordnung der Atome übereinstimmt, ist unwesentlich, denn der Gegenstand chemischer Untersuchungen, deren Resultate die Formel kurz ausdrückt, ist nicht die Entdeckung mathematischer Gesetze, sondern chemischer Thatsachen. Nun erfüllen aber die Laurent'schen Formeln für die von mir beschriebenen Substanzen keine jener Bedingungen. Ich gestehe zwar zu, dass in Rücksicht auf jede Substanz allein es möglich sein würde, eine mit den

Analysen besser übereinstimmende Formel, als die meinige ist, aufzufinden; aber es ist unmöglich, eine derselben ohne Zusammenhang mit den andern zu betrachten, man muss sie aus einem allgemeinen Gesichtspunkt in ein System zusammenfassen, selbst mit Aufopferung der genauen Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie.

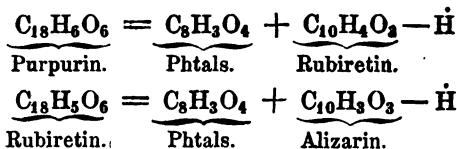
Während meiner Untersuchung über Alizarin fand ich, dass diese Substanz durch Salpetersäure in eine krystallisirte Säure, Alizarinsäure, $C_{14}H_5O_7$, verwandelt wird. — Laurent und Gerhardt bewiesen, dass diese Säure mit Laurent's Phtalsäure identisch sei und ich danke ihnen für diese Verbesserung; aber wenn Laurent ferner sagt, dass diese Entdeckung ihnen den Schlüssel zu all den Schwierigkeiten jenes Gegenstandes geliefert habe, so ist er sehr irre. Der Gedanke, auf die Constitution einer organischen Substanz aus der Natur ihrer Zersetzungsprodukte mit Salpetersäure einen Schluss zu ziehen, ist nur der Kindheit der organischen Chemie würdig. Wer würde wohl auf die Zusammensetzung des Rohrzuckers aus der Bildung der Oxalsäure schliessen? Nichtsdestoweniger ist die Entstehung der Phtalsäure aus Alizarin hinreichend, um für sich selbst die Unhaltbarkeit von L.'s Ansicht über die Zusammensetzung des Rubians zu beweisen. L. betrachtet Rubian als zusammengesetzt aus Zucker, Alizarin und Rubiretin weniger Wasser; eben so wie Helicoidin als aus Zucker, Salicylwasserstoff und Saligenin weniger Wasser zusammengesetzt betrachtet werden kann. Wäre diese Ansicht richtig, so müsste im Rubian durch Salpetersäure der Zucker in Oxalsäure und Alizarin in Phtalsäure verwandelt werden und das Rubiretin müsste man als unlöslichen Rückstand erhalten, da es von Salpetersäure nicht angegriffen wird. Nun bildet sich aber bei solcher Behandlung als einziges festes Produkt Phtalsäure, keine Spur Oxalsäure, keine Spur unlöslicher Rückstand. Also können weder Zucker noch Rubiretin Zusammensetzungsbestandtheile des Rubians sein. Eben so wenig sind Rubianin oder Verantin fertig gebildet im Rubian vorhanden, wie derselbe Versuch beweist.

Ausgehend von dieser Lieblingsidee, dass Phtalsäure

das vereinigende Band für alle Verbindungen aus dem Krapp sei, gelangt L. zu folgenden Schlüssen: es ist ihm unzweifelhaft, dass Alizarin durch Salpetersäure in Phtalsäure und Oxalsäure übergeht, und da Rubiretin und Alizarin sich nur durch 1 Aeq. H unterscheiden, so müssen beide durch Oxydation dieselben Produkte liefern:



Eben so liefern Purpurin, dessen Existenz L. noch annimmt, und Rubiacin durch Salpetersäure dieselben Endprodukte, da Purpurin nach L. als Amid der Phtalsäure und des Alizarins zu betrachten ist



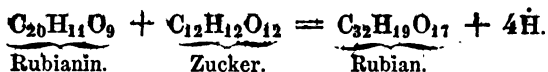
Alle diese Schlüsse sind aber ganz hypothetisch, da ihre Grundlage nur eine zufällige Uebereinstimmung mit den von L. erfundenen Formeln ist. Wird Alizarin mit Salpetersäure behandelt, so entsteht nur Phtalsäure, keine Oxalsäure. Allerdings erhält man bei Behandlung von Garancin mit Salpetersäure auch Oxalsäure, aber deren Bildung rührt von andern Bestandtheilen der Wurzel, nicht von Alizarin her. Daher hält auch die angebliche Analogie zwischen Alizarin und Chlornaphtalinsäure nicht Stich. Wer meine Beschreibung des Rubiretins und Rubiacins aufmerksam liest, wird ohne Zweifel den Schluss ziehen, dass ihre Verwandlung in Phtalsäure durch Salpetersäure äusserst unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich ist. Von verdünnter Salpetersäure wird Rubiretin nicht merklich im Kochen angegriffen, von concentrirter allmählich in eine gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig lösliche Substanz verwandelt. Rubiacin löst sich in siedender verdünnter Salpetersäure und krystallisirt unverändert wieder heraus, von concentrirter Säure wird es schwer zersetzt

Durch Eisenoxydsalze geht Rubiacin in Rubiacinsäure, Alizarin und Phtalsäure über. Was das sogenannte Purpurin anlangt, so glaube ich synthetisch und analytisch bewiesen zu haben, dass es ein wechselndes Gemenge von Alizarin und Verantin und dass also die Bildung der Phtalsäure daraus nichts Auffallendes ist. Für diejenigen aber, welche noch an die Existenz dieses Farbstoffs glauben, bemerke ich, dass er bei Behandlung mit Salpetersäure kein Rubiretin liefert, sondern als zweites Zersetzungsprodukt ein gelbes Pulver, welches nur aus Verantin besteht.

Da Rubian und Alizarin mit Salpetersäure nur Phtalsäure als festes Produkt geben und Alizarin jedenfalls ein Derivat des Rubians ist, so schloss ich auf die Möglichkeit, wenigstens die theoretische, Rubian ganz in Alizarin zu verwandeln, dass dabei kein Kohlenstoff des Rubians verloren, sondern aller in das Alizarin übergehe, da beide nur durch die Elemente des Wassers sich unterscheiden. Dieser Schlüsse wurde durch die Versuche über die Einwirkung des Ferments auf Rubian bestätigt. (Wir verweisen hier auf die schon früher mitgetheilten Resultate, s. dies. Journ. LIX, 480 ff. Die Red.)

Die Zersetzung des Rubians kann demnach nicht durch eine, sie muss durch drei Gleichungen ausgedrückt werden. In einer derselben mag Rubiafin durch Rubiagin ersetzt werden, welches ein beiläufiges Gährungsprodukt des Rubians ist, oder durch Rubiadin, wenn ein Alkali das zersetzende Agens ist, oder durch Rubianin, wenn eine Säure zersetzt. Denn diese Stoffe unterscheiden sich von einander bloß durch die Elemente des Wassers und sind sich in ihren Eigenschaften so ähnlich, dass sie offenbar zu derselben Klasse von Verbindungen gehören. Keine Formel, wie L. sie giebt, erklärt auf einmal die Entstehung der fünf Zersetzungsprodukte des Rubians. Ist die Formel $C_{72}H_{18}O_{18}$ für Rubian richtig, so ist die für das Alizarin $C_{10}H_3O_3$ unrichtig, da die Anzahl Atome C im Rubian ein Multiplum derer im Alizarin sein muss. Lässt man andererseits seine Formeln für Rubiretin, Verantin und Alizarin gelten, so muss Rubian C_{30} enthalten. Die einzige

Zersetzung, die L.'s Formel erklärt, ist die des Rubians in Rubianin und Zucker



Aber auch in diesem Falle erfordert L.'s Formel für Rubian einige Aenderung.

Meiner Gleichung für die Bildung des Alizarins aus Rubian ($\text{C}_{56}\text{H}_{34}\text{O}_{30} = 4\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4 + 14\text{H}$) wirft L. vor, dass kein authentischer Beweis für die Reaction mit 14 Aeq. Wasser da sei. Dagegen erwiedere ich nur, dass dies der erste authentische Beweis sein muss, weil ich dazu durch einen Schluss aus positiven Thatsachen gezwungen bin. Hätte L. etwas reines Alizarin analysirt, so würde er gefunden haben, dass seine Formel nicht richtig ist, dass Sauerstoff und Wasserstoff nicht in gleichen Aequivalenten darin sind. Strecker, der L.'s Formel annimmt, hat zwar eine Analyse des Alizarins gegeben, die aber nur mit 0,065 Grm. Substanz angestellt war, und das ist zu wenig, um einen sichern Schluss aus der Analyse zu machen. Die reinste Probe Alizarin, die ich je hatte, war durch Zersetzung des Rubians mit Schwefelsäure bereitet. Ihre Analyse steht mit denen von Strecker und Debus verglichen in nachstehender Uebersicht:

	Schunck.	Strecker.	Debus.	$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3$
C	69,37	68,4	68,97	69,42	68,96
H	4,07		3,79	4,13	3,45
O	26,56		27,24	26,45	27,59

Aus den Zahlen meiner Analyse leuchtet ein, dass sie von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3$ zu weit abweichen, als dass letztere richtig sein könnte; ein Ueberschuss von 0,6 p. C. Wasserstoff ist ungewöhnlich, ein Ueberschuss von 0,4 p. C. Kohlenstoff wird bei Analysen einer reinen krystallisirbaren Substanz nie erhalten. Ich habe so viele Proben Alizarins in verschiedenen Zuständen der Reinheit untersucht, dass ich wohl behaupten darf, nur im unreinen Zustande nähert sich seine Zusammensetzung der Formel L.'s. Was Ali-

zarin gewöhnlich verunreinigt, ist Verantin, wovon selbst eine beträchtliche Menge dem Alizarin die Krystallform nicht raubt, es färbt nur die Krystalle roth und macht sie mehr oder weniger in Alaun löslich. Nur schwierig lässt sich dem Alizarin die letzte Spur Verantin nehmen und dann muss natürlich im erstern der Kohlen- und Wasserstoffgehalt geringer werden, als in reinem Alizarin. Enthält nicht letzteres wenigstens 69 p. C. Kohlenstoff und 4 p. C. Wasserstoff, so ist es unrein.

L. verwirft meine Gleichung $C_{56}H_{24}O_{30} + 9H = 2.C_{12}H_{12}O_{12} + C_{32}H_{19}O_{15}$, wodurch ich die Bildung des Rubianins und Zuckers aus dem Rubian erkläre, als ohne Analogie in der Wissenschaft. Er nimmt aber ohne Bedenken Strecker's Gleichung für die Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker an $C_{40}H_{18}O_{26} + 6H = C_{12}H_{12}O_{12} + 4.C_7H_3O_5$, deren Gestalt doch wahrscheinlich nicht sehr von der der meinigen abweicht. Sicherlich habe ich keine so ausschweifenden Hypothesen gemacht, als L., wenn er z. B. annimmt, dass rubiacinsäures Kali $\frac{1}{2}$ Aeq. Kali enthalte.

Merkwürdigerweise verändert L. von all den Stoffen nur die Formel des Zuckers nicht, und dieser ist doch grade der unsicherste in seiner Natur. Bekanntlich ist er eine unbekante Menge, deren Werth erst ermittelt werden kann, wenn der aller übrigen bekannt ist; er bietet keine sehr charakteristischen Eigenschaften dar, ist unkrystallinisch, klebrig, kaum süß und verbindet sich mit keinem andern Körper. Man würde nicht wissen, ob er $C_{12}H_{12}O_{12}$, oder $C_{14}H_{14}O_{14}$ oder $C_nH_nO_n$ sei, wenn er nicht zu einer bestimmten Gruppe von Körpern gehörte.

Da die Formel des Rubians gegeben ist, so bleibt bei seiner Zersetzung in Alizarin und Wasser, und in Rubiretin, Verantin und Wasser nur die Formel jener Gruppe festzustellen übrig, welche Rubianin, Rubiadin, Rubiafin und Rubiagin umfasst. Das Rubiafin giebt durch Oxydation mittelst Eisenoxydsalzen Rubiacinsäure ohne Verlust an Kohlenstoff und diese Säure ist wieder rückwärts in Rubiafin zu verwandeln. Im rubiacinsäuren Kali verhält sich

das Kali zum Kohlenstoff wie 1 : 32, folglich müssen alle Körper dieser Gruppe 32 Aeq. Kohlenstoff enthalten und die Formeln weichen unter einander nur durch gewisse Multipeln von HO ab. Rubianin z. B. muss $C_{32}H_{19}O_{15}$ sein und wenn dies vom Rubian $+ 9\dot{H}$ abgezogen wird, dann bleibt $C_{24}H_{24}O_{24}$, d. h. 2 At. Zucker. Ich fürchte, dass nicht durch mein Verdienst L. zu derselben Ansicht über die Constitution dieser Substanz gelangt ist, denn wenn hier der erste urkundliche Beweis für die Bildung des Zuckers aus andern Körpern geliefert wäre, so hätten uns sicherlich schon die Chemiker aus L.'s Schule mit allen Arten möglicher Formeln, die ihr zukommen könnten, unterhalten. Dennoch existirt kein Beweis für die Bildung des Zuckers aus complicirteren Substanzen, wie bei Zersetzung des Salicins und Phloridzins, bei denen ihre Formel nicht aus ähnlichen Schlussfolgerungen, wie die meinen sind, gewonnen wäre, keineswegs durch directen Versuch.

Dass L. für das Rubiacin eine Formel annimmt, die seine Entstehung aus dem Rubian unerklärt lässt, dafür darf man ihn nicht tadeln, denn er wusste nicht, dass ersteres ein Derivat des letztern sei. Die Beziehung des Rubiacins zur Rubiacinsäure bestimmt seine Kohlenstoffatome = 32, und darnach seine Formel. Ueber die wahre Zusammensetzung der Rubiacinsäure kann also kein Zweifel sein. L.'s Formel für das Kalisalz ist unzulässig, denn abgesehen von $\frac{1}{2}K$ und einem Bruch in den Sauerstoffatomen, setzt sie einen Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffs von 1 p. C. und im Kali von 1,5 p. C. voraus, und solche können bei reinen krystallisirten Substanzen nicht statt haben.

XII.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe des
leichten Steinkohlentheeröls.

Von

Dr. H. Ritthausen.

Nach Mansfield*) ist das leichte Steinkohlenöl ein Gemenge grösstentheils von Kohlenwasserstoffen, das sich durch fractionirte Destillation in vier Produkte scheiden lässt, welche die Siedepunkte und allgemeinen Eigenschaften von *Benzol*, *Toluol*, *Cumol* und *Cymol* besitzen; darauf gründet sich die Annahme, dass die genannten vier Substanzen mit geringen Quantitäten einiger andern Körper gemengt das sogenannte leichte Steinkohlenöl bilden. Ich habe, um diese Annahme zu prüfen, die angeführten vier Kohlenwasserstoffe in möglichster Reinheit und von constantem Siedepunkt aus Steinkohlenöl darzustellen versucht und insbesondere meine Aufmerksamkeit auf die Zeretzungsprodukte derselben gerichtet; im Folgenden theile ich die gewonnenen Resultate mit, welche die Angaben von Mansfield vollkommen bestätigen.

Das angewendete leichte Steinkohlenöl ist aus der Leipziger Gasfabrik und wurde einmal als rohes Oel verarbeitet, das andremal aber bediente ich mich eines Produktes, das Herr Direktor Below durch Destillation des rohen leichten Oeles im Wasserbade hatte darstellen lassen. Ich glaubte, dass mir das letztere ausser dem Vortheil grösserer Reinheit auch den Nutzen gewähren würde, dass die langwierige Operation des Destillirens abgekürzt und insbesondere die erste Portion des Destillates den grössten Theil des flüchtigsten Kohlenwasserstoffs enthalten werde, dessen Siedepunkt nach Mansfield's Beobachtungen zwischen 60—65° liegt. Allein die verschiedenen Destillate waren Gemenge von drei bis vier Kohlenwasserstoffen und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 162.

das flüchtigste Oel war auch in die erste Portion nur in geringer Menge übergegangen. Diese Destillate, eben so wie das rohe Oel unterwarf ich nach vorheriger Reinigung von flüchtigen Basen durch verdünnte Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Mansfield der fractionirten Destillation, indem ich die von 5 zu 5 Grad übergehenden Produkte für sich auffing und diese in derselben Art wiederholt destillirte, wobei natürlich das bei gleichen Temperaturen Uebergegangene immer vereinigt wurde. Die bis zu 130° aufgefangenen Portionen destillirte ich jedoch zuvor in einem Apparate, in welchem die schwerer flüchtigen Oele wieder in die Retorte zurückflossen; es wurden dadurch die unter 200° siedenden Flüssigkeiten grösstentheils von den übrigen getrennt. Nachdem zwischen 80—90°, 105—115° und 135—145° die relativ grössten Quantitäten übergegangen waren, wurden die übrigen Produkte bei Seite gestellt, und jene von *ein* zu *ein* Grad so lange destillirt, bis die grösste Menge unter den erhaltenen Destillaten keine um mehr als einen Grad schwankende Veränderungen des Siedepunktes mehr zeigte.

Die auf diesem Wege gewonnenen Flüssigkeiten sind zwar anfangs farblos und wasserklar, sie bräunen sich aber nach einiger Zeit, wie auch Mansfield bemerkt, und besitzen noch keineswegs ganz den Geruch der nicht aus Steinkohlendöl dargestellten Kohlenwasserstoffe. Zur vollständigen Abscheidung des verunreinigenden Körpers fand ich nach mehreren Versuchen *kaustisches Kali* am geeignetsten; sobald man die farblosen Oele mit trockenem gepulvertem Kali zusammenschüttelt, färbt es sich dunkelbraun und destillirt man sie damit, so erhält man ganz farblose Destillate von angenehmem Geruch, die nach mehrmaliger Wiederholung derselben Operation das Kali nicht mehr färben und sich selbst nach langem Stehen auch in schlecht verschlossenen Gefässen nicht im Geringsten verändern. Zuletzt wurden die gereinigten und entwässerten Flüssigkeiten noch ein Mal oder mehrere Male destillirt.

Die Anwendung des kaustischen Kalis gab zu mehreren Beobachtungen Gelegenheit, die ich nicht unerwähnt

lassen kann, obgleich ich sie weiter zu verfolgen verhindert bin. Alle Produkte, welche unter 145° destillirten, färben das Kali *dunkelbraun*, während die über 145° übergehenden ihm eine *violette* bis *schwarzblaue* Färbung ertheilen; zersetzt man nun das Gemenge von kaustischem Kali und den färbenden Substanzen durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich eine stets braun gefärbte, theerartige Masse ab, die den unangenehmen Geruch des Theers besitzt. Eine genauere Untersuchung derselben würde vielleicht über ihre Bildung unter der Einwirkung von Wärme und Kalihydrat und über die auffallend verschiedene Färbung in Verbindung mit Kali Aufschluss geben, nach einigen von mir angestellten Versuchen kann ich nicht annehmen, dass Carbonsäure (Phenyl oxyhydrat) oder Naphthalin ihre Bildung veranlassen. Ich erhielt aus ungefähr 1 Liter desselben rohen Oels, das ich zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe benutzt hatte, sehr wenig Carbonsäure und aus dem letzten Rückstande der Destillation einer gleichen Menge krystallisirte noch kein Naphthalin; es ist daher nicht wahrscheinlich, dass bei so geringen Quantitäten auch nur Spuren dieser beiden Körper in dem fast reinen Benzol zurückgeblieben wären. Die fast vollständig gereinigten Oele verloren auch, wie schon erwähnt, den unangenehmen Geruch des Steinkohlenöls erst nach mehrmaliger Behandlung mit Kali. Das Aetzkali kann übrigens in der Wirkung durch die concentrirteste Kalilauge oder durch Kalkhydrat nicht ersetzt werden. Wasser zeigte eine geringe Einwirkung, die Oele bräunten sich damit, namentlich in der Wärme, eben so das Wasser selbst.

Die mit Kali gereinigten Oele liessen sich nun leicht auf constanten Siedepunkt bringen. Ich erhielt Benzol, das in einem Gemisch von Kochsalz und Schnee vollständig erstarrte und von 80 bis ziemlich 81° vollständig und ohne sich zu bräunen absiedete, Toluol, das bei 110° bis $110,5^{\circ}$ ohne Rückstand überging und Cumol, dessen Siedepunkt zwischen 139 — 140° lag. Die Ausbeute an Cymol war so unbedeutend, dass ich es weiter zu behandeln unterliess, eben so gewann ich von dem flüchtigsten Oele zu wenig.

als dass ich es einer Untersuchung hätte unterwerfen können; ich kann den Angaben von Mansfield über das letztere nur das hinzufügen, dass seine Nitroprodukte denen des Benzols etc. ganz ähnlich sind, daher es jedenfalls der Reihe C_nH_{n-6} angehört und vielleicht die Formel $C_{10}H_4$ besitzt.

Von den Zersetzungsprodukten der genannten drei Kohlenwasserstoffe habe ich nur die durch rauchende Salpetersäure und durch ein Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gebildeten Produkte dargestellt und untersucht, von Toluol und Cumol jedoch auch die durch Reduction der Nitroverbindungen mittelst Schwefelammonium darstellbaren Basen.

Benzol. Aus dem krystallisirten und bei 80° siedenden Benzol gewann ich auf bekannte Weise *Nitro-* und *Binitrobenzol*. Das rectificirte *Nitrobenzol* stellte sich dar als ein gelbliches Oel von dem angenehmen Geruch des aus Benzol von Benzoësäure gewonnenen Produktes. Bekanntlich wird aus Benzol des Steinkohlensöls dargestelltes Nitrobenzol unter dem Namen „*künstliches Bittermandelöl*“ in den Handel gebracht; dasselbe ist wahrscheinlich meist ein Gemenge von Nitrobenzol mit Nitrotoluol, welches letztere von jenem in Geruch und Farbe fast gar nicht verschieden ist. Einige Tropfen meines Nitrobenzols gaben nach Reduction mittelst Schwefelammonium *Aulin*, wie die violette Färbung mit Chlorkalk bewies. Das *Binitrobenzol*, nach dem Verfahren von Hofmann und Muspratt mittelst Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure dargestellt, bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, sehr glänzende nadel förmige Prismen.

Toluol $C_{14}H_8$. Das Toluol war eine wasserhelle Flüssigkeit von dem Benzol ähnlichem, aber weniger angenehmem und starkem Geruch. Sein Siedepunkt war ungefähr 110° ; da es noch etwas unter 110° zu sieden begann, destillirte ich es noch ein Mal und als bis $110,3^\circ$ ungefähr $\frac{5}{6}$ übergegangen waren, prüfte ich den Siedepunkt des Destillats und fand ihn fast genau $109^{\circ*}$,

*) Nach Deville 108° , Noad $109-110^\circ$, Glénard u. Boudault 106° .

Das mit rauchender Salpetersäure dargestellte Nitrotoluol C_{14} $\left\{ \begin{array}{l} H_7 \\ NO_2 \end{array} \right.$ bildete rectificirt ein gelbliches Oel von bittermandelöl- und zimmtölartigem Geruch, doch schien mir derselbe nicht so stark und angenehm, als von Nitrobenzol.

Eine grössere Menge dieses Körpers benutzte ich zur Darstellung von *Toluidin* nach dem bekannten Verfahren; es hatte sich in reichlicher Menge gebildet. Mit überschüssiger weingeistiger Oxalsäurelösung behandelt, gab es *saures oxalsaures Toluidin*, das nach Muspratt und Hofmann die Formel $C_{14}H_9N, 2HO + 2CO_2$ besitzt. Dasselbe krystallisirte aus heissem absoluten Alkohol in weissen sehr glänzenden Blättern, aus concentrirter wässriger Lösung in vierseitigen Prismen. Eine ätherische Lösung der Base gab mit Schwefelsäure einen glänzend weissen krystallinischen Niederschlag von *schwefelsaurem Toluidin* (nach Hofmann und Muspratt $C_{14}H_9N, HO + SO_2$), das sich äusserst leicht in Wasser löste, weniger in starkem Alkohol *).

Wässrige Kalilösung zersetzt das Nitrotoluol sehr langsam, weingeistige Lösung dagegen sehr schnell, besonders mit Hilfe von Wärme; man erhält eine fast schwarze Lösung, aus welcher sich nach Sättigung mit Salzsäure ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag abscheidet, der nach dem Auswaschen und Trocknen eine glänzende schwarzbraune amorphe Masse bildet. Dieselbe ist stickstoffhaltig. Destillirt man aus einer Lösung von Nitrotoluol in alkoholischem Kali den Weingeist ab, so geht dann ein röthliches Oel über, und zuletzt viel *Aulin*, wie Hofmann bereits gefunden hat. Das röthliche Oel besass einen eigenthümlichen gewürzhaften Geruch, erstarrte jedoch nicht krystallinisch; überhaupt erhielt ich in diesem einen Versuche keinen Körper, welchen ich für eine dem *Azobenzol* Mitscherlich's ähnliche Substanz hätte halten können.

Wurde Toluol in ein Gemenge von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen,

* Mansfield hat aus seinem Toluol schon *Toluidin* dargestellt.

und dann längere Zeit gekocht, so bildete sich das von Deville entdeckte *Bisnitrotoluol*.

Dasselbe krystallisirte aus kochendem Alkohol in weissen, sehr glänzenden und langen Prismen. Es zersetzte sich mit alkoholischem Kali langsamer als Nitrotoluol und gab nach Zusatz von Salzsäure zur schwarzen Lösung ebenfalls einen flockigen braunen Niederschlag. Eine alkoholische Lösung wie das Nitrotoluol mit Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff behandelt, lieferte die von Cahours entdeckte Base *Nitrotoluidin* ($C_{11} \begin{matrix} H_6 \\ 2NO_2 \end{matrix}$). Dieses bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser goldgelbe, sehr glänzende Blättchen und gab mit Salzsäure und Schwefelsäure farblose krystallinische Salze, die sich in Alkohol und Wasser leicht lösten; das Chlorwasserstoffsalz gab mit einer heissen wässrigen Platinlösung gemischt nach dem Erkalten ein in gelbem Nadeln krystallisiertes Salz.

Cumol $C_{10}H_{12}$. Das von mir mit Cumol bezeichnete Produkt siedete von 139 — 140° mit einem höchst geringen Rückstande ab*) und ohne sich zu bräunen; es war vollkommen farblos und besass einen dem Benzol ähnlichen, aber nicht so angenehmen Geruch. Das *Nitrocumol* $C_{10} \begin{matrix} H_{11} \\ NO_2 \end{matrix}$ ist gereinigt ein gelbliches Oel von schwächerem und weniger starkem und angenehmen Geruch als Nitrobenzol. Durch Behandlung desselben mit Schwefelammonium erhält man die von Nicholson**) entdeckte Base *Cumidin* $C_{10}H_{11}N$, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, einen starken unangenehmen aromatischen Geruch besitzt und Salze giebt, welche in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind, und sich an der Luft schnell bräunen. Ich konnte das oxalsaure Salz nur schwierig in farblosen Krystallblättchen erhalten.

Binitrocumol bildet sich selbst nach langem Kochen mit rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure,

*) Siedep. nach Gerhardt u. Cahours 144° , nach Abel 145° .

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXV, 58.

eben so mit rauchender Salpetersäure allein nur in kleiner Menge; erst nach mehrmaliger Erneuerung der Salpetersäure konnte ich das Cumol vollständig in Binitrocumol umwandeln. Dieses krystallisirt aus dem Alkohol in weissen krystallinischen Blättern; es löst sich in wässrigem Kali nicht auf, aber in weingeistigem, und wird wie das Binitrotoluol durch dieses zersetzt. Salzsäure fällt aus der dunkelbraunen Lösung braune Flocken. Durch Reduction desselben mittelst Schwefelammonium wird sich jedenfalls *Nitrocumidin* bilden; mein Material reichte jedoch zur Darstellung in genügender Menge nicht aus.

Meine Versuche habe ich zwar nur bis hierher fortsetzen können, ich glaube aber, dass die erhaltenen Resultate ausreichen, die Angabe von Mansfield zu begründen, dass das leichte Steinkohlenöl fast nur aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_n-6 besteht. Ich hatte auch die Gegenwart des Gliedes $C_{16}H_{10}$, *Xylol*, vermuthet; indess konnte ich aus den Destillaten zwischen $120-135^\circ$ kein Produkt von nur einigermaßen constantem Siedepunkt gewinnen. Von den untersuchten Kohlenwasserstoffen schien das *Toluol* in grösster Menge vorhanden zu sein; die Ausbeute an reinem Benzol betrug etwa $\frac{1}{4}$ der an Toluol und die an Cumol ungefähr $\frac{1}{2}$ von diesem. Vom Rohmaterial hatte ich gegen 4 Liter angewendet.

XIII.

Ueber die Anwesenheit des Methylamins in den das Aceton begleitenden Produkten.

Von

Greville Williams.

(Chem. Gaz. 265.)

Hofmann's Entdeckung des Trimethylamins in der Häringslake, Anderson's Untersuchungen über das Knochenöl und Codeïn, so wie Rochleder's Versuche

über Caffein zeigen uns, dass Wurtz's flüchtige Basen und einige andere sich häufig unter ganz unerwarteten Umständen bilden, und darum ist es auch wahrscheinlich, dass eine oder mehrere dieser merkwürdigen Substanzen im Allgemeinen das Ammoniak bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger thierischer oder pflanzlicher Stoffe begleiten.

Da ich einmal einige Centner rohen essigsauen Kalk auf Aceton zu verarbeiten hatte, verband ich den Apparat, in welchem das unreine Produkt im Wasserbade destillirt wurde, mit einem Verdichtungsapparat und rectificirte das noch mit Wasser und Oelen verunreinigte Aceton für sich bei ungefähr 93° C.

Der aus theerartigen Stoffen und dem Hauptbestandtheile des Wassers bestehende Rückstand reagirte stark alkalisch und verbreitete starken Rauch bei Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Stabes, hatte einen eigenthümlich stechenden Geruch, der stark den Kleidern anhing und nach dem Aussetzen an die Luft einigermassen fischähnlich wurde. Da dieses Verhalten eine Wurtz'sche Base zu verrathen schien, so wurde die Flüssigkeit mit Ueberschuss von Kalk destillirt, das Destillat von Theer und Oelen geschieden, mit Schwefelsäure gesättigt und zur Trockne verdampft. Beim Wiederauflösen in Wasser und Filtriren schieden sich einige Unreinigkeiten ab und das braune Filtrat wurde mit Kali destillirt und die Destillationsprodukte durch Salzsäure in Woulf'sche Flaschen geleitet. Die Säure in der ersten Flasche wurde schnell röthlichbraun und beinahe gesättigt.

Der Process wurde wiederholt, aber mit dem Unterschiede, dass statt Kali Ueberschuss von Kalk und nicht eher Hitze angewendet wurde, bis die Entwicklung eines absorbirbaren Gases beinahe aufgehört hatte, und dann wurde die Temperatur so niedrig als möglich gehalten, um das Uebergehen theerartiger Materien zu verhüten.

Die noch schwach gefärbte Flüssigkeit ward im Wasserbade zur Trockne gedampft, mit etwas kochendem Alkohol digerirt und filtrirt, als sie beinahe kalt war. So blieb viel Salmiak auf dem Filter.

Die zur Trockne verdampfte alkoholische Lösung gab eine geringe Menge eines schwach gefärbten Salzes. Das Ammoniaksalz, in Platindoppelsalz verwandelt und geglüht, gab im Mittel 47,81 p. C. Platin, entsprach also der Zusammensetzung des Salmiaks.

Das alkalische Chlorid aus der alkoholischen Lösung war so gering, dass ich davon Behufs der Reinigung nichts zu opfern wagte; es wurde daher auf einmal in Platinsalz umgewandelt, welches mit Alkohol gewaschen, in siedendem Wasser gelöst und von etwas Unlöslichem abfiltrirt wurde. Beim Erkalten schieden sich schön goldgelbe Krystalle aus, von denen 3,695 Grm. beim Glühen 1,565 Platin hinterliessen. Die Mutterlauge gab noch 2,115 Grm. und dieses hinterliess 0,875 Grm. Platin. Das Methylaminplatinchlorid enthält in 100 Th.:

41,61, gefunden wurde im untersuchten Salze 42,35; 41,37.

Die Entstehung des Methylamins bei der trocknen Destillation einer der Substanzen, die bei der Bereitung des Holzgeistes erhalten werden, würde, selbst abgesehen von Hofmann's Versuchen über die Zersetzung des Aethyl- und Methyl-Jodids durch Ammoniak, eine starke Stütze für die Richtigkeit seiner Ableitung sein.

XIV.

Ueber die Darstellung des schwefelsauren Jodchinins in breiten, zu optischen Zwecken brauchbaren Krystallen.

Von

William Bird Herapath.

(Phil. Magaz. Vol. VI, Novbr. 1853, No. 40, p. 346.)

Nach vielen Versuchen über die zweckmässigste Art der Darstellung obiger Verbindung, die Haidinger „Herapathit“ nennt, ist der Verf. dahin gelangt, nach Willkühr

breite blättrige Krystalle zu erhalten von so ausgezeichnetem Polarisationsvermögen, dass zwei dünne Platten, kaum dicker als Blattgold, rechtwinklig gekreuzt, das Licht vollkommener abschlossen, als die besten Turmaline. Es steht demnach zu erwarten, dass die theuren Nicols und Turmaline durch die Krystalle des erwähnten Salzes werden ersetzt werden. (Der Verf. hatte sich einige dargestellt von $\frac{6}{10}$ Zoll Länge und $\frac{3}{10}$ Zoll Breite.)

Die Darstellung derselben erfordert viel Sorgfalt und genaues Innehalten gewisser Verhältnisse in den Mengen der anzuwendenden Stoffe und wir geben sie daher mit seinen eigenen Worten wieder:

„Es ist nöthig, dass man sich reines schwefelsaures Chinin verschaffe und dieses liefern die Herren Howard und Kent so gut als man es verlangen kann.

Ich löse es in Holzessigsäure von 1,042 spec. Gewicht auf und verdünne die Lösung mit einer gleichen Menge eines normalen Weingeistes, der aus rectificirtem Weingeist von 0,837 spec. Gew. und einem gleichen Volum Wasser gemischt ist. Die alkoholische Jodlösung wird aus 40 Grains Jod und 1 flüssigen Unze rectificirten Weingeists angefertigt, und das Recept lautet nun folgendermassen:

Nimm 50 Grains schwefels. Jodchinin.
 „ 2 flüss. Unzen Holzessigsäure,
 „ 2 „ „ des erwähnten normalen
 Weingeists,
 „ 50 Tropfen der alkoholischen Jodlösung,

löse das schwefelsaure Chinin in der mit Weingeist vermischten Holzessigsäure, erwärme die Lösung bis $54,5^{\circ}$ C. und füge dann unmittelbar die Jodlösung tropfenweise unter zeitweiligem Umrühren hinzu. Diese Verhältnisse ertheilen der Mutterlange nach der Krystallisation bei 10° C. ein spec. Gew. von 0,986, welches gerade der Krystallbildung äusserst günstig zu sein scheint, denn es bilden sich dabei die sehr breiten und dünnen Tafeln, die auf der Flüssigkeit schwimmen und völlig frei von zwischengelagerten und anhängenden Platten sind.

Es ist nöthig, die Operation in einer weithalsigen Florentiner Flasche oder Kolben vorzunehmen und Sorge zu tragen, dass kurze Zeit nach dem Zusatz des Jods so lange die höhere Temperatur beibehalten wird, bis die Flüssigkeit klar, dunkel-madeirafarbig geworden und sie dann zur Krystallisation unter folgenden Bedingungen bei Seite zu setzen:

1) Das Zimmer muss ziemlich gleich in der Temperatur sich bleiben, zwischen $7\frac{1}{2}$ — 10° C., da geringe Temperaturveränderungen durch die dabei entstehenden Strömungen in der Flüssigkeit den Parallelismus der Krystalle zerstören, eine Temperatur von 15° C. aber bewirkt schon eine Lösung der dünnen Tafeln.

2) Die Flüssigkeit muss während des Krystallisirens vollkommen ruhig bleiben, auch die gewöhnlichen Vibrationen des Zimmers sind zu vermeiden und dies erreicht man nach J. Thwaites am besten, wenn die Flasche mit ihrem Hals an eine Schnur gehängt wird, die an einer andern Schnur befestigt ist, welche von einer Wand zur andern quer durchs Zimmer geht. Ich hatte gewöhnlich die Flasche auf die möglichst feste Unterlage, eine Mauer, einen Pfeiler oder Tisch in ein Kissen von Federn, Baumwolle oder Werg eingebettet.

3) Die Oberfläche der Flüssigkeit darf nicht zu schneller Verdampfung Preis gegeben werden, darum ist eine Flasche oder ein Kolben dienlicher als eine Abdampfschale.

4) Eben so zweckmässig ist es, eine im Vergleich mit der Tiefe der Flüssigkeit sehr breite Oberfläche zu haben, damit die breiten, oben sich bildenden Tafeln daselbst schwimmend bleiben, bis man sie wegnimmt, und je grösser die Oberfläche, um so zahlreicher die Tafeln.

5) Diese breiten Tafeln bilden sich nicht immer und wenn man nach 6 Stunden keine bemerkt, so müssen die auf dem Boden des Gefässes befindlichen Krystalle in der Wärme gelöst werden und dann fügt man noch ein Paar Tropfen Spiritus und einige Tropfen der Jodlösung hinzu.

6) Vorausgesetzt, es habe sich eine Parthie der breiten schwimmenden Tafeln gebildet, so lässt man sie 12—24 Stunden ruhig gewähren, damit sie ihre Flächen vergrös-

sern, alle Höhlungen ausfüllen und eine hinreichende Dicke erhalten, denn wenn sie zu dünn sind, so halten sie die rothen oder purpurvioletten Strahlen nicht zurück, wie Haidinger sehr schön gezeigt hat (Poggend. Ann. Juni 1853). Lässt man aber die Krystalle zu lange in der Mutterlauge, so läuft man Gefahr, sie zerflossen oder ganz aufgelöst zu sehen.

Ist der Gegenstand der heissen Wünsche erreicht, so gilt es nun, seine Beute zu sichern, und dazu gehört ziemliche Sorgfalt, etwas Geduld und eine sichere Hand. Zunächst stellt man so nahe als möglich an den Stand des Krystallisationsgefässes einen Tisch, der folgende Gegenstände enthält:

1) Einen Topf oder kleinen Mörser, um der Flasche als Untersatz zu dienen;

2) einen Vorrath ganz reiner runder Glasplatten, klein genug, um durch den Hals der Flasche leicht sich einführen zu lassen;

3) einen Glasstab, der nöthigenfalls bis auf den Boden der Flasche reicht;

4) etwas Marineleim oder Siegelack;

5) eine Spirituslampe nebst Docht;

6) eine Quantität Streifen aus Fliesspapier von ungefähr 1 Zoll Breite und 2 Zoll Länge, auch zusammengefaltete Stücke desselben, als Unterlage zu gebrauchen.

Nun schneidet man möglichst vorsichtig den senkrechten Faden, an welchem die Flasche hängt, durch, indem man sie an dem übrigen sitzenbleibenden Theil des Fadens fest hält; sie wird dann leicht schwingen und man bringt sie sanft auf den Untersatz. Hierauf befestigt man mittelst des Leims oder Siegelacks eine der runden Glasplatten an den Glasstab, fährt damit flach durch den Hals der Flasche, indem man diese ein wenig neigt, und fischt die breitesten Krystalltafeln heraus.

Ist diese Operation sauber vollbracht; so sieht man die Glasplatte mit einer gleichmässig gefärbten dünnen Haut bedeckt, erscheinen etwa schwarze Flecken, so rühren diese von sich kreuzenden Krystallen auf oder unter der Glasplatte her. Letztere muss man mit Fliesspapier weg-

nehmen, die andern schwimmen bisweilen ab, wenn man die Ecke der Glasplatte senkrecht in die Höhe hebt, manchmal kann man sie auch unter den breiteren Krystallen mittelst Fließpapier wegziehen. Darauf wird die Platte sorgfältigst getrocknet, indem man alle Flüssigkeit durch Löschpapier aufsaugen lässt, *ohne die Krystallfläche zu berühren*. Dann trocknet man die Krystalle in einem kühlen Raum (von 5—10° C.)

Zu Zeiten ist es nöthig, sie aufzuschwemmen, oder einen Augenblick in kaltes destillirtes Wasser einzutauchen, das etwas Jod enthält. Dadurch wird zweierlei erreicht, 1) wird alle Mutterlauge entfernt, 2) wird die nachmalige Bildung von schwefelsaurem Chinin verhütet, welches die vollkommene Polarisirung der neuen Turmaline beeinträchtigen würde, da jeder solcher zwischen den Platten eingelagerter Krystall schwefelsauren Chinins depolarisirend wirkt. Das Jod verhütet auch die Lösung des neuen Krystalls in Wasser. Nachmals trocknet man sie wieder mit Wasser und an der Luft und stellt sie unter ein umgestürztes Glas, unter welchem ein Uhrglas mit ein Paar Tropfen Jodtinctur sich befindet. Dadurch erhält das Feld eine entschieden dunkle Färbung, und war der Krystall vorher nicht ganz undurchlässig für rothes oder violettes Licht, so wird er es nun vollständig. Diese Jodirung darf jedoch nicht zu lange fortgesetzt werden (die Zeitdauer hängt ab von der Temperatur des Zimmers und ist ungefähr 3 Stunden bei 10° C.), sonst werden die Krystalle goldgelb und verhindern einerseits bei paralleler Stellung die genaue Prüfung des Objects, andererseits lassen sie gelbe Strahlen durch und das complementäre Verhalten des Körpers zu den oberflächlichen Farben scheint verloren gegangen zu sein — eine in der That bemerkenswerthe Erscheinung.

Am besten wird der Jodirungsprocess so geleitet, dass die Krystalle so viel Jod bekommen, als nöthig ist, um ihnen genau das Complement des Gelb mitzutheilen, damit die rothen und blauen Strahlen der purpurnen „Körperfarbe“ neutralisirt werden. Diese Strahlen werden nun durch die Platten absorbirt wie durch gelbes Glas. Kommt

zu viel Jod hinzu, so lassen die parallel gestellten Krystalle leicht ein intensives Gelb durch und die Platte wird beschädigt und brüchig, sie zerbricht meistens nachher bei der Befestigung, selbst wenn sie vorher einige Zeit der Luft ausgesetzt war, denn dabei verflüchtigt sich das überschüssige Jod wieder, zum Beweis, dass keine chemische Verbindung stattgefunden.

Die so angefertigten künstlichen Turmaline werden schliesslich mit einem dünnen Deckplättchen von Glas mit dazwischen gestrichenem Firniss von starkem Lichtbrechungsvermögen überdeckt. Am besten dient ätherische Lösung von Canadabalsam, die mit Jod für gewöhnliche Temperatur gesättigt ist, damit sie nicht Jod aus den Krystallen auflöse. Man giebt einen kleinen Tropfen davon auf die grössere runde ebene Glasplatte, kehrt diese in die Höhe, bringt den Krystall darauf und presst vorsichtig die beiden Platten fest zusammen. Aller aussen und nebenbefindliche Balsam wird abgewischt und die farbige Platte an der Luft getrocknet. Dann kann sie als Turmalin gebraucht werden.“

Der Verf. fügt noch hinzu, dass er oft in einer Stunde ein Dutzend solcher guter Turmaline gefangen und aufgekitzt habe, dass sie bald von den Optikern werden zu billigeren Preisen als die natürlichen Turmaline verkauft werden und dass der Lichtverlust bei ihnen weit geringer sei als bei irgend einem unserer bekannten Polarisationsapparate.

XV.

Ueber die Entdeckung des Chinins und Chinidins im Urin.

Von

W. Bird Herapath:

(Philos. Magaz. Vol. VI, p. 171.)

Da die Entdeckung sehr geringer Mengen der Alkaloide im Harn solcher Kranken, welche deren Salze ge-

niessen, äusserst schwierig ist mittelst der gewöhnlichen Reagentien, so hat der Verf. die polarisirende Eigenschaft des schwefelsauren Jodchinins (s. d. vorstehende Abhdlg.) dazu benutzt, und damit noch $\frac{1}{100000}$ Grain nachzuweisen vermocht. Bei seinen Untersuchungen des Urins fand er nun auch, dass Chinidin unverändert durch die Nieren hindurchgeht.

Ein Kranker, welcher in 24 Stunden 40 Grains schwefelsaures Chinin bekommen hatte, liess einen gründlich-gelben sauren Harn, der einen Absatz von Harnsäure und harnsaurem Ammoniak lieferte, letzteres löste sich bei Zusatz von Ammoniak und dafür schied sich nun das Tripelphosphat von Magnesia-Ammoniak aus.

Eine halbe Pinte dieses Urins mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt, dann mit Aether geschüttelt, hinterliess beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Wasserbade 0,79 Grain Extract. Das über der Urinschicht zurückgebliebene Magma von Phosphaten und etwa anhängenden Alkaloiden wurde in einer Porzellanschale bei 100° verdampft und der Rückstand mit Aether erschöpft; der Aether hinterliess 0,61 Extract. Es wurden aus 8 Maass-Unzen Urin 1,4 Grain Alkaloid erhalten. Ob dieses Chinin oder Chinidin war, wurde folgendermassen ausgemittelt:

Von einem Gemisch von 3 Drachmen reiner Essigsäure mit 1 Maass-Drachme rectific. Weingeists, welcher 6 Tropfen verdünnte Schwefelsäure enthielt, wurde 1 Tropfen auf eine Glasplatte gebracht und nur eine Spur des Alkaloids zugesetzt. Nachdem sich dieses gelöst, wurde ein sehr kleiner Tropfen Jodtinctur, an der Spitze eines Glasstabs, zugelassen, und sogleich färbte sich die Masse zimmtfarben, es entstand ein kleiner runder Fleck der Jodverbindung und als der Alkohol wieder darüber floss, zeigten sich allmählich die schönen Rosetten des schwefelsauren Jodchinins. Bringt man diese ins Gesichtsfeld des Mikroskops mit einem Gypsblättchen und darunter einen Turmalin, so nehmen die Krystalle sogleich die beiden Complementärfarben des Gypses an. Alle auf der Ebene des Turmalins rechtwinkligen Krystalle bringen

dieselbe Farbe hervor, wie ein Turmalinanalysator unter gleicher Stellung hervorbringen würde, während die unter 90° zu ihnen geneigten die Complementärfarben hervorrufen. Mit einem Worte, diese Krystalle zeigen dasselbe Verhalten, wie der Verf. in dem oben citirten Aufsatz angegeben.

Um nun das Chinidin zu entdecken, verdampft man einen Tropfen der sauren Lösung und prüft die krystalinische Masse mittelst zweier Turmaline, rechtwinklig gekreuzt, und ohne Gypsblatt. Man sieht dann runde weisse Scheiben mit einem scharf umgränzten schwarzen Kreuz, wenn Chinidin anwesend ist. (Im Chinin der Hospitäler findet es sich regelmässig bis zu 50 p. C. oder 20 p. C.) Wendet man hier nun ein Gypsblättchen an, so verschwindet das schwarze Kreuz und wird durch eines ersetzt, welches zwei Farben hat, ein Kreuz mit rothen und grünen Franzen, wenn nämlich das Roth gebende Gypsblättchen angewendet wurde.

Keines der Alkaloide mit Schwefelsäure und Jod behandelt, zeigt das Verhalten wie das Chinin und daher ist die obige Probe sehr scharf, sie ist specifisch für Chinin.

Von den 40 Grains Chinin wurden in 24 Stunden höchstens 11 Gran durch den Urin entleert, und somit verschwanden 30 Grains im Körper. Sind diese zerstört, oder durch andere Secretionsorgane weggegangen?

XVI.

Untersuchungen über neue Salicylverbindungen.

Von

Ch. Gerhardt.

Die Chemiker wissen, dass die Salicylsäureäther, deren Kenntniss man Herrn Cahours verdankt, eine eigenthüm-

liche Anomalie in der Geschichte dieser Art von Verbindungen darbieten. Es haben nämlich diese Aether, obwohl sie den neutralen Salicylaten entsprechen, die Eigenschaft, sich mit den Basen zu verbinden und vollkommen bestimmte Metallsalze zu bilden. So zeigt das salicylsaure Methyl (Gaultheriaöl) eine der des salicylsauren Silbers entsprechende Zusammensetzung:*)



und doch verbindet sich das salicylsaure Methyl mit Kali, Natron, Baryt u. s. w. Dasselbe gilt vom salicylsauren Aethyloxyd. Diese beiden Aether verhalten sich wie wahre Säuren.

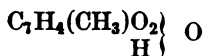
Eine zweite Anomalie ist die folgende. Wenn man einen gewöhnlichen Aether mit Chlor oder Brom behandelt, so besteht die erste Wirkung dieser Agentien immer darin, dass sie Substitutionen in den Elementen des Aethyls oder Methyls bewirken und gechlorte oder gebromte Produkte erzeugen, welche von den Alkalien nicht mehr in Alkohol oder Holzgeist umgewandelt werden, sondern, wie Malaguti gezeigt hat, mit denselben Essigsäure oder Ameisensäure bilden. Die Salicyläther verhalten sich ganz abweichend. Wenn Chlor und Brom auf dieselben wirken, so greifen sie sogleich die Salicylelemente an und geben die Aether der Chlorsalicylsäure, Bromsalicylsäure u. s. w.

Da dieses verschiedene Verhalten offenbar von einer Verschiedenheit in der Molekular-Constitution abhängt, so wurde ich darauf geleitet, die Salicyläther, mit Anwendung meiner neuen Theorie auf dieselben, zu betrachten nicht als ein Molekul Wasser,**) von dessen zwei Atomen Wasserstoff, das eine durch Salicyl und das andere durch Aethyl oder Methyl ersetzt ist, sondern als ein Molekul Wasser, in

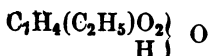
*) In den Formeln ist die eigenthümliche Bezeichnungsweise des Verf. beibehalten, indem sie die Ansichten desselben klarer ausdrückt. C und O müssen verdoppelt, H aber beibehalten werden, um die gewöhnliche Bezeichnungsweise zu erhalten. D. Red.

***) H₂O.

welchem bios 1 Atom Wasserstoff ersetzt ist durch die Gruppe Methylsalicyl oder Aethylsalicyl, d. h. durch Salicyl, welches selbst schon Methyl oder Aethyl für Wasserstoff substituirt enthält.

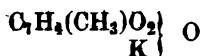


Methylsalicylhydrat.



Das salicylsaure Methyl wird so das Hydrat des Methylsalicyls oder das Oxyd des Wasserstoffs und Methylsalicyls, das salicylsaure Aethyl wird das Hydrat des Aethylsalicyls oder das Oxyd des Wasserstoffs und Aethylsalicyls. —

Hieraus ergibt sich natürlich, dass z. B. die Verbindung des salicylsauren Methyls mit Kali das Oxyd des Kalium und des Methylsalicyls repräsentirt:

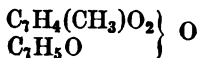


Da nun durch meine Versuche über die wasserfreien Säuren bewiesen ist, dass man den basischen Wasserstoff der Säure oder das Metall der Salze durch die sauerstoffhaltigen Gruppen Benzoyl, Cumyl, Aethyl u. s. w. ersetzen kann, so musste sich eine ähnliche Erscheinung in den Salicyläthern bewirken lassen, wenn meine Ansicht über die Constitution dieser Körper richtig ist.

Der Versuch hat meiner Voraussetzung vollständig entsprochen. Es ist ganz leicht, die Salicyläther zu ätherificiren, so wie man den Alkohol und den Holzgeist ätherificirt. Wenn man z. B. Alkohol oder Holzgeist mit Chlorbenzoyl oder Chlorcumyl zusammenbringt, so erhält man Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure und benzoësaures Aethyl, cuminsaures Methyl u. s. w. Behandelt man die Salicyläther mit den nämlichen Chlorüren, so tritt die gleiche Reaction ein, man erhält benzoësaures Aethylsalicyl, cuminsaures Methylsalicyl u. s. w. Mit einem Worte, man kann mit einem Salicyläther und dem Chlorür irgend einer Säure eben so viele Verbindungen erzeugen, als man mittelst eines Alkohols und einem solchen Chlorür erhält.

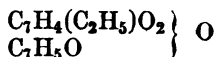
Alle Verbindungen, welche ich auf diese Weise erhalten habe, sind vollkommen krystallisirt.

Das benzoësaure Methylsalicyl



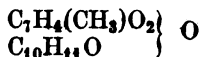
wird erhalten, wenn man Gaultheriaöl in der Wärme mit Chlorbenzoyl behandelt; es krystallisirt in schönen rhombischen Prismen.

Das benzoësaure Aethylsalicyl



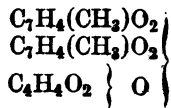
wird auf dieselbe Weise mit salicylsaurem Aethyloxyd erhalten.

Das cuminsaure Methylsalicyl



krystallisirt aus siedendem Alkohol in glänzenden rhombischen Schuppen.

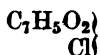
Das bernsteinsaure Methylsalicyl wird mittelst des von mir und Chiozza vor Kurzem (dies. Journ. LIX, 451) beschriebenen Verfahrens dargestellt. Es scheidet sich beim Erkalten der weingeistigen Lösung in grossen rektangulären Tafeln ab, die aus neben einander liegenden, leicht trennbaren Fasern bestehen. Es lässt sich von zwei Molekülen Wasser ableiten, wie die Bernsteinsäure, welche bekanntlich zweibasisch ist



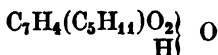
Es würde leicht sein, diese Beispiele zu vervollständigen.

Um das Chlorür des Methylsalicyls hervorzubringen, habe ich auch versucht, das Gaultheriaöl der Einwirkung des Phosphorchlorürs zu unterwerfen, aber bei der eintretenden sehr energischen Reaction spaltet sich die Methyl-

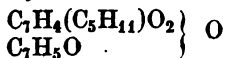
salicylgruppe und man erhält Chlormethyl, so wie ein neues Chlorür, das Salicylchlorür:



Diese Substanz ist nicht mit derjenigen zu verwechseln, welcher Piria den gleichen Namen gegeben hat und welche nach meiner Ansicht das Hydrür des Chlorsalicyls ist. Mein Salicylchlorür ist eine rauchende Flüssigkeit, welche von Wasser zersetzt wird wie die Chlorüre des Siliciums, des Phosphors, des Acetyls u. s. w. in Salzsäure und Salicylsäure. Sie wirkt heftig auf Alkohol und Holzgeist und verwandelt diese in Salicyläther und man erhält das salicylsaure Aethyl sogar leichter mittelst Salicylchlorür, als mittelst eines Gemenges von Alkohol, Salicylsäure und Schwefelsäure. Herr Drion, welcher in meinem Laboratorio die Untersuchung der beschriebenen Verbindungen fortsetzt, hat auch mittelst des neuen Salicylchlorürs das salicylsaure Amyl erhalten, welches man bis jetzt mittelst der bekannten Verfahrungsweisen noch nicht darzustellen vermochte. Dieses salicylsaure Amyl verhält sich wie die übrigen salicylsauren Aether, es stellt offenbar das Hydrat des Amylsalicyls dar:



Behandelt man es mit Benzoylchlorid, so giebt es das benzoësaure Amylsalicyl:



Dieser Körper krystallisirt in prächtigen Nadeln.

Die vorstehenden Resultate sind vollkommen übereinstimmend mit den theoretischen Ansichten, welche ich in meiner letzten Abhandlung entwickelt habe.

XVII.

Einwirkung der Kohlensäure auf Chinin
und Cinchonin.

Von

Langlois.

(Compt. rend. Nov. 1853, pag. 197.)

Bringt man frisch gefälltes Chinin und Cinchonin mit Wasser zusammen und leitet in dasselbe einen Strom Kohlensäure, so wird bei fortgesetzter Einwirkung sowohl das Chinin als das Cinchonin gelöst, ersteres jedoch leichter als letzteres. Beide Lösungen geben an der Luft einen Theil ihrer Kohlensäure ab, wobei die eine Krystalle von kohlensaurem Chinin, die andere aber nur Cinchonin ausscheidet. Das kohlensaure Chinin erhält man sehr leicht auf folgende Weise krystallisirt: Man löst 10 Grm. schwefelsaures Chinin in destillirtem Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt hat, und versetzt die Lösung mit Ammoniak, wodurch das Chinin gefällt wird; dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, und noch feucht in 1 Liter Wasser eingerührt. Die milchige Flüssigkeit wird in ein Fussglas gebracht und ein Strom gut gewaschener Kohlensäure hineingeleitet. In weniger als einer Stunde ist das Chinin vollständig gelöst, die Flüssigkeit behält, obgleich sie mit Kohlensäure übersättigt ist, immer noch eine alkalische Reaction.

Das Chinin verbindet sich direct mit der Kohlensäure, ohne sich zu lösen, wenn man eine zu geringe Menge Wasser hinzufügt; beobachtet man jedoch das angegebene Verhältniss, so erhält man eine vollständig klare Lösung, welche, kurze Zeit der Luft ausgesetzt, Krystalle von kohlensaurem Chinin liefert. Dieselben wachsen 20 bis 24 Stunden lang; nach dieser Zeit vermehren sie sich nicht mehr, obgleich die Flüssigkeit noch einen Theil des Salzes aufgelöst enthält. Bei freiwilliger Verdunstung scheidet sich nur Chinin ab; dasselbe wird durch Ammoniak, Kali

und Natron, welche die Kohlensäure sättigen, sogleich gefällt. Kalkwasser verhält sich ebenso, nur entsteht sogleich ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk.

Die Lösung des kohlensauren Chinins liefert also anfangs Krystalle dieses Salzes, später aber zersetzt sich die Verbindung in Chinin und Kohlensäure. Eine Lösung von kohlensaurem Cinchonin verhält sich ganz analog, es setzen sich jedoch nie Krystalle aus derselben ab, weil sich das Salz nur in geringer Menge bildet; dies Letztere hat ohne Zweifel darin seinen Grund, dass die Löslichkeit des Cinchonins in Wasser durch die Einwirkung der Kohlensäure sehr wenig vermehrt wird.

Die Krystalle des kohlensauren Chinins sind nadel förmig und durchscheinend, verwittern leicht an der Luft, sind löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, und bläuen geröthetes Lakmuspapier. Bringt man sie mit Säuren zusammen, so entsteht ein heftiges Aufbrausen. Bei 110° zersetzen sie sich, indem Kohlensäure entweicht und Chinin unverändert zurückbleibt; letzteres schmilzt, wenn die Temperatur bis 170° erhöht wird. Die Zersetzbarkeit des Salzes bei nicht sehr hoher Temperatur giebt ein bequemes Mittel, dasselbe zu analysiren. Es wird genügen, von mehreren ausgeführten Analysen eine einzige hier anzugeben.

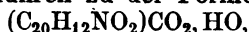
In eine 12 bis 15 Centimeter lange, an einem Ende geschlossene Glasröhre von bekanntem Gewicht wurden 0,399 Grm. kohlensaures Chinin gebracht. Dieselbe wurde mittelst eines mit Caoutchouc überzogenen Korkes mit einer gebogenen Röhre in Verbindung gesetzt, welche unter eine durch Quecksilber gesperrte graduirte Glasglocke mündete. Das Ende dieser Röhre ragte über der Oberfläche des Metalls hervor und gelangte bis in den leeren Theil der Glocke, in dem sich die Kohlensäure ansammeln musste. Die geschlossene Röhre, in welcher sich das Salz befand, wurde im Oelbade erhitzt, in welchem zugleich ein Thermometer eingetaucht war. Bei 110° zersetzte sich das Salz, indem es Kohlensäure entwickelte, ohne jedoch eine merkliche Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften wahrnehmen zu lassen. Die angewendeten 0,399 Grm. des Salzes gaben bei 0° und 760 Mm. Druck 21,36 C. O.

Kohlensäure, entsprechend 0,0422 Grm. Die Kohlensäureentwicklung hörte lange, bevor das Thermometer bis 176° stieg, auf; bei dieser Temperatur schmolz das Chinin und gab das Wasser, das es einschloss, vollständig ab. Mittelst etwas Löschpapier wurde die den Wänden anhaftende Feuchtigkeit leicht entfernt. Da nun das Gewicht der leeren Röhre bekannt war, wurde durch abermalige Wägung das Gewicht des Chinins gefunden, das in ihr enthalten war; dasselbe betrug 0,321 Grm. Man hat sonach den Gehalt an Kohlensäure und an Chinin; der des Wassers berechnet sich aus dem Verlust.

0,399 Grm. kohlensaures Chinin gaben:

0,3210	Grm. Chinin,
0,0422	„ Kohlensäure,
0,0358	„ Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



denn man hat in Procenten ausgedrückt:

	Berechnet.	Gefunden.
Chinin	80,21	80,45
Kohlensäure	10,88	10,58
Wasser	8,91	8,97

Sechs Analysen gaben ähnliche Resultate.

Da das Salz neutral ist, so giebt seine Zusammensetzung die Aequivalentzahl des Chinins, entsprechend der von Liebig angenommenen Zahl.

Die Zersetzbarkeit des kohlensauren Chinins bei wenig hoher Temperatur bestätigt aufs Neue, dass dieses Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft, also durch Behandlung einer Lösung eines Chininsalzes mit kohlensaurem Alkali, nicht erhalten werden kann. Der sich bildende Niederschlag besteht nur aus Chinin, welches auch nach längerem Auswaschen eine mehr oder weniger grosse Menge des angewendeten Carbonats enthält; und dieses letztere ist es, welches bei der Behandlung mit Säuren ein Aufbrausen veranlasst; schmilzt man aber den Niederschlag in einer Glasröhre, so entweicht keine Spur Kohlensäure.

Das oben vom Chinin Gesagte, gilt auch von dem Cinchonin und vielleicht von allen andern vegetabilischen Basen.

XVIII.

Ueber die in einigen Pilzen enthaltenen Säuren.

Von
Dessaignes.

(Compt. rend. Novbr. 1853, p. 782.)

Braconnot hat unter dem Namen Boletsäure (*acide bolétique*) und Schwammsäure (*acide fungique*) zwei in den Pilzen vorkommende Säuren beschrieben. Seit dem Herbst des vergangenen Jahres hatte ich diese Säuren, um sie zu analysiren, dargestellt, und obgleich Bolley die Zusammensetzung der ersteren derselben schon vor mir angegeben hat, halte ich es doch nicht für unnütz, die Resultate, welche ich meinerseits erhalten habe, zu veröffentlichen.

Ich habe die Boletsäure aus *boletus pseudo-igniarius* dargestellt, in welchem sie von Braconnot entdeckt worden ist; doch habe ich sie in geringer Menge auch in andern Pilzen gefunden. Diese Säure ist sehr leicht rein zu erhalten, da sie in Wasser sehr wenig löslich ist; die vergleichende Untersuchung derselben zeigte, dass sie mit der Fumarsäure identisch ist. Die aus dem Silbersalz dargestellte freie Säure gab in der Leere getrocknet bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 41,85 p. C. Kohlenstoff und 3,73 Wasserstoff. Die Formel $C_8H_4O_8$, d. i. die der Fumarsäure, verlangt 41,38 Kohlenstoff und 3,45 Wasserstoff. Das bei 100° getrocknete Silbersalz gab beim Glühen 65,01 p. C. Silber, die Formel verlangt 65,45 p. C.

Die aus Pilzen gewonnene saure Flüssigkeit, aus welcher die Boletsäure durch Concentration und Krystallisation entfernt war, wurde mit Ammoniak gesättigt und durch Chlorcalcium gefällt; dadurch wurde eine beträchtliche Menge phosphorsauren Kalks abgeschieden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde erhitzt; es entstand sogleich ein weisser

krystallinischer Niederschlag. Dieses Kalksalz wurde ausgewaschen, eine Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure krystallisirte nicht, sie wurde durch essigsäures Bleioxyd gefällt. Das Bleisalz krystallisirte nicht; durch Kochen mit Wasser wurde eine kleine Menge eines löslichen Bleisalzes ausgezogen; der unlösliche Theil wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit erhielt ich concentrisch gruppirte Prismen, die sich in einigen Tagen in grosse einzelne Krystalle verwandelten; dieselben verbrennen ohne Rückstand und stimmen hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften vollständig mit denen der Citronensäure überein. Das bei 100° getrocknete Silbersalz wurde mit Kupferoxyd verbrannt und das Silber als Chlorsilber bestimmt; ich erhielt 13,96 p. C. Kohlenstoff, 1,21 p. C. Wasserstoff und 62,67 p. C. Silber. Die Formel des citronsauren Silberoxyds $C_{12}H_5O_{14}, 3Ag$ verlangt 14,03 p. C. Kohlenstoff, 0,98 p. C. Wasserstoff und 63,15 p. C. Silber.

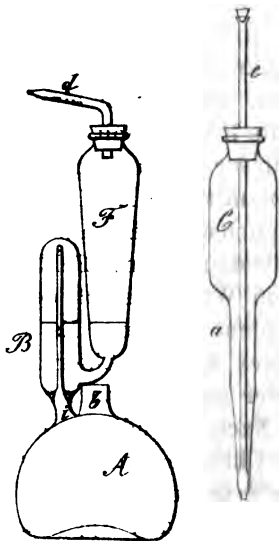
Die Flüssigkeit, aus welcher beim Erwärmen der citronsaure Kalk gefällt worden war, wurde mit Bleizucker und dann mit Bleiessig behandelt, um die Schwammsäure (*ac. fungique*) abzuscheiden. Das Bleisalz wurde in die Wärme gestellt und krystallisirte in grosser Menge. Durch Decantation trennte ich die Krystalle von einem leichteren nicht krystallinischen Pulver, und aus den so gereinigten Krystallen schied ich durch Schwefelwasserstoff eine noch gefärbte, nicht krystallisirende Säure ab, die ich bis zur halben Sättigung mit Ammoniak versetzte; ich erhielt ein Salz, das in der Form des sauren äpfelsauren Ammoniaks krystallisirte und das durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnte. Essigsäures Bleioxyd fällte aus der wässrigen Lösung dieses reinen Salzes ein Bleisalz, welches vollständig krystallisirte, und aus dem ich durch Schwefelwasserstoff eine farblose, in der Leere verworren krystallisirende, zerfliessliche Säure abschied. Diese Säure besass alle Eigenschaften der Aepfelsäure. Bei längerem Erhitzen in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre verwandelte sie sich in Pumarsäure. Mit Kalk fast neutralisirt und zum Kochen erhitzt liess sie ein pulveriges

Kalksalz fallen, welches in verdünnter Salpetersäure gelöst Krystalle von der Form des zweifach-äpfelsauren Kalkes gab. Das saure Ammoniaksalz lieferte beim Erhitzen bis 180° die schwer lösliche Substanz, die man unter gleichen Umständen aus dem sauren äpfelsauren Ammoniak erhält. Die Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes gab 13,59 p. C. Kohlenstoff, 1,58 p. C. Wasserstoff und 62,18 p. C. Silber; die Formel des äpfelsauren Silberoxyds $C_8H_4O_{10}, 2Ag$ verlangt 13,79 p. C. Kohlenstoff, 1,15 p. C. Wasserstoff und 62,07 p. C. Silber.

Die Schwammsäure scheint sonach nur ein Gemenge von Aepfelsäure mit Citronsäure und Phosphorsäure zu sein.

XIX.

Modification des Kohlensäureapparates Bd. LX, pag. 34.



Eine sehr zweckmässige Aenderung des Apparats zur Bestimmung der Kohlensäure, den ich Bd. LX, pag. 34 beschrieben habe, scheint mir die hier in $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse abgebildete zu sein, die Herr Geissler in Berlin neuerdings in Anwendung gebracht.

Vergleicht man diesen mit der Abbildung auf pag. 35, Bd. LX, so sieht man, dass das Gefäss mit Schwefelsäure B, welches die Trocknung der entweichenden Kohlensäure bewerkstelligen soll, aus zwei mit einander communicirenden

Theilen *B* und *F* besteht, von welchen je nach verändertem Druck im Innern des geschlossenen Apparats bald der eine, bald der andere die ganze Schwefelsäure aufzunehmen im Stande ist.

Die Anordnung des zur Aufnahme der Salzsäure bestimmten Gefässes *C*, welches ungefähr bei *a* in den Hals *b* des Gefässes *A* eingesmirt ist, unterscheidet sich von der des frühern Apparats nur ein wenig in der Gestalt.

Der ganze Apparat, wenn *C* in *A* luftdicht eingesetzt ist, und durch Lüftung der Stopfröhre *c* Salzsäure in *A* einfließt und Kohlensäureentwicklung entsteht, bietet nun den Vortheil dar, dass die Röhre *c* während der ganzen Dauer des Versuchs durch einen Kork verschlossen bleiben kann, ohne dass man bei etwaigem Temperaturwechsel ein Zurücksteigen der Schwefelsäure aus *B* nach *A*, oder bei heftiger Einwirkung der Salzsäure auf die kohlen-säure Verbindung ein Heraustreiben von Flüssigkeit durch Gas aus *c* zu fürchten hat. Tritt eine Verminderung des Gasdrucks in *A* ein, so dringt Luft durch das Rohr *d* in *F* und durch die Schwefelsäure in *F* und *B* und das Rohr *i* nach *A* hinein. Die einzige Vorsicht, welche bei Handhabung dieses Apparats zu nehmen ist, betrifft die Abmessung des richtigen Volums der concentrirten Schwefelsäure, welche für den Fall eines schnellen Eindringens von Luft durch *F* nach *i* niemals einen so hohen Stand in *B* einnehmen darf, dass Tropfen derselben in die Röhre *i* mit eindringen können. Endlich bietet auch dieser Apparat noch eine grössere Leichtigkeit dar, die quantitative Ermittlung der entweichenden Kohlensäure möglichst scharf anzustellen, indem man die, wenn auch unbedeutenden, Fehler vermeiden kann, welche durch den Wassergehalt der eindringenden Luft verursacht werden können. Es bedarf nämlich nur der Verbindung eines kleinen Chlorcalciumrohres mit *d*, welches während der ganzen Dauer des Versuchs befestigt bleiben kann. Nach beendigter Kohlensäureentwicklung kann dann das Chlorcalciumrohr mit der ihres Pfropfes entledigten Röhre *c* verknüpft werden und man saugt unmittelbar an *d* Luft durch den Apparat.

XX.

Ueber die Analyse des Gusseisens.

Von

Campbell Morfit und James C. Booth.

(Chem. Gaz. Octbr. 1853. No. 264, pag. 388 und No. 265, pag. 411.)

(Schluss von Bd. LXI, pag. 30.)

Um das Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Aluminium, Kupfer und den Phosphor zu bestimmen, werden 5 Grm. des abgemeisselten Gusseisens in einem Becherglas (von 8 Unzen Inhalt) mit rauchender Salpetersäure übergossen. Die kühl gestellte Masse versetzt man nach 12 Stunden mit reiner Salpetersäure und erwärmt sie bis ungefähr 100°. Ist Alles bis auf einige unlösliche Flocken gelöst, so entfernt man die Deckplatte und lässt zur Trockne dampfen. Dann löst man in starker Salzsäure auf, verdünnt die Lösung und filtrirt. Auf dem Filter bleibt ein Rückstand (a), der Zinn und Titan enthält. Das Filtrat wird auf die übrigen oben angeführten Metalle folgendermaassen untersucht:

Zuerst wird kohlenstoffreies Ammoniak zugesetzt, um Thonerde und die Oxyde des Chroms, Mangans und Eisens in Verbindung mit Phosphorsäure zu fällen. Gelöst bleiben die andern Salze und ein Antheil Manganoxysalz, ebenso Magnesia; ist aber Eisen in grossem Ueberschuss vorhanden, so fällt alles Mangan mit nieder. Man filtrirt schnell ab, wäscht mit heissem Wasser und legt den Niederschlag auf dem Filter (b) bei Seite. Das durch Abdampfen concentrirte Filtrat wird mit seinem doppelten Volum Alkohol vermischt und durch einige Tropfen Schwefelsäure von seinem Kalkgehalt befreit.

Das Filtrat vom schwefelsauren Kalk wird zur Trockne gebracht, um die Ammoniaksalze durch Glühen zu verjagen. Die geglühte Masse löst man wieder in Wasser, theilt sie in zwei gleiche Theile und bestimmt den einen zur Fällung durch Chlorbaryum, um aus dem erhaltenen

schwefelsauren Baryt auf den Gehalt der Lösung an schwefelsauren Salzen zu schliessen, und darnach das Kupfer zu fällen; den andern zur Bestimmung der Magnesia und Alkalien. Ist der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und aus dem Filtrat das überschüssige Chlorbaryum durch Schwefelsäure wieder entfernt, so fällt man durch Schwefelwasserstoff das Kupfer und zieht es aus dem Gemenge mit schwefelsaurem Baryt durch Königswasser aus, um es auf die gewöhnliche Art mit Kali zu fällen. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung wird durch Schwefelammonium auf Nickel und Kobalt geprüft, gewöhnlich fanden sich aber von diesen Metallen nur Spuren vor.

Wenn aus der zweiten Portion schwefelsaurer Lösung die Magnesia als phosphorsaures Ammoniakdoppelsalz gefällt ist, berechnet man aus dem Gehalt der Schwefelsäure, S, der schwefelsauren Magnesia und der gesammten Sulphate das Gewicht der Alkalien β , aus welchem sich durch die Formel $2,9136 \beta - 2,258 S$ das Gewicht des Kali ergibt, das Uebrige ist Natron.

Der Inhalt des Filters (b) wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt, mit Schwefelammonium gefällt und darauf sogleich mit zwei flüssigen Drachmen Kalilösung von 1,3 spec. Gew. versetzt. Nach erfolgtem Absetzen wird die klare überstehende Lösung abgegossen, der Rückstand noch einmal mit 6 Drachmen derselben Kalilösung erwärmt, dann verdünnt, abfiltrirt und mit Schwefelammonium ausgewaschen.

Die Schwefelmetalle des Eisens und Mangans werden in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und wieder in Salzsäure gelöst; das Eisenoxyd durch kohlen-sauren Baryt ausgefällt und aus dem mit Schwefelsäure behandelten Filtrat das Mangan durch kohlen-saures Natron. Es wird geglüht und als Mn₂O₃ bestimmt. Eisenoxyd und kohlen-saurer Baryt werden in Salzsäure gelöst, Baryt durch Schwefelsäure entfernt und Eisenoxyd nachher durch Ammoniak niedergeschlagen. Die Erfahrung bewies, dass auf diese Art Mangan und Eisen sich genau trennen liessen,

wenn man die Lösung 12 Stunden mit dem kohlensauren Baryt hatte stehen lassen.

Die Kalilösung, welche phosphorsaure Thonerde und phosphorsaure Alkalien enthielt, wurde mit Salpetersäure erwärmt, um überschüssigen Schwefelwasserstoff zu zerstören, dann mit Ammoniak phosphorsaure Thonerde gefällt und im Filtrat die Phosphorsäure durch eine gewogene Menge Eisendraht nach Berthier's Methode. Die phosphorsaure Thonerde wurde auf die gewöhnliche Weise in Salzsäure gelöst, und durch Weinsäure, Ammoniak und Magnesiumsalz die Phosphorsäure ausgefällt, wornach die Flüssigkeit zur Trockne gedampft, der Rückstand geglüht, dann mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen und aus der wässrigen Lösung desselben die Thonerde durch Ammoniak abgeschieden wurde.

Das Eisenoxyd, welches noch Phosphorsäure und Thonerde enthielt, wurde in dem einen Versuch in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron übersättigt und die zur Trockne gebrachte Masse in einem Platintiegel mit 2 Th. Kieselsäure und 6 Th. Soda auf je 1 Th. Phosphat geschmolzen (nach Berzelius), das Geschmolzene mit Wasser ausgekocht und die Lösung des phosphorsauren Natrons von den Silicaten des Eisens und der Thonerde abfiltrirt. Letztere wurden wie gewöhnlich durch Salzsäure zerlegt, die Thonerde vom Eisen mittelst Kali geschieden und aus der salzsauren Lösung durch kohlensaures Ammoniak gefällt, nachdem sie vorher auf bekannte Art von Kieselsäure völlig befreit war.

Aber es war nicht alle Thonerde beim Auskochen des Silicats mit Wasser ungelöst geblieben und daher mit in die Lösung des phosphorsauren und kieselsauren Natrons gegangen, und verunreinigte daher die Phosphorsäure, welche durch Eisen (nach Berthier) gefällt wurde. Daher und weil die zugleich mit ausgeschiedene Kieselsäure nur durch Abdampfen der sauren Lösung zur Trockne wegzuschaffen ist, wobei eine Verflüchtigung von Phosphorsäure unvermeidlich, haben die Verf. jene Methode Berzelius's unanwendbar gefunden und die oben erwähnte mit Wein-

säure etc. beibehalten. Eben so verwerfen sie die Methoden von Fuchs, Ullgren und Reynoso.

Der Rückstand auf dem ersten Filter (*a*) von der Auflösung des Eisens in Salpetersäure, welcher die Kohle, Schlacke, Zinn und Titan enthielt, wurde auf beide letztere Metalle untersucht, da die übrigen Bestandtheile nach einer früher angegebenen Methode schon bestimmt waren. Gewöhnlich fanden sich nur Spuren von Zinn und Titan. Sie wurden durch Schmelzen mit Soda auf Kohle und mit Soda im Tiegel entdeckt, im erstern Fall gab es reducirtes Zinn, im zweiten titansaures Natron, aus welchem sich durch Zusatz von Säure Titansäure ausschied.

Um Arsenik, Antimon und Schwefel im Gusseisen zu ermitteln, nehmen die Verf. 5 Grm. und lösen sie in 1 Unze reiner Salpetersäure unter allmählichem Zusatz von 15 Grm. chlorsauren Kalis auf, dampfen zur Trockne, lösen in Salzsäure wieder auf, filtriren und fällen (nach Reinsch) Arsenik und Antimon durch Kupfer, schaben den Metallniederschlag ab und glühen in einer an beiden Seiten offenen Röhre. Das Sublimat von arseniger Säure wird mit dem abgeschnittenen Theil der Röhre gewogen, in Salzsäure gelöst und durch Rückwägen der Röhre bestimmt. Antimon ist in der Regel nicht vorhanden; man macht die Prüfung darauf zugleich mit der vorläufigen Prüfung im Marsh'schen Apparat, indem die schwarzen Flecken mit unterchlorigsaurem Natron behandelt werden.

Schwefel befindet sich als Schwefelsäure in der salzsauren Lösung und wird durch Chlorbaryum gefällt.

XXI.

Ueber die Trennung einiger Metalloxyde.

Von

Flajolot.

(Ann. des mines. 1853, 3te Lief. p. 641.)

Im Laufe des Jahres 1851 sind in der Provinz Algier mehrere Lager von Fahlerz entdeckt worden, in denen sich eine grosse Menge von Varietäten dieses Minerals fand. Ich wollte sie sämmtlich analysiren, allein ich erkannte bald die Unmöglichkeit, das Kupfer vom Zink und Nickel durch Fälln mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung vollständig zu trennen, da immer bedeutende Mengen der letzteren Metalle durch das Schwefelkupfer mit niederge-rissen werden. Rivot und Bouquet, die dies ebenfalls erkannten, haben ein Mittel zur Trennung des Kupfers vom Zink angegeben, das jedoch zur Trennung von Nickel nicht anwendbar ist; ich habe daher mittelst anderer bisher in der anorganischen Chemie nicht angewendeter Reagen-tien jene Metalle zu scheiden gesucht, und zwar bediene ich mich des unterschwefligsauren Natrons und der Jod-wasserstoffsäure. Durch letztere trenne ich das Kupfer nicht nur vom Zink, Nickel und Kobalt, sondern auch vom Arsenik und Antimon, so dass durch diese Säure das Kupfer fast aus allen seinen Erzen isolirt erhalten werden kann.

Mittelst des unterschwefligsauren Natrons lässt sich das Kupfer von den aus saurer Lösung durch Schwefel-wasserstoff nicht fällbaren Metallen aufs Vollständigste ab-scheiden. Wird die saure Lösung eines Kupfersalzes zum Kochen erhitzt und mit dem genannten Reagens versetzt, so fällt alles Kupfer als Cu_2S , während sich schwefelsaures Natron und eine der Säuren des Schwefels bilden, welche auf dieselbe Menge Sauerstoff wie die Unterschwefelsäure eine grössere Menge Schwefel enthalten. Man verfährt auf folgende Weise:

Es ist gut, wenn die Kupferlösung keine Salzsäure und nur sehr wenig Salpetersäure enthält; sie muss daher mit Schwefelsäure bis zur Entfernung dieser Säuren abgedampft werden; man fügt dann Wasser hinzu, erhält die Lösung im Kochen und versetzt sie mit einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht. Setzt sich derselbe zu Boden, und enthält die darüberstehende Flüssigkeit nur suspendirten Schwefel, so ist alles Kupfer ausgefällt. Man filtrirt das Schwefelkupfer ab, wäscht es mit kochendem Wasser aus und verwandelt es auf die gewöhnliche Weise in Kupferoxyd. Das gefällte Schwefelkupfer Cu_2S wäscht sich leicht aus, ohne sich dabei zu oxydiren; es ist daher überflüssig, dem Waschwasser Schwefelwasserstoff zuzufügen.

Die übrigen Metalle bestimmt man nach den gewöhnlichen Methoden in der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit; man muss dieselbe jedoch zuvor mit Salpetersäure kochen, um die durch die Einwirkung des Schwefelalkalis auf das Kupfersalz gebildete geschwefelte Säure zu zerstören. Das käufliche unterschwefligsaure Natron ist für diesen Zweck nicht rein genug; man muss der Lösung desselben ein wenig kohlen-saures Natron zufügen und filtriren.

Es wurde gesagt, es sei gut, eine von Salzsäure und Salpetersäure freie Lösung zur Fällung des Kupfers anzuwenden, doch ist das nicht unbedingt nöthig. Setzt man Schwefelsäure hinzu, was stets nothwendig ist, und fällt dann mit unterschwefligsaurem Natron, so muss letzteres bei Anwesenheit der Salzsäure nur in viel grösserer Menge zugesetzt werden, da sich das entstehende Kupferchlorür Cu_2Cl nur schwer und mittelst eines grossen Ueberschusses zersetzen lässt. Salpetersäure und das unterschwefligsaure Natron zersetzen sich in der Wärme gegenseitig mit grosser Heftigkeit und nur nachdem erstere zerstört ist, fällt das Kupfer.

Zur Prüfung des Verfahrens löste ich in Salpetersäure 0,918 Grm. reines Kupfer und 0,392 Zinkoxyd; das Kupfer wurde auf die angegebene Weise als Schwefelkupfer ge-

fällt und dieses in Königswasser gelöst; die Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann mit Ammoniak versetzt und daraus durch Kochen mit Kali das Kupferoxyd gefällt. Das so erhaltene Oxyd ist viel weniger voluminös und leichter auszuwaschen als das aus einer nicht ammoniakalischen Lösung gefällte.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure behandelt und das Zink mit kohlensaurem Natron gefällt. Ich erhielt so, das Aequivalent des Kupfers \approx 395,6 genommen, 1,137 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,9075 Kupfer und 0,392 Grm. Zinkoxyd.

Ich löste ferner 1,112 Grm. reines Kupfer und 0,514 Grm. Kobalt und Nickeloxyd in Königswasser, fügte Schwefelsäure, die durch ein gleiches Volum Wasser verdünnt war, hinzu und kochte bis zur Verflüchtigung der anderen Säuren, indem ich den Hals des Kolbens neigte, um Verlust durch Spritzen zu vermeiden, übrigens verfuhr ich wie oben und erhielt 1,392 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 1,118 Kupfer und 0,515 Grm. Kobalt- und Nickeloxyd. Endlich löste ich noch 1,027 Grm. Kupfer mit den Oxyden von Mangan, Eisen, Zink, Kobalt und Nickel in Königswasser auf und erhielt bei dem angegebenen Verfahren 1,286 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 1,0262 Grm. Kupfer.

Diese Resultate beweisen die Genauigkeit der Methode.

Die zweite Methode der Fällung des Kupfers beruht auf der Unlöslichkeit des Kupferjodürs in mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuertem Wasser, welches einen Ueberschuss von schwefliger Säure enthält. Jodkalium kann man zur Fällung des Kupfers nicht anwenden, da der geringste Ueberschuss desselben das Kupferjodür wieder auflöst, und auch Jodwasserstoffsäure ist unanwendbar, wenn die Kupferlösung Salpetersäure enthält. Bringt man jedoch zu einer nur schwach sauren Lösung eines schwefelsauren oder salpetersauren Salzes erst eine ziemlich grosse Menge schwefliger Säure und dann Jodwasserstoffsäure, so wird das Kupfer bis auf unwägbare Spuren, welche gelöst bleiben, ausgefällt. Es ist sehr leicht, die Jodwasserstoffsäure zu diesem Zwecke darzu-

stellen; man braucht nur Jod in schwefliger Säure zu lösen; es bilden sich Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure, welche letztere im Laufe der Operation ohne allen Nachtheil ist.

Man verfährt daher auf folgende Weise:

Die kupferhaltige Substanz wird in Salpetersäure*) gelöst und die Lösung zur Entfernung des grössten Theils der überschüssigen Säure abgedampft, mit Wasser verdünnt, und, wenn Antimon zugegen ist, mit Weinsteinensäure versetzt. Bleibt nach längerem Digeriren ein Rückstand, so filtrirt man ihn ab und fügt zum Filtrat schweflige Säure und Lösung von Jod in schwefliger Säure. Letztere ist in geringen Portionen und nur so lange zuzusetzen, als noch ein Niederschlag entsteht, da zu grosser Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure einen, wenn auch nur sehr geringen Theil des gebildeten Kupferjodürs wieder auflösen könnte. Man lässt wenigstens 12 Stunden stehen und filtrirt, wenn einige Tropfen Jodwasserstoffsäure Nichts mehr fällen. Das Auswaschen des Niederschlags muss mit einiger Vorsicht geschehen, da sich das Kupferjodür sehr leicht an dem Filter hinaufzieht, und über den Rand desselben steigt.

Um die Menge des gefällten Kupfers zu bestimmen, könnte man den Niederschlag auf einem gewogenen Filtersammeln und wägen, wie man es gewöhnlich bei der Bestimmung des Schwefelantimon thut; allein es ist vortheilhafter, das Kupferjodür zu lösen und die Lösung durch Kali zu fällen. Als Lösungsmittel kann man Königswasser nehmen; man verfährt dann wie bei der Lösung des Schwefelkupfers. Auch kann man das Kupferjodür mit Ammoniak digeriren, wobei es sich schnell auflöst; die Lösung oxydirt sich durch Stehen an der Luft in wenigen Stunden, worauf man filtrirt und mit Kali kocht. Besser noch ist es, den Niederschlag mit Wasser in einen Kolben

*) Müsste man Königswasser anwenden, so ist die Salzsäure nach vollendeter Lösung durch Kochen mit Schwefelsäure vollständig zu verjagen; indessen sind fast alle Kupfererze in Salpetersäure löslich. —

zu spülen, das Filtrat hinzuzufügen und einen Strom Chlor in die Flüssigkeit zu leiten. Die Lösung geht rasch vor sich, und die Flüssigkeit enthält Kupferchlorid CuCl , Jod- und Chlorwasserstoffsäure. Man filtrirt und fällt das Kupferoxyd durch Kali.

Zur Prüfung löste ich 1,165 reines Kupfer und 0,452 Zinkoxyd in Salpetersäure. Die Lösung wurde fast zur Trockne verdampft, mit Wasser verdünnt, und auf die angegebene Weise behandelt.

In die vom Kupferjodür abfiltrirte zinkhaltige Flüssigkeit leitete ich Schwefelwasserstoffgas, um zu sehen, ob sie noch Kupfer enthielte; es schied sich eine geringe Menge Schwefel aus, die durch Schwefelkupfer kaum gelblich-grau gefärbt war, ich filtrirte und glühte; der bleibende Rückstand war unwägbar; mittelst einer titrirten Lösung von Schwefelnatrium fand ich, dass er $\frac{2}{5}$ eines Milligrm. Kupfer enthielt, eine Spur, die bei allen Analysen vernachlässigt werden kann. Aus dem Kupferjodür wurden erhalten 1,334 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 1,164 Grm. Kupfer. Das Zink wurde durch kohlen-saures Natron gefällt und ich erhielt genau die Menge des angewendeten Zinkoxyds, nämlich 0,452 Grm.

Ich löste ferner 0,980 Grm. reines Kupfer und 0,501 Grm. Nickeloxyd in Königswasser, fügte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss hinzu, kochte bis zur Verjagung aller Salzsäure und fällte das Kupfer und dann das Nickel. Ich erhielt 1,227 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,979 Grm. Kupfer und 0,500 Grm. Nickeloxyd. Aus der vom Kupferjodür abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch Schwefelwasserstoff noch $\frac{3}{5}$ eines Milligrm. Kupfer gefällt.

Endlich löste ich 1,244 Grm. Kupfer in Salpetersäure und fügte kohlen-saures Manganoxyd, salpetersaures Eisenoxyd, Zinkoxyd, schwefelsaures Nickeloxyd, salpetersaures Kobalt, arsenige Säure und metallisches Antimon hinzu. Der Ueberschuss der Säure wurde verdampft, dann Wasser und Weinsteinsäure zugefügt. Nachdem sich Alles gelöst hatte, wurde das Kupfer wie vorher gefällt; ich erhielt 1,557 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 1,2428 Grm. Kupfer. Die andern Metalle wurden nicht bestimmt, nur versuchte

ich, Kupfer in ihrer Lösung zu entdecken, konnte aber keine Spur desselben nachweisen. Das Kupferjodür hatte Eisen mit niedergezogen, ich entfernte dasselbe, indem ich zu der mit Chlor behandelten Lösung des Kupferjodüres Ammoniak setzte. Der Niederschlag wog nur 0,001 Grm.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass eine Lösung von Jod in schwefliger Säure, das Kupfer aus seinen mit schwefliger Säure versetzten Verbindungen mit Schwefelsäure und Salpetersäure vollständiger ausfällt, als Schwefelsäure den Baryt. Denn in 200 Grm. Flüssigkeit blieben 0,0004 Grm. Kupfer gelöst, während ich in einer gleichen Menge einer mit Schwefelsäure gefällten Chlorbaryumlösung fast 0,002 Grm. schwefelsauren Baryt fand.

Trennung des Kupfers von Quecksilber kann durch die angegebene Methode nicht ausgeführt werden. Dieselbe gelingt jedoch vollständig, wenn man die Lösung dieser beiden Metalle mit kohlensaurem Natron sättigt, Cyankalium (in hinreichender Menge) zusetzt, bis das anfangs sich ausscheidende Kupfercyanür wieder gelöst ist, und endlich Schwefelammonium hinzufügt, wodurch nur das Quecksilber niedergeschlagen wird.

Trennung des Kupfers von Wismuth. Wismuth wird fast vollständig zugleich mit dem Kupferjodür niedergeschlagen. Um beide Metalle zu trennen, kann man sich des Verfahrens bedienen, das ich zur Scheidung des Mangans von Kobalt angeben will.

Die Trennung des Mangans von Kobalt, Zink etc. beruht auf der Unlöslichkeit des kohlen-sauren Manganoxyduls in Cyankalium, während die Carbonate des Zinks, Kobalts, Nickels und selbst des Kupfers in Cyankalium leicht löslich sind. Man darf jedoch nicht eine Lösung aller dieser Metalle mit kohlen-saurem Natron fällen, und darauf Cyankalium hinzufügen, da dann das ungelöst bleibende kohlen-saure Manganoxydul immer kohlen-saures Kobaltoxyd zurückhalten würde, das durch keinen Ueberschuss des Cyankaliums entfernt werden könnte. Neutralisirt man aber die Lösung mittelst kohlen-sauren Natrons ohne etwas zu fällen, und setzt dann einen Ueberschuss von Cyankalium, das frei von kohlen-saurem und cyansauren Kali ist, hinzu

(das Cyankalium muss durch Sättigung einer Kalilösung mittelst Blausäure bereitet sein), so fällt ein grauer, bald grün werdender Niederschlag, welcher sich mit der Zeit in einem sehr grossen Ueberschuss von Cyankalium löst. Fügt man dann kohlen-saures Natron hinzu und kocht die Flüssigkeit, so wird alles Mangan als kohlen-saures Salz ausgefällt. Es ist nicht einmal nöthig, den sehr grossen Ueberschuss von Cyankalium zuzusetzen um das Mangan-cyanür zu lösen; es genügt, nachdem man das Cyankalium hinzugesetzt hat, einige Stunden zu erhitzen und dann die Lösung des kohlen-sauren Natron zuzugiessen. Wenn letztere zu der kochenden Flüssigkeit kommt, verschwindet die grüne Farbe des Niederschlags; derselbe wird weiss, was die Umwandlung des Cyanürs in kohlen-saures Salz beweist. Man filtrirt ihn, wäscht ihn mit heissem Wasser aus, glüht und wägt.

Um das Kobalt zu erhalten, muss man das überschüssige Cyankalium durch eine Säure zersetzen, kohlen-saures Natron hinzufügen, eindampfen und an der Luft glühen. Beim Lösen des Rückstandes in Wasser bleibt das Kobalt-oxyd zurück.

Ich löste 0,536 Grm. rothes Manganoxyd und 0,672 Kobaltoxyd in Salzsäure, trennte sie auf die angegebene Weise und fand 0,535 Manganoxyd und 0,670 Kobaltoxyd.

Der Fehler bei der Bestimmung des Kobaltoxyds kann daher rühren, dass dasselbe beim zweiten Glühen nicht dieselbe Menge Sauerstoff absorbirt hatte, als beim ersten. Ausserdem löste ich 0,477 Grm. Manganoxyd zugleich mit Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd in Salzsäure und fand in der Lösung 0,478 Grm. Manganoxyd.

XXII.

Ueber das Verhalten des Schwefelarseniks
gegen kohlen-saures Alkali.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Wenn man das Schwefelarsenik AsS_2 mit kohlen-saurem Alkali gemengt in einer kleinen Glasröhre schmilzt, so erhält man einen Spiegel von metallischem Arsenik; die geschmolzene Masse enthält ein Schwefelsalz vom höchsten Schwefelarsenik AsS_5 mit dem alkalischen Schwefelmetall, und arsenik-saures Alkali. Es verwandeln sich hierbei 5 Atome des Schwefelarseniks AsS_2 unter Abscheidung von 2 Atomen metallischen Arseniks in 3 Atome AsS_5 , welche mit dem Alkali das erwähnte Schwefelsalz und arsenik-saures Alkali bilden.

Schmilzt man das Schwefelarsenik AsS_2 mit kohlen-saurem Alkali in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man einen starken Spiegel von Arsenik, aber das Gemenge verliert dadurch den Arsenikgehalt nicht vollständig, welche Meinung ziemlich verbreitet ist. Denn das gebildete Schwefelsalz vom höchsten Schwefelarsenik AsS_5 mit dem alkalischen Schwefelmetall wird durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas nicht zersetzt, sondern nur das zu gleicher Zeit entstandene arsenik-saure Alkali, welches sich dadurch in Alkali-hydrat verwandelt, während metallisches Arsenik verjagt wird, das zugleich mit dem Arsenik entweicht, das durch die Verwandlung von AsS_2 in AsS_5 entstanden ist.

Wenn das arsenik-saure Alkali durch Wasserstoffgas reducirt wird, so geht es zuerst in ein arsenichtsaures Salz über, dessen Gegenwart man gewöhnlich auch in der geschmolzenen Masse findet.

Wird das Schwefelarsenik AsS_2 mit kohlen-saurem Alkali geschmolzen, so erhält man kein Sublimat von metal-

lichem Arsenik. Es erzeugt sich neben arseniksaurem Alkali ohne Abscheidung von Arsenik das Schwefelsalz des höchsten Arseniksulphids mit dem alkalischen Schwefelmetall.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn das Schwefelarsenik AsS_3 mit einem Gemenge von kohlsaurem Alkali und überschüssigem Schwefel in einem Glaskölbchen, oder in einem Strome von Wasserstoffgas geschmolzen wird. Es entsteht nur das Schwefelsalz des höchsten Sulphids, und es verflüchtigt sich nur der überschüssig hinzugesetzte Schwefel.

Schmelzt man aber das Schwefelarsenik AsS_3 mit kohlsaurem Alkali in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man einen Spiegel von metallischem Arsenik. Während das durchs Schmelzen gebildete Schwefelsalz des Arseniks im Strome des Wasserstoffgases unzersetzt bleibt, wird das entstandene arseniksaure Alkali reducirt, und es sublimirt sich metallisches Arsenik. Eben so wie durch Wasserstoffgas wird auch durch Kohlenpulver das sich bildende arseniksaure Alkali reducirt, wenn man das höchste Schwefelarsenik AsS_3 mit kohlsaurem Alkali und Kohle in einem Glaskölbchen zusammenschmelzt.

XXIII.

Ueber den Ammoniakgehalt des fern von Städten gefallenem Regenwassers.

Von
Boussingault.

(*Compt. rend.* Nov. 1853. p. 798.)

Im Laufe einer Reihe von Untersuchungen, die ich zur Bestimmung des Ammoniakgehalts in Regenwässern vor-

Journ. f. prakt. Chemie. LXI. 2.

genommen hatte, habe ich gefunden, dass derselbe zu Anfang und zu Ende eines Regens verschieden ist. Das während eines Gewitters am 5. Juli zu Anfange aufgefangene Regenwasser enthielt im Liter 0,5 Milligr. Ammoniak, das darauf gesammelte 0,4 Milligr. Diese Differenz fällt fast innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; allein nach einigen Stunden wurden nur 0,06 Milligr. des Alkali's gefunden. Diese Beobachtung erregte zunächst meine Aufmerksamkeit.

Bei einem am 5. August um 8 U. 30 M. des Morgens beginnenden Regen wurden nach einander zwei Partien des Regenwassers aufgefangen; die erste enthielt 4, die zweite nur 1,71 Milligr. Ammoniak. So war die Abnahme des Ammoniakgehalts constatirt, und ich beschloss eine Reihe von Versuchen hierüber anzustellen.

Bisher hatte ich das Regenwasser in Gefässen von Weissblech oder Porzellan gesammelt; allein ich musste Vorkehrungen treffen, die mir gestatteten grössere Mengen selbst bei schwachem Regen aufzufangen; der Recipient musste also eine grössere Oberfläche darbieten. Eine sehr feine Leinwand*) wurde an Pfählen, die in die Erde geschlagen waren, befestigt; dieselbe hing in der Mitte ein Wenig herab und war 1,5 M. über Rasen-Boden ausgespannt. Unter der tiefsten Stelle des Tuches war ein Trichter von Weissblech angebracht, dessen Durchmesser 80 C.-M. betrug und der in eine Röhre auslief, welche klein genug war um in den Hals einer Flasche eingelassen zu werden. Das Tuch bot eine Horizontalfäche von 4,922 □ Met.; fiel also 1 Mm. Regen auf dieselbe, so müssten 4,922 Liter Wasser in den Trichter gekommen sein, wenn das Tuch nicht durchnässt worden wäre. Ich fand, dass das Volumen des zurückgehaltenen Wassers 80 C.-M. betrug, welches am

*) Ich glaubte ursprünglich, dass selbst sehr feine Leinwand aus der Luft Ammoniak aufnehmen und dann an das Regenwasser abgeben könne. Allein Versuche, die vergleichsweise mit Regenwasser angestellt wurden, das im Regenschirm von Eisenblech aufgefangen war, überzeugten mich, dass die Leinwand keinen merklichen Einfluss auf den Ammoniakgehalt ausübt.

Ende jeder Beobachtung dem Volumen des Regens zugerechnet werden musste. —

Da man einen solchen leinenen Recipienten erst in dem Augenblicke, in welchem man den Regen voraussieht, ausspannt, so hat er den Vorthell, nicht wie ein fester Recipient so zahlreichen Eventualitäten ausgesetzt zu sein, welche die Natur des Wassers verändern können. Ist die Luft ruhig, so kann man mit demselben die Menge des Regens hinlänglich genau bestimmen; das ist jedoch nicht möglich, wenn es windig ist; auch ist es unerlässlich, in eintziger Entfernung ein Udometer zu haben. War die Menge des Regens in letzterem gemessen worden, so habe ich der Gleichmässigkeit wegen immer das Volumen des Wassers berechnet, welches bei ruhigem Wetter von dem grossen Recipienten aufgefangen worden wäre.

Vom 26. Mai bis 16. Novbr. habe ich auf dem Liebfrauenberg 75 Regenwässer gemessen und 137 Ammoniakbestimmungen auf die früher angegebene Weise ausgeführt. Ich werde mich begnügen, einige der auffallendsten Resultate anzuführen.

Am 26. August begann der Regen Abends 4 U. 30 M. Es hatte seit 2 Tagen nicht geregnet. Um 6 Uhr hörte man den Donner, um 6 U. 15 M. regnete es nicht mehr. 6,85 Liter Wasser waren aufgefangen worden.

Regen in Millim. metern.	Aufgefangenes Wasser. Liter.	Ammoniak		
		in 1 Liter Wasser. Milligr.	im aufgefangenen Wasser. Milligr.	
0,25	1,25	3,75	4,69	Erster Theil
0,20	1,00	1,91	1,91	Zweiter „
0,20	1,00	1,33	1,33	Dritter „
0,20	1,00	0,61	0,61	Vierter „
0,20	1,00	0,53	0,33	Fünfter „
0,33	1,00	0,64	1,02	Sechster „
1,38	6,85		10,02	

Menge des Ammoniak in 1 Lit. Regenwasser im Mittel 1,47 Milligr.

Am 28. August begann der Regen Morgens 7 U. 30 M. und dauerte bis 11 Uhr schwach fort. 10,6 Liter Wasser wurden aufgefangen.

Regen in Milli- metern.	Aufgefän- genes Wasser. Liter.	Ammoniak		
		in 1 Liter Wasser. Milligr.	im aufgefangenen Wasser. Milligr.	
0,20	1,0	1,15	1,15	Erster Theil.
0,20	1,0	0,77	0,77	Zweiter „
0,20	1,0	0,61	0,61	Dritter „
0,20	1,0	0,23	0,23	Vierter „
0,20	1,0	0,14	0,14	Fünfter „
0,20	1,0	0,08	0,08	Sechster „
0,20	1,0	0,10	0,10	Siebenter „
0,73	3,6	0,03	0,11	Achter „
<hr/> 2,13	<hr/> 10,6		<hr/> 3,19	

Menge des Ammoniak in 1 Lit. Regenwasser im Mittel 0,30 Milligr.

Desselben Tages, Abends 6 Uhr, fiel ein starker Platzregen, welcher eine Viertelstunde anhielt. Man sammelte 3,3 Liter Wasser. Das erste Liter enthielt 1,38 Milligr. Ammoniak, die beiden letzten 0,96 Milligr.

Man sieht, dass das Wasser um 11 Uhr des Morgens am Ende des ersten Regens nur eine zweifelhafte Spur Ammoniak enthielt. Als nach einer Unterbrechung von sieben Stunden der Regen wieder begann, enthielt es im Liter 1,38 Milligr. Diese Erscheinung habe ich im Laufe der Untersuchungen regelmässig wieder beobachtet. Regnet es an einem Tage mehrere Male, so enthält das am Ende des früheren Regens aufgefangene Wasser immer weniger als das am Anfange des späteren aufgefangene, wie kurz auch die Zeit während der es nicht regnet sein mag.

In der Nacht vom 5. zum 6. Septbr. erhob sich einer der heftigsten Orcane; Bäume wurden entwurzelt. Am 6. September dauerte der Wind mit äusserster Heftigkeit fort, indem er seine Richtung mehrfach änderte. Um 10 Uhr des Morgens fing es an zu regnen und es regnete fort bis zum 7. September. In dem grossen Udometer waren 102,62 Liter Wasser aufgefangen worden.

Regen in Milli- metern.	Aufgefän- genes Wasser.	Ammoniak		
		in 1 Liter Wasser.	im aufgefangen- en Wasser.	
Millim.	Liter.	Milligr.	Milligr.	
0,20	1,0	1,43	1,43	Erster Theil.
0,20	1,0	0,49	0,49	Zweiter „
0,41	2,0	0,31	0,62	Dritter „
2,19	10,8	0,31	3,35	Vierter „
6,50	32,0	0,21	6,72	Fünfter „
3,55	17,5	0,08	1,40	Sechster „
7,78	38,55	0,08	3,07	Siebenter „
20,84	102,65		17,08	

Menge des Ammoniak in 1 Lit. Regenwasser im Mittel 0,17 Milligr.

Man sieht, dass das Regenwasser zuletzt fast kein Ammoniak mehr enthielt. Der siebente und letzte Theil war in der Zeit vom 6. Sept. Abends 10 Uhr bis 7. Sept. Morgens 5 U. 30 M. aufgefangen worden. Der Regen hielt nur eine halbe Stunde inne. Von Morgens 6 bis 8 Uhr wurden 5,7 Liter Wasser erhalten und dasselbe enthielt schon wieder im Liter 0,4 Milligr. Ammoniak.

Den 24. September. Es hatte seit dem 7. Septbr. keinen Tropfen geregnet. Das Wetter war immer sehr schön gewesen und der Boden so hart geworden, dass er nur mit Mühe bestellt werden konnte. Am 24. zwischen 11 und 12 Uhr fing es bei schwachem Westwind an zu regnen. Anfangs fielen sehr grosse Tropfen, aber so einzeln, dass erst in 1 Stunde 1 Liter Wasser in dem grossen Udometer aufgefangen wurde. Nach und nach nahm der Regen zu, um 1 Uhr fiel er sehr stark, von da an liess er allmählich nach bis Nachmittag 3 Uhr, wo er aufhörte.

Regen in Milli- metern.	Aufgefän- genes Wasser.	Ammoniak		
		in 1 Liter Wasser.	im aufgefangen- en Wasser.	
Millim.	Liter.	Milligrm.	Milligrm.	
0,20	1,0	6,59	6,59	Erster Theil.
0,20	1,0	3,07	3,07	Zweiter „
0,41	2,0	1,40	2,80	Dritter „
0,41	2,0	0,39	0,78	Vierter „
0,78	3,55	0,36	1,28	Fünfter „
1,94	9,55		14,52	

Dies Resultat beweist, wie mehrere andere Beobachtungen, dass der Regen nach starker Trockenheit reicher an Ammoniak ist, als nach einer regnerischen Periode.

Thau. Einige Male hatte sich auf dem grossen Udo-meter während der Nacht so viel Thau niedergeschlagen, dass ich seinen Ammoniakgehalt bestimmen konnte.

	Wasser in Milli- metern.	Aufgefän- genes Wasser.	Ammoniak in 1 Liter.	
	Millim.	Liter.	Milligrm.	
Nacht v. 18—19. Aug.	0,25	1,25	3,14	
„ „ 9—10. Sept.	0,16	0,8	6,20	
„ „ 11—12. „	0,18	0,9	6,20	
„ „ 21—22. „	0,20	1,0	6,20	
„ „ 24—25. „	0,33	1,6	1,02	Nach einem Re-
„ „ 27—28. „	0,18	0,9	6,20	gentage.

Nebel. Vom 26. October Nachmittag bis 27. October Abends 7 Uhr war bei dem Liebfrauenberg ein sehr dicker Nebel, welcher 1,7 Liter sehr durchsichtiges und geruchloses Wasser lieferte. Während der folgenden Tage hatte ich mehrere Male Gelegenheit, vom Nebel niedergeschlagenes Wasser zu sammeln. Bei der Untersuchung erhielt ich folgende Resultate:

	Wasser in Milli- metern.	Aufgefän- genes Wasser.	Ammoniak in 1 Liter Wasser.	
	Millim.	Liter.	Milligrm.	
26—27. Oct.	0,35	1,7	5,28	Sehr dicker Nebel.
27—28. „	0,07	0,4	7,21	Nebel währ. d. Nacht.
4. Novbr.	0,26	1,3	5,13	„ am Tage.
6—7. Nov.	0,33	1,6	2,50	„ währ. d. Nacht.
7. Novbr.	0,33	1,6	3,00	„ währ. d. Nacht.
8. „	0,24	1,2	4,56	„ am Morgen.
14—16. Nov.	0,50	2,55	49,71	„ vom 14. Mrgns. bis 16. Abends.

Der Nebel vom 14. bis 16. November war durch seine Ausdehnung und Undurchsichtigkeit merkwürdig. Das Wasser, welches er absetzte, war vollkommen durchsichtig, allein es enthielt die grösste Menge Ammoniak, die ich je in einem meteorischen Wasser gefunden habe, denn im Liter waren fast 2 Decigramm kohlensauren Ammoniaks aufgelöst. Eine solche Lösung musste eine deutlich alkalische Reaction geben; in der That färbte das von dem Nebel vom 14. bis 16. November abgesetzte Wasser geröthetes Lakmuspapier augenblicklich blau.

Man sieht, dass der Ammoniakgehalt des Nebels nicht geringer ist, als der des Thaus.

Ich habe die angegebenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Dieselbe giebt für jeden Regen die Zahl der im grossen Udometer aufgefangenen Liter Wasser und die in Millimetern ausgedrückte Höhe des Regens, die Menge Ammoniak, die in einem Liter des in den verschiedenen Beobachtungsphasen aufgefangenen Wassers enthalten ist, und endlich den Ammoniakgehalt des gesammten Regenwassers.

Durch Einsicht in die Tabelle erkennt man, dass constant der Ammoniakgehalt um so geringer wird, je später das Wasser nach dem Beginn des Regens aufgefangen ist. Auch sieht man, und dies ist eine Folge des Vorhergehenden, dass der Ammoniakgehalt bei häufigem Regen im Allgemeinen geringer ist. Die Differenz ist erst dann sehr merklich, wenn die Regengüsse eine Wasserhöhe von 1 bis 5 Millimeter geliefert haben.

Stellt man die Regen in eine Reihe zusammen, je nach der Menge Wasser, die sie in das Udometer lieferten, so hat man für den Ammoniakgehalt in 1 Liter Wasser folgende Zahlen:

	Ammoniak im Liter.
Von 20—31 Millimeter	0,41 Milligramm.
„ 15—20 „	0,40 „
„ 10—15 „	0,45 „
„ 5—10 „	0,45 „
„ 1— 5 „	0,70 „
„ 0,5— 1 „	1,21 „
„ 0—0,5 „	3,11 „

Diese Thatfachen erklären sich übrigens aus der Natur des Carbonats, welches ohne Zweifel dem Regen den grössten Theil seines Ammoniakgehalts giebt. Dieses Carbonat ist flüchtig und löslich. Zufolge der ersteren dieser Eigenschaften enthält es die Luft als Dampf, den der Boden, sobald er hinlänglich feucht ist, fortwährend ausstösst; und es ist klar, dass das Salz, da es löslich ist, von den meteorischen Wässern aufgenommen wird, und dass der Regen, wenn er anfängt, von demselben mehr aufgelöst enthalten muss, als wenn er aufhört. So wie der Regen vorüber ist, verflüchtigt sich das Salz wieder und

zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist, und je mehr die physikalische und die chemische Beschaffenheit des Bodens die Verflüchtigung begünstigt. Eine sehr kurze Zeit, während der es nicht regnet, genügt, damit die untersten Schichten der Atmosphäre kohlen-saures Ammoniak wieder aufnehmen, welches durch den nächsten Regen wieder auf die Erde geführt wird. Es besteht also ein ewiger Wechsel von Aufsteigen in Gasform und Niederfallen in gelöstem Zustande. Anders verhält es sich mit dem salpetersauren Ammoniak, welches sich ebenfalls in den meteorischen Wässern findet.

Seit Cavendish's schönen Untersuchungen weiss man, dass durch elektrische Funken in feuchter Luft Salpetersäure und Ammoniak gebildet werden. Da es nun in der Regel regnet, wenn es donnert, so wird das Salz sogleich gelöst. Es geht demnach die Bildung des salpetersauren Ammoniaks innerhalb der Gewitterwolken vor sich. —

Als ich vor mehr als 15 Jahren den Einfluss, welchen dieses Phänomen auf die Vegetation üben muss, angab, glaubte ich wohl, dass man in Europa, wo die Gewitter nicht sehr häufig sind, wenig geneigt sein werde, der Elektrizität der Wolken eine so bedeutende Wirksamkeit zuzuschreiben, als es von mir geschehen war. Allein wenn man abgesehen von dem, was ausserhalb der tropischen Gegenden geschieht, nur die Aequinoctial-Zone betrachtet, so kann man sich, wie ich schon damals angegeben habe, überzeugen, dass während des ganzen Jahres ununterbrochen elektrische Entladungen in der Atmosphäre stattfinden, so dass ein Beobachter an dem Aequator, wenn sein Gehör fein genug wäre, ununterbrochen Donner hören würde. Und in der That geht aus den 40 Jahre lang angestellten Beobachtungen von Don Celestino Mutis, und ebenso aus Humboldt's und aus meinen 10jährigen Untersuchungen hervor, dass für einen Punkt der Tropengegend die Zeit der Gewitter genau von der Stellung der Sonne in der Ekliptik abhängig ist. Sie tritt zweimal im Jahre ein, wenn die Sonne dem Zenith am nächsten steht, wenn also die Declination der Sonne der Breite des Orts gleich ist, beide in gleichem Sinne genommen.

Das durch den Regen dem Boden zugeführte salpetersaure Ammoniak verwandelt sich unter dem Einflusse von Kalksteinen in kohlen-saures, und wird so eines der wirksamsten Agentien der Vegetation, indem es zur Bildung der stickstoffhaltigen Substanzen der Pflanzen beiträgt.

Aber man findet das salpetersaure Ammoniak nicht blos im Gewitterregen: Ben-Jones in England und Barral in Frankreich haben es zu jeder Jahreszeit im Regen nachgewiesen, also unter Umständen, in welchen die Atmosphäre kein Zeichen von Electricität giebt. Da das Salz, wie ich mich überzeugt habe, nicht flüchtig ist, so muss es wie das Kochsalz und die übrigen löslichen nichtflüchtigen Substanzen, die man in meteorischen Wässern entdeckt, als Staub in der Luft suspendirt gewesen sein. Diese Annahme, dass feste Körperchen in einem gasartigen Mittel suspendirt seien, scheint zwar auf den ersten Anblick etwas gewagt; allein man darf nur bedenken, in wie fein zertheiltem Zustande sich jene unter Umständen befinden. So geben z. B. die unwägar kleinen Theilchen des Meerwassers, welche bei der Brandung einer Welle in die Luft erhoben werden, ihre festen Molecule, bestehend in Chlorür, bald an die Luft ab. Diese letzteren müssen natürlich noch viel kleiner sein, als die sie enthaltenden flüssigen Theilchen, da im Meerwasser nur ungefähr 0,03 p. C. salziger Bestandtheile aufgelöst sind. Die Winde, ferner die durch Ungleichheiten der Temperatur veranlassten Luftströmungen; vulkanische Eruptionen, welche ununterbrochen Gase, Dämpfe und Asche in der Luft verbreiten, bewirken, dass selbst in die höchsten Regionen Körperchen geführt werden, die der Oberfläche oder dem Innern der Erde, vielleicht gar dem noch feuerflüssigen Theile derselben entrissen worden sind. In den Erscheinungen, welche der Organismus der Pflanzen und Thiere darbietet, spielen jene in der Luft so fein zertheilten verschiedenartigen Substanzen gewiss eine bedeutendere Rolle, als in der Regel angenommen wird. Ein in ein dunkles Zimmer fallender Sonnenstrahl zeigt uns, dass sie ununterbrochen die Luft erfüllen. Sie stellen gewissermassen einen Contact der entferntesten Individuen her, und es ist wohl möglich, dass sie zum Theil

Ursache des an stark bevölkerten Orten so häufig sich findenden schlechten Gesundheitszustandes sind. —

Die Gesamtmenge des zu Liebfrauenberg in der Zeit vom 26. Mai bis 8. November als Regen, Thau oder Nebel gefallenen, im Udometer aufgefangenen Wassers betrug 1730 Liter und enthielt 0,898 Grm. Ammoniak, d. i. durchschnittlich im Liter $\frac{1}{2}$ Milligramm.

XXIV.

N o t i z e n.

- 1) *Ueber einige Beizmittel für den Buntdruck oder die Färbung gewebter Stoffe*
von Higgin.

(Chem. Gaz. Nov. 1853. No. 266. p. 440.)

Um Zinnoxid und Thonerde als Beizmittel anzuwenden, fällt man am zweckmässigsten Zinnchlorid mit Natron im Ueberschuss, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, und setzt zu dieser Lösung Thonerde-Natron, welches auf ähnliche Weise aus Alaun bereitet wird. Für je 14 Pfund Zinn, die sich in der Lösung des zinnsauren Natrons befinden, wendet man so viel Alaun an, dass darin 1 Pfund Thonerde enthalten ist. Sollte auch etwas Zinnoxid in der Lösung des Beizmittels erforderlich sein, so wird zum Zinnchlorid vor seiner Fällung mit Natron Zinnchlorür zugefügt.

Bei der Anwendung dieses Beizmittels verdünnt man es auf 12° Twaddell, taucht die Zeuge ein und säuert sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure aus. Dadurch befestigt sich auf dem Zeug eine Verbindung von Thonerde und Zinnoxid, auf welche nach dem Auswaschen gedruckt werden kann. Bisweilen mag es auch zweckmässig sein, die Zeuge blos in zinnsaurem Natron zu tränken und in einer Schwefelsäure, die ein wenig Alaun enthält, auszusäuern. Ein saures Beizmittel, welches Zinnsäure und

Thonerde enthält, fertigt man aus Zinnchlorid und Chloraluminium an.

Das eben erwähnte alkalische Beizmittel kann auch zur Trockne gedampft und dann für jedesmalige Anwendung aufgelöst werden.

2) *Patentirtes Verfahren zur Sodafabrikation.*

(Chem. Gaz. Nov. 1853. No. 266, p. 436.)

Man nimmt 68 Pfund gebrannten und pulverisirten Gyps, setzt dazu 8 Pfd. fein pulverisirte Kohle und mischt gut durch einander. Das Gemenge wird unter fortwährendem Umrühren in einem Flammenofen bis zur schwachen Rothgluth durch und durch erhitzt und dann mit 60 Pfd. feinkörnigen Kochsalzes auf's Innigste vermischt, während die Hitze bis zur hellen Rothgluth gesteigert wird. Wenn das Gemisch nach und nach flüssig geworden, setzt man pulverisirte Coaks zu, rührt gut unter und unterhält die Temperatur der fließenden Masse, bis alles Chlor entwichen ist. Dann zieht man die Masse aus dem Ofen, laugt die erkaltete Masse aus, dampft die filtrirte Lösung zur Trockne, mischt den trocknen Rückstand mit feiner Kohle und kohlen-sauren Kalk und erhitzt dieses Gemisch auf die bekannte Art in Sodaöfen. Das Schmelzprodukt wird schliesslich ausgelaugt, wie bei dem gewöhnlichen Prozess der Sodadarstellung.

Dieses Verfahren beruht also zunächst auf einer Umwandlung des Kochsalzes mit dem aus dem Gyps vorher gebildeten Schwefelcalcium in Schwefelnatrium und Chlorcalcium; wie aber letzteres sein Chlor verlieren soll, ist nicht recht begreiflich, da bekanntlich auch in der Weissgluth Chlorcalcium durch Kohlensäure nur wenig zersetzt wird, und der Wasserdampf, welcher es nach langer Zeit wohl zersetzt, gleichzeitig auch das gebildete Schwefelnatrium wieder zersetzen würde.

Ob dieses Patent im Grossen in Anwendung gekommen, ist nicht berichtet.

3) *Ueber oxydirtes Rose'sches Metall.*

Von Prof. Rud. Wagner.

In Folge meiner Beobachtung, dass eine Legirung von Kalium mit Natrium bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt*), und der bekannten Thatsache, dass ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Aequivalenten leichter schmilzt, als jedes der kohlensauren Alkalien für sich, suchte ich das Verhalten des oxydirten Rose'schen Metalles in der Hitze zu ermitteln. Die unter dem Namen des Rose'schen Metalles bekannte Legirung, aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn bestehend, schmilzt schon bei 93,75° C. Um zu erfahren, ob die Leichtflüssigkeit der Legirung auch auf die Oxyde der in ihr enthaltenen Metalle übergehen würde, mengte ich

2,22 Gramm Wismuthoxyd

1,08 „ Bleioxyd

1,27 „ Zinnoxid

mit einander und erhitzte das Gemenge in einem Tiegel. Es bedurfte aber einer langanhaltenden Rothglühhitze, um das Gemenge zum unvollständigen Schmelzen zu bringen. Leichter schmelzbar als ein Gemenge der Oxyde ist ein Gemenge der Schwefelmetalle, und es ist nicht unmöglich, dass die leichte Schmelzbarkeit gewisser in der Natur vorkommender Sulfosalze, wie Zinkenit, Plagionit, Jamesonit, Federerz etc., in der Leichtflüssigkeit der Gemenge der in diesen Mineralien enthaltenen Metalle ihren Grund hat. Ich hielt es der Mühe werth, dieses, wenn auch negative Resultat, zu veröffentlichen. —

4) *Ueber den Cancrinit aus dem Tunkinskischen Gebirge.*

Von N. v. Kokscharow.

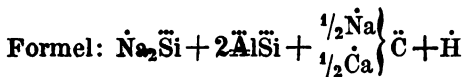
(Poggendorf's Annalen. XC, p. 613.)

Das Mineral stammt aus der Graphitgrube Marienskoj westlich von Irkutsk im tunkinskischen Gebirge, eingewachsen in einen Granit, der Zirkon, Kalkspath, Moroxit

*) D. Journ. LV. p. 489.

und Magnet Eisenstein enthielt. Es ist gelblich, hat deutlichen Blätterdurchgang und stimmt in allen Eigenschaften mit Cancrinit überein, namentlich mit dem Cancrinit von Litchfield in den vereinigten Staaten. Damit stimmt auch die Zusammensetzung überein, welche Herr v. Struve ermittelte; dieselbe ist in 100 Th.:

Si	38,33
Al	28,55
Ca	4,24
Na	20,37
C u. H	8,51
	100,00

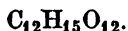


Die äussere Farbe des Cancrinites ist bei einigen Stücken citronengelb, innen bläulich-grau. Spaltbarkeit nach drei Winkeln unter 120° , parallel den Flächen eines hexagonalen Prismas; Spaltungsflächen sehr glänzend. Härte = 5,5. Spec. Gewicht = 2,449. Fettglanz. Löst sich in Salpetersäure unter starkem Brausen; die Flüssigkeit gelatinirt nach kurzer Zeit. In der Platinzange erhitzt wird das Mineral weiss und undurchsichtig, schmilzt alsdann zu blasigem Glas; mit Borax klare Perle, eben so mit Phosphorsalz unter Bildung eines Kieselskeletts; mit Soda blasiges Glas.

5) Ueber Phycit und Erythromannit.

Von Rud. Wagner.

Die von Lamy aus *Protococcus vulgaris**) dargestellte Zuckerart erhielt den Namen *Phycit* und die Formel



Diese Substanz hat in Bezug auf ihre Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem von Stenhouse aus

*) Dies. Journ. LVII, p. 27.

der *Roccella Montagnei* erhaltenen *Erythromannit* (Erythroglucin) welchem Strecker*) die Formel $C_8H_{10}O_8$ gab; nun ist:

$$3 \frac{C_8H_{10}O_8}{2} = C_{12}H_{15}O_{12}.$$

Es scheint daher der Phycit identisch mit dem Erythromannit zu sein.

6) Ueber Paramorphosen in der organischen Chemie.

Von Rud. Wagner.

Unter Paramorphosen versteht Scheerer**) bekanntlich jene Art von Pseudomorphosen, bei welchen unter der Scheinhülle eines Krystallindividuums von bestimmter Form ein Complex von Krystallindividuen einer andern Form des nämlichen Körpers umschlossen ist. Die von Scheerer angeführten Beispiele des Vorkommens von Paramorphosen beziehen sich auf unorganische Körper und namentlich Mineralien. Aber auch die organische Chemie scheint Paramorphosen darzubieten. Wenn man nämlich die Schwespath ähnlichen Krystalle von Alloxan mit 8 At. Wasser ($C_8H_2N_2O_8 + 8aq.$ nach Gmelin und Gerhardt) erwärmt, so verwandeln sie sich unter Abscheidung von Wasser in Alloxan mit 2 At. Wasser ($C_8H_2N_2O_8 + 2aq.$; wasserfreies Alloxan nach Liebig und Wöhler). Es geschieht dies unter Bildung von Pseudomorphen nach Alloxan mit 8 At. Wasser, welche aus schwach roth gefärbten Aggregaten von Alloxan mit 2 At. Wasser bestehen. Obgleich nun Alloxan mit 8 At. Wasser rhombisch und Alloxan mit 2 At. Wasser monoklinoëdrisch krystallisirt, so kann man doch wegen des verschiedenen Wassergehaltes beider Verbindungen nicht von Dimorphie sprechen, welche zur vollkommenen Paramorphose nothwendig ist. Vorstehendes Beispiel zeigt demnach Paramorphosenbildung unter Verlust eines Theils des Krystallwassers.

*) Liebig und Kopp, Jahresber. pro 1847 und 48, pag. 763.

**) Dies. Journ. LVII, pag. 60.

7) *Ueber die Methode der Eisenbestimmung nach Fuchs.*

Von Dr. Julius Löwe.

Da ich diesen Winter in meinem Laboratorium mehrere der bekannten Methoden der quantitativen Eisenbestimmungen einer genauen Prüfung unterwerfen liess, so schaltete ich in diese Reihe der Untersuchungen auch die bekannte Methode von Fuchs ein. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass hier die Mittheilung der erlangten Resultate für manchen Analytiker nicht uninteressant sein möchte. Zu den einzelnen Bestimmungen wurde dünner oxydfreier Clavierdraht genommen; die weitere Ausführung war die bekannte.

Versuche.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Genommen	0,185	0,161	0,126	0,212	0,064	0,282	0,202
Gefunden	0,179	0,158	0,122	0,212	0,061	0,278	0,201
Differenz	0,006	0,003	0,004	—	0,003	0,004	0,001

Bei den zu obigen Versuchen genommenen Mengen wurde das Kochen mit dem blanken metallischen Kupfer so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit nur matt grünlich gefärbt, was meistens in $\frac{3}{4}$ Stunden anhaltenden Siedens erreicht war. Die Methode lässt wohl an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, wenn ihre Anwendung für specielle Fälle Berücksichtigung findet.

8) *Diamant-Krystalle.*

In der Sitzung der Berliner Akademie vom 10. Novbr. legte Herr G. Rose einen Diamant-Krystall von ausserordentlicher Schönheit vor aus dem Besitze des als Freund der Mineralogie und als Sammler seltener und kostbarer Mineralien bekannten Commerzienrath Löwenstimm aus Petersburg, der zufällig in Berlin anwesend war.

Der Diamant hat die Form eines fast regelmässig ausgebildeten Octaäders. Seine Grösse zwischen 2 entgegengesetzten Ecken beträgt 5,5 Linien Preuss. und sein Gewicht 2,0747 Grammen oder 10,2221 Karath*). Er ist vollkommen durchsichtig und farblos, und bis auf einen kleinen,

*) Wenn 1 Mark kölnisch, oder 16,72 Karath = 233,8128 Grm.

fast nur mit der Lupe sichtbaren Fleck und einige noch kleinere Bläschen im Innern ganz rein. Die Flächen sind stark glänzend, wenn auch nicht vollkommen eben, da sie grösstentheils eine Menge kleiner dreiseitiger Erhöhungen haben, die aber nur unbedeutend hervortreten, und deren Seiten nicht parallel den Seiten der Octaëderflächen liegen, sondern eine gerade entgegengesetzte Lage haben, und den Winkeln derselben entsprechen. Die Kanten des Krystalls sind schwach abgerundet und nach den Ecken zu deutlich eingekerbt, so dass hier kleine sich rechtwinklig kreuzende, aber etwas gekrümmte Kanten sichtbar werden. Hieraus, wie auch aus der ganz übereinstimmenden Beschaffenheit der Flächen, und der Lage der dreiseitigen Erhöhungen auf denselben, die den Kanten eines Tetraëders parallel gehen, ergibt sich, dass der Krystall ein Zwillingkrystall ist, und aus 2 mit den Kanten sich rechtwinklig kreuzenden Oktaëdern besteht, die an den Ecken abgestumpft sind, und deren Abstumpfungsfächen nun so gross geworden sind, dass sie sich fast untereinander berühren. Dadurch erhält der Zwillingkrystall das Ansehen eines Octaëders, dessen Flächen nun ganz gleichartig erscheinen, was bei einfachen Krystallen, wenn sie in der Form von Octaëdern erscheinen, nicht der Fall ist, indem dann die einen abwechselnden Flächen immer mehr oder weniger glänzend erscheinen als die andern, oder sich anderweitig verschieden verhalten.

Ausserdem legte Herr G. Rose noch einen ganz kugelförmigen Diamant desselben Besitzers vor, der 3,4 Linien im Durchmesser und eine ganz rauhe Oberfläche hatte, und daher nicht durchsichtig war; ferner 2 andere grosse tafelförmige Zwillingkrystalle von der bekannten dreiseitigen Gestalt, einen schönen durchsichtigen und glänzenden Krystall von rosenrother Farbe, und endlich 2 grosse schwarze Diamanten, von denen der eine eine kugelförmige Gestalt und 6 Linien Durchmesser, der andere eine mehr unförmliche Gestalt und nach der längsten Ausdehnung eine Grösse von fast einem Zoll hatte. Der erste war von einem für solche schwarze unförmliche Diamanten ungewöhnlichen Glanze.

XXV.

Notiz über Maumené's Versuch, die Zusammensetzung complementärer Farben zu Weiss betreffend.

Von
Rudolf Wagner.

Maumené hat bekanntlich vor drei Jahren mitgetheilt, dass man die Zusammensetzung complementärer Farben zu Weiss sehr schön vermittelt einer rosenrothen Kobaltoxydullösung und einer grünen Nickeloxydullösung zeigen könne. Damit der Versuch vollständig gelingt, ist es erstens nothwendig, dass die betreffenden Metallösungen vollkommen rein, zweitens, dass sie hinreichend verdünnt seien. Ich habe gefunden, dass eine Lösung von 1 Theil trocknen salpetersauren Oxydsalzes in 20 Th. Wasser sich am besten eignet. Als ich den Versuch quantitativ anstellte, um zu erfahren, wie gross die Quantität des Kobaltsalzes sei, die eine bestimmte Menge Nickelsalz zur vollständigen Ergänzung seiner grünen Farbe zu Weiss bedürfe, machte ich die interessante Beobachtung, dass gleiche Gewichtstheile, mithin auch gleiche Aequivalente Kobalt und Nickel nothwendig sind, um in ihren Verbindungen ihre rothen und grünen Farben zu Weiss zu ergänzen.

Wenn man die fast farblose Lösung abdampft, so tritt bei einer gewissen Concentration, wahrscheinlich bei dem Zeitpunkt, bei welchem das in der Lösung enthaltene *rosenrothe* Kobaltsalz in das *grüne* übergeht, plötzlich eine grüne Färbung ein. Der durch Kali in der fast ungefärbten Lösung sich bildende Niederschlag ist schmutzig weiss und nimmt durch tagelanges Verweilen in der Flüssigkeit eine grünliche Färbung an.

Ich bin damit beschäftigt, den Versuch zu wiederholen und werde in der nächsten Zeit die Resultate desselben mit den analytischen Belegen veröffentlichen.

Ich bemerke nur vor der Hand, dass, um ein Salz zu erhalten, welches genau 1 Atom Kobalt auf 1 At. Nickel enthält, man auf folgende Weise zu verfahren hat. Man stellt vollkommen reines krystallisirtes *Kaliumnickelcyanür* $KCy + NiCy$ dar und setzt zu dessen wässriger Lösung eine verdünnte Lösung von Kobaltchlorür, es bildet sich *Kobaltnickelcyanür* $CoCy + NiCy$, das man durch Glühen zerstört. Gleichviel welche Oxydationsstufe hierbei zurückbleibt, so hat man dennoch in einem bestimmten Gewicht des Glührückstandes stets gleiche Gewichtstheile = gleiche Aequivalente Kobalt und Nickel.

Wir haben somit ein neues Beispiel von dem Zusammenhange der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper und gewinnen dadurch wichtige Anhaltspunkte für eine künftige Farbenlehre, vielleicht auch für eine künftige physikalische Bleichmethode. Was ist in der That die instinctmässige Anwendung des Lakmus beim Tünchen der Wände, des Neublauen beim Stärken der Wäsche, der massenhafte Verbrauch des Ultramarins in den Zuckerraffinerien und Papierfabriken. Anderes, als eine Variation der Maumené'schen Versuche?

XXVI.

Ueber die Anwendung des Chlors bei Analysen. Bericht über eine Arbeit von Rivot, Beudant und Daguin.

Von
Pelouze.

(*Compt. rend. Decbr. 1853, p. 835.*)

Das Chlor wird schon seit langer Zeit bei der Analyse von Mineralsubstanzen angewendet, und zwar theils, indem man letztere bei erhöhter Temperatur einem Strome trocknen Gases aussetzt, theils, indem man auf nassem Wege operirt.

Der *ersten* Methode bedient man sich zur Trennung der Körper, deren Chlorüre flüchtig sind, wie Schwefel, Arsenik, Zinn, Antimon von solchen, die nicht flüchtige Chlorverbindungen bilden, wie Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt etc. Allein da auch die letzteren Chlorüre nicht absolut feuerbeständig sind, so ist die Trennung auf trockenem Wege fast nie ganz scharf, und sie kann nur in der Hand eines sehr geschickten und mit der Methode vertrauten Analytikers ein exactes Resultat geben. Bei der zweiten Methode kann das Chlor als Oxydationsmittel wirken. Es oxydirt z. B. Eisen und Kobalt, und verwandelt die arsenige Säure in Arseniksäure, wenn man sie in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst hat. Hierauf beruht bekanntlich die von Gay-Lussac angegebene chlorometrische Probe. Allein das Chlor gestattet eine viel allgemeinere Anwendung in der analytischen Chemie, und dieses nachzuweisen ist der Zweck dieser Arbeit.

Die Versuche der Verfasser beziehen sich nur auf die Anwendung des Chlors auf nassem Wege in alkalischen oder sauren Flüssigkeiten.

Bei Gegenwart eines freien Alkali ist die oxydirende Wirkung des Chlors äusserst energisch und die Körper werden meist in ihre höchste Oxydationsstufe übergeführt. Man kann somit leicht Metalle oder Oxyde, welche mit Sauerstoff Säuren bilden, in lösliche Salze überführen, und auf diese Weise von in Alkalien unlöslichen Oxyden trennen. Bei Anwesenheit freier Säure ist die Einwirkung viel weniger heftig und nur sehr wenige Metalle, als Blei und Mangan werden oxydirt, indem sie sich in unlösliche Bi-oxye verwandeln.

Erster Fall.

Wirkung des Chlors in alkalischen Lösungen.

Schwefelblei wird in vollständig unlösliches Bleioxyd und schwefelsaures Alkali umgewandelt. Somit ist die schwierige Frage über die vollständige Trennung des Bleis von Schwefel gelöst, und eine eben so sichere als schnelle Methode zur Analyse des Bleiglanzes gegeben.

Bleioxyd, in Kali gelöst, wird durch das Chlor in Bioxyd verwandelt, welches bei Gegenwart von überschüssigem Kali gelöst bleibt, indem es mit dem Alkali eine lösliche Verbindung eingeht. Man kann demnach das Bioxyd des Bleis, je nach den Umständen, die willkürlich geändert werden können, in reinem Zustande frei ausscheiden, oder an Alkali gebunden in Lösung erhalten.

Eisenoxydhydrat, natürliches und künstliches, wird sogleich zu Eisensäure oxydirt, die sich mit dem Alkali verbindet, und eine sehr dunkelrothe Lösung giebt. Dies hat schon Fremy angegeben, als er die Eisensäure entdeckte. Diese Säure bildet sich nicht, wenn man die Temperatur der alkalischen Flüssigkeit bis unter 0° erniedrigt. Eben so wenig bildet sie sich, wenn die Temperatur über 40 bis 50° steigt, sobald Quarz oder einige andere Substanzen zugegen sind, deren Eigenthümlichkeit, die gewöhnliche Wirkung des Chlors zu ändern, wir sogleich berühren wollen.

Lässt man Chlor in alkalischer Lösung auf Schwefel-eisen wirken, so löst sich der Schwefel, indem er Schwefelsäure bildet, während sich das Eisen als Sesquioxyd ausscheidet; und erst nachdem aller Schwefel in Säure verwandelt worden ist, kann das Eisenoxyd gelöst und in Eisensäure übergeführt werden.

Behandelt man auf diese Weise einen fein zerriebenen Arsenikkies, so kann man den Schwefel und das Arsen leicht als schwefelsaures und als arseniksaures Alkali gelöst, dagegen das Eisen ungelöst als Oxyd erhalten. Man erreicht dies leicht, wenn man die Einwirkung des Chlors unterbricht, sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu färben, und sie dann einige Augenblicke mit ein Wenig gepulvertem Quarz erhitzt.

Die Oxyde des Mangans werden ziemlich schnell in übermangansaures Alkali umgewandelt, wenn man sie in einer mässig concentrirten alkalischen Flüssigkeit bei einer Temperatur von 40 bis 50° der Einwirkung des Chlors unterwirft; dagegen bildet sich unter 0° kein mangansaures Salz. Lässt man die Lösung sogleich, ohne das Oxyd zu entfernen, wieder zu der gewöhnlichen Temperatur ge-

langen, so sieht man, wie sich das grüne mangansaure Kali bildet. Man kann also nach Willkühr durch die Einwirkung des Chlors Mangansuperoxyd, mangansaures und übermangansaures Alkali erhalten.

Kupferoxyd hat grosse Neigung, sich mit fixen Alkalien zu verbinden. Die Verbindung ist löslich und wird bei einem grossen Ueberschuss des Alkali selbst durch Kochen nicht zersetzt. Bei der Bestimmung des Kupfers mit Kali bildet sich immer eine grosse Menge dieser Verbindung. Man kann dies jedoch wenigstens zum grossen Theil verhindern, wenn man die Flüssigkeit vor der Fällung ammoniakalisch macht; oder noch besser, wenn man in eine alkalische Flüssigkeit, die kein Ammoniak enthält, Chlor bis ziemlich zur vollständigen Sättigung des Alkalis leitet.

Die schwefelhaltigen Erze des Kupfers können, fein gepulvert, in einer alkalischen Flüssigkeit durch die Einwirkung des Chlors leicht analysirt werden. Das Kupfer und die übrigen Metalle bleiben als Oxyde ungelöst, während Schwefel, Arsenik und Antimon vollständig gelöst werden. Die Gegenwart von Blende in diesen Mineralien vermindert im Allgemeinen die Genauigkeit der Analyse.

Die Oxyde des Kobalts und Nickels werden, wenn sie durch Kali frisch gefällt und in einer alkalischen Flüssigkeit suspendirt sind, durch einen Strom Chlor schnell in Sesquioxyd verwandelt. Bei der Analyse der kobalt- und nickelhaltigen Mineralien ist es oft mit Schwierigkeiten verbunden, diese Metalle von Arsenik und Antimon zu trennen. Leicht gelingt es auf folgende Weise:

Man behandelt das Mineral mit Salpetersäure, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, fügt einen grossen Ueberschuss von Kali hinzu, erwärmt gelinde und leitet einen Strom Chlor hinein, bis der Niederschlag vollkommen schwarz ist. Die Flüssigkeit enthält dann Arsenik und Antimon als Alkalisalze; der unlösliche Theil enthält die übrigen Metalle als Sesquioxyde, ohne irgend eine Spur von Arsenik und Antimon.

Die Phosphorsäure kann wie Arsenik und Antimon von den übrigen Metallen, welche Sesqui- oder Bioxyde

bilden, wie Eisen, Nickel, Kobalt und Blei, abgeschieden werden.

Die Bestimmung des freien Schwefels, welcher organische Stoffe enthält (so wie er zur Schwefelsäurefabrikation in Anwendung kommt), ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, wenn man ihn mit Königswasser oder durch Schmelzen mit Salpeter zu oxydiren sucht. Allein mittelst Chlor gelingt die Oxydation in einer warmen concentrirten alkalischen Lösung sehr leicht. Hat man die Menge des Schwefels zu bestimmen, die in einer Probe käuflichen Schwefels oder in einem Niederschlage von Schwefelarsenik und Schwefelantimon, oder in natürlichen Schwefelverbindungen enthalten ist, so kocht man letztere einige Stunden mit Kalilauge, wodurch der Schwefel so wie die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons aufgelöst werden. Man leitet Chlor in die Flüssigkeit; in kurzer Zeit gehen die drei Körper in Schwefelsäure, Arsensäure und Antimonsäure über, welche als Alkalisalze gelöst bleiben. Man braucht alsdann die Flüssigkeit nur mit Salzsäure anzusäuern und nachdem man das überschüssige Chlor durch Erwärmen ausgetrieben hat, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum zu fällen. Der schwefelsaure Baryt muss lange Zeit ausgewaschen, geglüht und mit Salzsäure und ein Wenig Chlorbaryum digerirt werden, und erst nachdem er zum zweiten Male gewaschen und geglüht worden ist, darf man ihn zur Bestimmung des Schwefels auf die Wage bringen. Diese Vorsicht ist durchaus nöthig, da der schwefelsaure Baryt eine gewisse Menge anderer Salze mit niederreisst, die erst nach dem Glühen durch Waschen entfernt werden können.

Die Einwirkung des Chlors in einer Kalilösung kann zur Bestimmung des Schwefels in allen Schwefelmetallen dienen, nur muss man letztere fein pulvern, einige Stunden mit einer zu 50 bis 60° erwärmten Kalilauge digeriren, und dann erst der Einwirkung des Chlors aussetzen. Der Schwefel oxydirt sich schnell zu Schwefelsäure, die an Kali gebunden gelöst wird, während die in Oxyde verwandelten Metalle ungelöst bleiben. Die abfiltrirte alkalische

Flüssigkeit wird angesäuert und daraus die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Diese Methode wird besonders bei der Analyse bleihaltiger Schwefelverbindungen mit Vortheil angewendet, da das Bleibioxyd vollständig ungelöst bleibt, und man mithin die zahllosen Unannehmlichkeiten nicht zu fürchten hat, welche die geringe Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in der Regel verursacht.

Sehr viele organische Verbindungen sind in Kalilöslich, oder werden es durch den oxydirenden Einfluss des Chlor. In der so erhaltenen Lösung treten im Allgemeinen die Reactionen eben so ein, wie bei Abwesenheit organischer Stoffe. Die Einwirkung des Chlors und der Alkalien ist auch zur Zerstörung der Filter, auf denen die Schwefelverbindungen des Zinks, Bleis und anderer mehr oder oder minder flüchtiger Metalle gesammelt wurden, von Vortheil. Man vermindert somit die bei der Verbrennung der Filter oft eintretenden Verluste.

Diese Methode kann ferner auch bei der Bestimmung der in organischen Körpern enthaltenen Mineralsubstanzen angewendet werden, und man vermeidet dabei die bei der Einäscherung unvermeidlichen Verluste.

Eine Substanz, deren Untersuchung sehr grosse Schwierigkeiten bietet, ist das vulkanisirte Caoutchouc, in welches man sehr oft Bleiweiss und Zinkoxyd bringt. Man unterwirft dasselbe zunächst der Einwirkung kochender Salpetersäure, die es angreift und in einen sehr fein zertheilten Zustand überführt. Zu der trüben Flüssigkeit setzt man Wasser und einen Ueberschuss von Kali, und leitet dann einen Strom Chlorgas in das Gemisch. Dadurch werden die Oxyde des Zinks und Bleis und eine weisse harzige Masse niedergeschlagen. Der Schwefel bleibt als schwefelsaures Alkali gelöst. Man bestimmt ihn als schwefelsauren Baryt. Den unlöslichen Theil behandelt man mit Essigsäure, welche die beiden Metalloxyde auflöst; man kann sie dann durch Schwefelwasserstoff aus dieser Lösung fällen.

Auf diese Weise kann man in kurzer Zeit die in dem Caoutchouc enthaltenen Mineralstoffe bestimmen, was ohne

Zweifel ein Beispiel einer durch die Gegenwart organischer Substanzen sehr erschwerten Analyse ist.

Zweiter Fall.

Wirkung des Chlors in einer Flüssigkeit, welche freie Essigsäure und eine gewisse Menge essigsaurer Alkalien enthält.

In diesem Fall wirkt das Chlor viel weniger energisch oxydierend, als bei Gegenwart freier Alkalien. Freier Schwefel, wie auch der der Schwefelmetalle, wird nur sehr langsam zu Säure oxydirt. Die Metalle, welche nicht sehr beständige Oxyde bilden, bleiben gelöst, oder lösen sich als Protoxyde in freier Essigsäure. Diejenigen Metalle jedoch, welche beständige, durch Essigsäure nicht zersetzbare Oxyde geben können, bilden dieselben dabei und lassen sich daher leicht von den übrigen Metallen trennen.

Blei und Mangan sind die beiden Metalle, deren Trennung von Alkalien, Magnesia etc., mehreren Metallen, insbesondere Zink, Kupfer Nickel etc. auf diese Weise am leichtesten gelingt. Das Verfahren ist folgendes:

Man bereitet eine essigsäure Lösung, die Blei- oder Manganoxyd und die andern Oxyde enthält, fügt eine gewisse Menge essigsäuren Natrons hinzu und erhitzt bis 50 oder 60°. Darauf leitet man einen Strom Chlorgas in die Flüssigkeit, den man unterbricht, sobald sich das Bioxyd abgesetzt hat, was schnell geschieht. Man wäscht durch Decantation und filtrirt.

Diesen Weg kann man nicht einschlagen, um Blei und Mangan von Eisen und Kobalt zu trennen. Bei Gegenwart dieser Metalle wird das Bioxyd schwerlich vollständig ausgefällt, und der Niederschlag enthält immer eine beträchtliche Menge Eisenoxyd und Kobaltoxyd.

Zum Schluss ist noch eines Umstandes zu gedenken, der alle Aufmerksamkeit der Chemiker verdient, nämlich der höchst merkwürdigen Eigenschaft, welche gewisse Körper, und selbst übrigens ganz wirkungslose Pulver besitzen, eine heftige Entwicklung von Sauerstoff in den alkalischen Lösungen hervorzurufen, in die das Chlor geleitet wird. Diese Erscheinung erinnert an die so merkwürdigen Zersetzungen des oxydirten Wassers und des

chlorsauren Kalis bei Gegenwart von Kupferoxyd und Manganoxyd. Der Versuch gelingt leicht und sicher, wenn man einen Strom Chlor in eine zuvor auf 90 bis 100° erwärmte Kalilösung leitet, in welcher suspendirter feiner Quarzsand, Eisenkies, Arsenikkupfer, Kupfer, die Oxyde von Kupfer, Nickel oder Kobalt enthalten sind.

Wenn diese Zersetzung beginnt, so widersetzt sie sich fast vollständig der oxydirenden Wirkung des Chlors, allein man kann sie bei der Analyse dadurch verhindern, dass man die zu untersuchenden Substanzen sehr fein pulvert.

Die erwähnte Sauerstoffentwicklung tritt bisweilen bei der Fabrikation des chlorsauren Kalis im Grossen ein, sowohl wenn man das Chlor in über 60° erwärmte Kalkmilch leitet, als auch wenn man chlorsauren Kalk mit Chlorkalium erhitzt. Die Gegenwart der Kieselsäure in dem Kalk genügt, um die Gasentwicklung und den Verlust an chlorsaurem Kali, der dadurch herbeigeführt wird, zu erklären.

XXVII.

Ueber eine neue Methode, Jod nachzuweisen und zu bestimmen.

Von
de Luca.

(*Compt. rend.* Decbr. 1853, p. 866.)

Eine sehr einfache Methode, das Jod selbst bei Gegenwart von Chlor und Brom nachzuweisen und zu bestimmen, ist folgende:

Die Flüssigkeit, welche Jod als Jodür enthält, bringt man in eine an einem Ende verschlossene Röhre und fügt einige Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform hinzu und dann eine sehr verdünnte wässrige Bromlösung. Das Brom zersetzt nur die Jodüre, nicht aber die Chlorüre und Bromüre. Man schüttelt das Gemisch, das verdrängte Jod

löst sich in dem Schwefelkohlenstoff und färbt denselben mehr oder weniger dunkel-violett, oder rosa, wenn es nur in sehr geringer Menge vorhanden ist.

Auf diese Weise kann man leicht das in $\frac{1}{100}$ Milligr. ja selbst das noch in $\frac{1}{1000}$ Milligr. Jodkalium enthaltene Jod nachweisen.

Man muss es vermeiden, einen Ueberschuss von Brom anzuwenden, da letzteres dann eine Verbindung mit dem Jod eingehen könnte, welche dem Schwefelkohlenstoff die violette Färbung nicht ertheilt; und übrigens färbt überschüssiges Brom selbst den Schwefelkohlenstoff gelb.

Ist die jodhaltige Lösung alkalisch, so muss sie vorher mit schwacher Salpetersäure neutralisirt werden.

Die Methode ist auch zur quantitativen Bestimmung des Jods anwendbar. Zu dem Zwecke bereitet man sich eine normale Bromlösung, die 1 Gr. Brom auf 4 Liter Wasser, also 1 Milligr. Brom auf 4 Cub.-Cent. Wasser enthält. Zu 40 Cub.-Cent. dieser Lösung (d. i. 10 Milligr. Brom) fügt man so viel Wasser, als nöthig ist, um ein Liter Flüssigkeit zu erhalten, also 960 Cub.-Cent. Jedes Cub.-Cent. dieser neuen Lösung wird somit $\frac{1}{100}$ Milligr. Brom enthalten.

Man braucht 2 ausgezogene und graduirte Pipetten; die eine, um die Bromlösung, die andere, um den Schwefelkohlenstoff darin aufzunehmen; denn es ist nöthig, immer eine gleiche Menge des letzteren anzuwenden, um die Nuance der Färbung bei immer gleichem Volumen der Flüssigkeit abzuschätzen.

Nach einer ersten Operation stellt man den durch Jod gefärbten Schwefelkohlenstoff bei Seite, nimmt eine neue Portion und wiederholt die Operation so lange, bis er sich nicht mehr färbt.

Aus der Menge des angewendeten Broms berechnet man die Menge des frei gewordenen Jods, die in der zu untersuchenden Substanz enthalten war.

Die normale Bromlösung muss tropfenweise zugefügt werden, und es ist im Voraus zu bestimmen, wieviel Tropfen ein Cubik-Centimeter geben.

Auf diese Weise kann man zugleich das in einem gegebenen Gemenge enthaltene Chlor, Brom und Jod bestimmen. Mittelst einer titrirten Silberlösung erkennt man die Menge des zur Fällung der drei Metalloide erforderlichen Silbers. Darauf bestimmt man durch Brom das Jod, und endlich durch titrirtes Chlor das Brom und Jod. Auf diese Weise erhält man die zur Berechnung nöthigen Elemente. Es ist fast überflüssig, anzugeben, wie man die titrirte Chlorlösung darstellt. Man bereitet eine Lösung von Chlor in Wasser, und setzt so viel Wasser noch hinzu, dass die Flüssigkeit ein bestimmtes Volumen einnimmt. Man bestimmt den Gehalt derselben durch eine titrirte Lösung von Jodkalium, und verfährt auf die angegebene Weise mit Schwefelkohlenstoff. Die Menge des zur Zersetzung des Jodkaliums erforderlichen Chlors giebt den Gehalt der Lösung an. Die Chlorlösung muss natürlich frisch bereitet und in einer blauen Flasche mit Glasstöpsel aufbewahrt sein. Wenn die Flüssigkeit einige Tage gestanden hat, so ist es gut, ihren Gehalt vor der Anwendung zu prüfen.

XXVIII.

Ueber die Zusammensetzung einiger Niederländischer Wässer.

Von

J. W. Gunning,

Dr. phil., Assistenten am chemischen Laboratorium
der Utrecht'schen Universität.

(Auszüge aus dessen Inaugural-Dissertation: *Underzoek naar den Oorsprong en de scheikundige natuur van eenige Nederlandsche Wateren.* Utrecht, Dannenfelser, 1853.)

Der Verf. hat verschiedene Sorten von Wasser von niederländischem Boden einer chemischen Untersuchung unterworfen, deren numerisches Resultat in nachstehender Tabelle zusammengestellt ist. Es sind zwei Sorten Fluss-

wasser, und das Wasser aus gegrabenen Brunnen in alluvialem und diluvialem Boden. Im Allgemeinen erweisen sich dieselben als sehr reich an mineralischen Bestandtheilen; denn während das Regenwasser gewöhnlich nicht mehr als $\frac{1}{500}$ p. C. feste Stoffe enthält, findet man im Flusswasser ungefähr $\frac{1}{50}$ p. C., und im Wasser der gegrabenen Brunnen in den Niederlanden (die Trinkwässer der Einwohner) steigt diese Menge bisweilen auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$ p. C.

Die Methode, welche der Verf. bei den Analysen befolgte, war im Allgemeinen die gewöhnliche. Grosse Mengen (4 bis 12 Kilogramm.) Wasser wurden in einer Platinschale bei einer mässigen Wärme verdampft, das Lösliche vom Unlöslichen getrennt und beides besonders analysirt. Die Menge des letzteren beträgt meistens $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ des ganzen Rückstandes, selten weniger, bisweilen mehr. Uebrigens ersieht man aus der Tabelle, dass die relative Menge der einzelnen Salze in diesen Wässern ziemlich verschieden ist. Diese Verschiedenheit wird natürlich durch die Beschaffenheit des Bodens und durch locale Umstände bestimmt.

Zur Trennung der Alkalien von Schwefelsäure und Magnesia benutzte der Verf. nicht, wie gewöhnlich, Aetzbaryt, weil dieser sehr schwer ganz rein von Alkalien darzustellen ist, sondern feuchtes Kalkhydrat. Er stellt sich dies rein auf folgende Art dar. Ein Stück gebrannter Kalk wird gelöscht, das Pulver mit einer schwachen Lösung von Chlorbaryum zusammengerieben (damit der im Kalk enthaltene Gyps zerlegt werde, dessen Auswaschung zu mühsam ist) und im geschlossenen Trichter mit kochendem Wasser ausgesüsst, bis das Chlorbaryum entfernt ist und eine Portion des letzten Waschwassers, mit kohlen-saurem Ammoniak versetzt und filtrirt, bei Verdampfung keine Spur von festen Stoffen hinterlässt. Die feuchte Masse wird zum Gebrauche aufgehoben.

Bei Benutzung des Kalkes zur Trennung der Alkalien hat man darauf zu achten, dass die Schwefelsäure, wenn sie in dem zu analysirenden Gemenge vorkommt, vorher

durch Chlorbaryum ausgefällt werden muss. Dann wird, ohne zu filtriren, Kalkhydrat zugesetzt bis zur stark alkalischen Reaction und weiter auf die bekannte Art verfahren. Diese Vorsicht ist darum nothwendig, weil die Schwefelsäure durch Kalk nicht ausgefällt wird, sondern zum Theil als Gyps in der Lösung bleibt. Wollte man nachher, wie gewöhnlich, den Kalk durch kohlen-saures Ammoniak entfernen, so würde dennoch der Rückstand von Alkalien immer kalkhaltig bleiben. Nur oxalsäures Ammoniak könnte in diesem Falle den Kalk gänzlich abscheiden. Der Grund davon liegt in dem Umstande, dass der Gyps durch kohlen-saures Ammoniak nicht vollständig zerlegt wird. In der That, wenn man eine Gypslösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak im Ueberschuss vermischt, wird immer nur ein Theil des Kalkes ausgefällt. Man kann selbst die Flüssigkeit kochend verdampfen, bis das Ammoniaksalz gänzlich ausgetrieben ist, und findet dennoch die filtrirte Lösung stark kalkhaltig.

Diese Anomalie, wichtig schon für die analytische Chemie, hat noch ein besonderes Interesse für die Kenntniss der Zusammensetzung der natürlichen Wässer. Es sind namentlich vielfach bei Analysen von Mineralwässern Gyps und kohlen-saures Alkali als Bestandtheile der nämlichen Flüssigkeit aufgeführt worden, was offenbar den gewöhnlichen Gesetzen der Chemie widerspricht, ohne dass die Analytiker scheinen sich desswegen gerechtfertigt zu haben. Von einigen Schriftstellern ist aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass beide Salze in Auflösung nicht neben einander bestehen können, und Bischoff verwirft bestimmt alle Mineralwasseranalysen, in denen beide neben einander aufgestellt sind*).

Es ist aber leicht zu zeigen, dass sowohl Gyps als kohlen-saures Alkali in manchem Wasser vorkommen. Die meisten natürlichen Wässer der Städte zeigen eine deut-

*) *Annuaire des Eaux de la France*, pag. 7. Bischoff, Lehrbuch der chem. u. phys. Geol. I. pag. 451.

liche alkalische Reaction*), wenn beträchtliche Mengen bei einer sehr mässigen Wärme concentrirt werden. Zugleich zeigt sich die vorher mit Ammoniak versetzte und filtrirte Flüssigkeit (damit keine Spur Kalk als Bicarbonat in Lösung bleibe) kalkhaltig.

Es scheint somit, dass auch kohlen-saures Kali oder Natron sich eben so wie das Ammoniaksalz gegen Gyps verhalte, wiewohl wahrscheinlich in geringerem Maasse. Folgende Versuche beweisen diese Anomalie unwiderleglich.

Wenn man eine Gypslösung mit einem reichlichen Ueberschuss von kohlen-saurem Kali (oder Natron) vermischt und einige Zeit kocht, wird allerdings aller Kalk abgeschieden; wenn man aber beide Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur vermischt und nach einiger Zeit, nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, filtrirt, zeigt oxalsaures Ammoniak immer deutliche Spuren von Kalk in der durchlaufenden Flüssigkeit an. Selbst eine Mischung von 1 Aeq. SO_3, CaO mit etwas mehr als 1 Aeq. $\text{CO}_2, \text{K}_2\text{O}$ (2 Grm. Gyps auf 2,5 Grm. kohlen-saures Kali) mit einer zureichenden Menge Wasser, kann unter stetem Umrühren bei einer *sehr mässigen* Temperatur zur Trockniss gebracht werden, ohne alle Reaction auf aufgelösten Kalk zu verlieren, und reines Wasser zieht aus dem Rückstande noch Spuren unzersetzten Gyps.

Wenn man umgekehrt in eine sehr verdünnte Auflösung von kohlen-saurem Kali einen Ueberschuss von Gyps in Pulverform bringt, bleibt die Flüssigkeit auch nach wiederholtem Umschütteln deutlich alkalisch, und kann selbst auf dem Wasserbade eingetrocknet werden, ohne diese Reaction zu verlieren.

Die Interpretation dieser Versuche kann wohl keine andere sein, als diese, dass Gyps und kohlen-saures Alkali

*) Man hat sich zu hüten, bei dieser Prüfung rothes Lakmuspapier anzuwenden, was überhaupt ein schlechtes Reagens ist, denn es wird nicht allein durch Alkalien und alkalische Salze gebläut, sondern auch durch diejenigen neutralen Salze, deren Säure flüchtig ist und schwächer, als die zur Röthung des Papiers angewendete Säure. Da aber meistens hierzu Schwefelsäure benutzt wird, kann dieser Fall vielfach vorkommen, z. B. bei Auflösungen von doppelt-kohlen-sauren Erden u. dgl.

einander nicht leicht gänzlich zerlegen können, und, dass der Gyps bei überschüssigem Alkali leichter zersetzt wird, als kohlen-saures Alkali bei überschüssigem Gyps. Damit ist aber dargethan, dass eine verhältnissmässig kleine Menge kohlen-saures Alkali neben Gyps in der nämlichen Flüssigkeit unzersetzt enthalten sein kann, was gerade der Fall bei den natürlichen Wässern ist.

Die Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und Kalk ist so gross, dass eine vollkommen neutrale Lösung von schwefelsaurem Kali mit ebenfalls reinem kohlen-sauren Kalk in Berührung nach einiger Zeit eine entschieden alkalische Reaction zeigt und Kalk in Auflösung enthält. Daher wird eine Gypssolution, aus welcher man durch Kochen mit kohlen-saurem Alkali den ganzen Kalkgehalt niedergeschlagen hat, wenn sie einige Zeit mit dem kohlen-sauren Kalk in Berührung bleibt, wieder kalkhaltig. Auch hier finden sich also kohlen-saures Alkali und schwefelsaurer Kalk neben einander in Lösung. Diese Versuche deuten auf Umstände, unter denen sich vielleicht Gyps in der Natur gebildet haben kann.

Was die auflö-slichen Magnesiumsalze und ihr Vorkommen in Wässern, welche kleine Mengen alkalischer Carbonate enthalten, betrifft, ist noch weniger schwierig zu erklären, als die scheinbare Anomalie des Gypses; denn es ist bekannt genug, wie schwierig im Allgemeinen die Magnesia aus ihren Lösungen durch kohlen-saures Alkali abgeschieden wird; meistens ist es nöthig, anhaltend zu kochen oder die Flüssigkeit zur Trockniss zu bringen, während der Niederschlag fast immer alkalihaltig bleibt. Durch das Vorhandensein von Ammoniumsalzen wird eine entsprechende Menge Magnesia in Lösung erhalten; diese geht natürlich in eine Doppelverbindung ein, welche durch kohlen-saures Kali oder Natron bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird. Eben so sind Doppelsalze von kohlen-sauren Alkalien mit kohlen-saurer Magnesia bekannt, von welchen in verdünnter Lösung kleine Mengen neben schwefelsaurer Magnesia bestehen können. Wenn man den letzterwähnten Versuch mit Magnesia alba anstellt, so ergibt sich, dass die Wechselwirkung hier weit schneller

und kräftiger stattfindet, als beim Gyps. Die Lösung von schwefelsaurem Kali, welche man mit reiner Magnesia alba in Berührung bringt, wird bald sehr stark alkalisch und enthält somit schwefelsaure Magnesia neben kohlen-saurem Kali.

Es ist aber nach Obigem leicht einzusehen, dass man durch die Analyse schwerlich das Verhältniss der in einem Wasser aufgelösten Erd- und kohlen-sauren Alkalisalze auf-finden kann, denn beim Verdampfen des Wassers zum Behufe der Analyse tritt zwischen beiden Salzarten eine Wechselwirkung ein, durch welche die schwefelsauren Erd-salze und die kohlen-sauren Alkalien ihrer Menge nach vermindert werden, während die des kohlen-sauren Kalkes und der schwefelsauren Alkalien um ein entsprechendes Quantum vermehrt wird. Es ist bis jetzt unmöglich, diesen Fehler zu umgehen, denn man bedarf immer der Ver-dampfung, oder wenigstens einer anhaltenden Kochung, um die zweifach-kohlen-sauren Verbindungen zu zersetzen und deren Menge zu bestimmen. Nur auf diese Weise würde man den Zweck erreichen können, dass in einem natür-lichen Wasser durch drei Versuche bestimmt würden: 1) die Menge der freien Kohlensäure, 2) die an kohlen-saure Erd-salze gebundene Kohlensäure und 3) diejenige, welche mit Kali oder Natron verbunden ist. Der Verf. hoffte durch indifferente Gasarten diese Trennung zu bewerkstelligen; er fand, dass beim Durchleiten von reinem Wasserstoffgas durch ein natürliches Wasser ein Theil der Kohlensäure ausgetrieben wurde; es ist dies aber nur die freie Koh-lensäure, denn die Doppelcarbonate werden unter diesen Umständen nicht zersetzt, wie es ein besonderer Versuch lehrte. Man könnte auf diese Art sehr gut die freie Koh-lensäure von der gebundenen trennen, wie aber Letztere zwischen Erdsalzen und Alkalien zu vertheilen ist, kann man dadurch nicht erfahren.

Der einzige Weg, annähernd genaue Resultate zu er-halten, scheint dieser zu sein, das Wasser bei sehr gelinder Wärme zu verdampfen; die Menge der abgeschiedenen Erd-salze wird in diesem Falle sich am meisten derjenigen nähern, welche wirklich als solche im Wasser aufgelöst war.

(Fortsetzung folgt.)

Zusammensetzung einiger niederländischer Wässer. (Die Ziffern bezeichnen in Grammen die Menge der einzelnen Stoffe in 1 Kilogramm Wasser.)

Bestandtheile.	Brunnenwasser von										Bestandtheile des Kesselsteins.	
	Flusswasser v.	Rhein zu Arnheim.	Maass zu Grave.	Vlissingen.	Leiden.	Herzogenbusch.	Amerongen*).	Middelburg.	Haag.	Zwolle.		Amersfoort.
Kieselsäure	0,0019	0,0022	0,0210	0,0232	0,0022	0,0027	0,0184	0,0046	0,0089	0,0052	0,0839	} Löslich bleibende Stoffe.
Eisenoxyd u. Alaunerde	0,0014	0,0005	0,0086 ^{a)}	0,0103 ^{a)}	0,0073 ^{a)}	—	0,0089 ⁿ⁾	0,0031 ⁿ⁾	0,0234 ⁿ⁾	0,0033 ^{a)}	0,0125 ^{a)}	
Kohlensaurer Kalk	0,0875	0,0720	0,3986	0,3188	0,4244	0,0244	0,3111	0,2347	0,4340	0,1698	0,5114	
Kohlensaure Magnesia	0,0029	0,0005	0,0314	0,0056	0,0389	0,0018	0,0212	0,0038	0,0184	0,0269	0,2311	
Chlornatrium	0,0183	0,0235	0,6245	0,2174	0,4150	0,0636	0,1326	0,2080	0,3422	0,5155	0,9269	
GypS	0,0199	0,0061	0,2495	0,0832	0,0249	0,0140	0,0122	0,0930	0,1057	0,1610	—	
Schwefels. Magnesia	0,0064	0,0072	—	0,1384	0,0599	—	0,0142	—	0,0420	0,0210	0,0349	
„ Kali	—	—	—	0,0725	—	—	—	—	—	—	—	
„ Natron	—	—	—	0,0567	0,1126	—	0,0363	—	—	—	0,5779	
Kieselsaures Kali	0,0080	0,0090	0,0102	0,0166	0,0196	0,0170	0,0256	0,0312	0,0090	0,0230	0,0562	
Kohlensaures Kali	0,0029	Spur	0,0895	Spur	Spur	—	0,0690	0,0220	0,0432	Spur	0,1402	
Salpeters. Magnesia	—	—	0,1890	—	—	—	—	0,0090	0,0590	0,0165	—	
„ Kali	—	—	0,0548	—	—	—	0,0070	—	0,1587	—	—	
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—	—	0,0146	—	0,0373	—	
Magnesia	0,0065 ^{b)}	—	—	—	—	—	—	0,0290	—	0,0100	—	
Natron	0,0036	—	0,0095	—	0,0255	—	0,0135	0,0225	0,0162	—	—	
Kali	—	0,0059 ^{b)}	0,0480	0,0504 ^{b)}	0,1707	—	0,0317	0,0225	—	0,2085	0,0264	
Summe d. unlösl. Bestandtheile	0,0930	0,0752	0,4596	0,3579	0,4728	0,0289	0,3596	0,2462	0,4847	0,2052	0,8389	
„ „ lösl. —	0,0663	0,0520	1,2750	0,6352	0,8282	0,0946	0,3421	0,4293	0,7760	0,9928	1,7625	
„ „ Total	0,1593	0,1272	1,7346	0,9931	1,3010	0,1235	0,7017	0,6755	0,2607	1,1980	2,6014	

* Ein diluierter Sandhügel am rechten Ufer des Rheins.

a) Mit Spuren von Phosphorsäure. b) Mit Spuren von Salpetersäure.

XXIX.

Ueber die Entdeckung des Phosphors in
Vergiftungsfällen.

Von

A. Lipowitz.

(Pogg. Ann. XC, p. 660.)

Die Methode des Verf., geringe Mengen Phosphor, in organischen Substanzen eingemischt, zu entdecken, beruht auf der Verbindung des Phosphors mit Schwefel. Bekanntlich ist der Phosphorschwefel, welcher Ueberschuss an Phosphor enthält, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, steigt aber der Schwefelgehalt auf das Doppelte des Phosphors, so wird die Verbindung beim Erkalten krystallinisch und knetbar wie Quecksilberamalgam; sechs Theile Schwefel und ein Theil Phosphor geben nach längerem Kochen unter Wasser eine krystallinische Verbindung, die an der Luft sich nicht entzündet und Schwefel mit 2 p. C. Phosphor gekocht giebt krystallinische Theile, die an der Luft rauchen. Erst bei 1 p. C. Phosphorzusatz wird der Schwefel nicht mehr krystallinisch, bindet aber dennoch sämmtlichen Phosphor; die Verbindung raucht an der Luft und färbt sich mit Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd grünlich-schwarz; sie lässt sich leicht mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. oxydiren und giebt die bekannten Reactionen auf Phosphorsäure.

Auf diese Thatfachen gestützt, ermittelt der Verf. nun den Phosphorgehalt, welcher etwa durch Vergiftung mittelst des officinellen Phosphorbreies in den Organismus gekommen und in Substanz darin nicht mehr nachweisbar ist, folgendermaassen: Die zu untersuchende Substanz wird bis zur schwach sauren Reaction mit Schwefelsäure versetzt, in eine Retorte gebracht und hierin mit mehreren Stücken Schwefel der Destillation unterworfen. Das Destillat untersucht man nach Schacht's Methode (Archiv der Pharm. LXVI, pag. 165) und aus dem Retorteninhalte

werden die Schwefelstücke ausgesucht, abgespült und theils im Wasserbade erwärmt (wobei sie im Dunkeln leuchten und rauchen), theils mit Salpetersäure oxydirt, und die Flüssigkeit auf Phosphorsäure geprüft. Ein Theil der Schwefelstücke soll nach des Verf. Vorschlag in einem Glase unter Wasser aufbewahrt den Acten oder chemischen Gutachten beigelegt werden. Nach längerem Aufbewahren unter Wasser verliert zwar dieser Schwefelphosphor das Vermögen zu leuchten, aber er enthält dann Phosphorsäure. (Sollte es bei Anwendung mehrer Schwefelstücke nicht vorkommen können, dass bei geringem Phosphorgehalt der Substanz einige Phosphor aufnehmen, andere dagegen nicht? W.)

Durch eine Reihe besonderer Versuche hat der Verf. die Grenze, bis zu welcher noch Phosphor zu entdecken war, aufzufinden gesucht. Ein Phosphorteil von sehr fein vertheiltem Phosphor, der 5 p. C. Phosphor enthielt, zeigte unter dem Mikroskop die Phosphorkügelchen, welche namentlich durch die Schwärzung mit salpetersaurem Silberoxyd scharf hervortraten. 1 Grm. dieses Teigs (= $\frac{1}{20}$ Grm. Phosphor) mit Schwefel gekocht, lieferte einen Schwefel, der im Wasserbad leuchtete und durch Salpetersäure oxydirt deutliche Reaction auf Phosphorsäure gab. 2 Quart einer suspendirten Masse von Mehl, Kuchen u. dgl. mit 5 Grm. jenes Teigs versetzt (wobei also der Phosphor in 140,000facher Vermischung sich befand), mit Schwefel gekocht, lieferte ebenfalls noch deutliche Reaction. In Fällen, wo das Destillat keine Spur von phosphoriger Säure mehr nachwies, konnten im Schwefel die Spuren des Phosphors unverkennbar nachgewiesen werden.

Frisch bereitete Phosphormischungen der erwähnten Art riechen beim Erwärmen stark nach Phosphor, selbst bei 140,000facher Verdünnung und leuchten im Dunkeln; setzt man ihnen aber Ammoniak oder Chlorwasser zu, so verschwindet Geruch und Leuchten. Aus solchen, die $\frac{1}{140000}$ Phosphor enthielten, konnte trotz Chlorwasser und Ammoniak durch Schwefel der Phosphor noch ausgeschieden werden, und wurde die ammoniakalische Flüssigkeit mit Säure abgesättigt, so erschien auch das Leuchten wieder.

Dass man sich bei der erwähnten Methode vor der Anwendung des Stangenschwefels von dessen Reinheit von Phosphor zu überzeugen und die Erwärmung des Schwefelphosphors unter 100° C. vorzunehmen hat (weil bei höherer Temperatur der Schwefel selbst leuchtet) bedarf wohl kaum der Erwähnung.

XXX.

Versuche über die zur Fruchtbildung des Winter-Weizens und der Sommer-Gerste nothwendigen unorganischen Stoffe.

Vom

Fürsten zu Salm-Horstmar.

Da es von besonderem Interesse ist, auszumitteln, welche unorganische Bestandtheile des Bodens bei den Cerealien zu der *Fruchtbildung* nothwendig sind, so wurden die folgenden Versuche mit Winterweizen und Sommergerste in nachstehender Art angestellt.

Das Medium, worin diese Pflanzen gezogen wurden, bestand aus gereinigtem Bachsand, mit den bei jedem Versuch angegebenen Zusätzen.

Die Reinigung dieses Sandes geschah auf folgende Art. Nachdem der Sand mit verdünnter Salpetersäure digerirt war, wurde er so lange geschlämmt, bis alle feinsten Theilchen entfernt, das überstehende Wasser vollkommen klar war, dann getrocknet und mit concentrirter reiner Schwefelsäure 3 Stunden in Platin digerirt, bei einer Temperatur, bei welcher die Säure stark dampfte. Darauf mit einer Mischung von halb Wasser halb Schwefelsäure 1 Stunde in Platin gekocht, bis die überstehende Flüssigkeit klar war beim Umrühren, dann mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis salzsaurer Baryt keine Spur von

Reaction zeigte; darauf mit kochendem Wasser kurze Zeit gewaschen, getrocknet und in Platin geglüht.

Der so gereinigte Bachsand enthielt noch einzelne schwarze Körnchen, welche zum Theil Titaneisen enthielten.

Zur Controle wurden einige Versuche in nicht gereinigtem, aber gut geglühten Bachsand angestellt. Unter gut geglüht wird hier verstanden, dass alles darin enthaltene Eisen möglichst ins Maximum der Oxydation versetzt ist.

Die Versuche wurden angestellt in cylindrischen Gefässen von filtrirtem weissen Bienenwachs, ohne Bodenloch. Destillirtes Wasser diente zum Begiessen.

Der Standort war am Fenster eines unbewohnten Zimmers, was die Mittagssonne hatte.

Die Salze, welche dem Sand zugesetzt wurden, waren dargestellt, wie sich dieses in den von mir im verflossenen Jahrgang dieses Journ. mitgetheilten Vegetationsversuchen findet.

Die Samenkörner wurden vor dem Einlegen gewaschen, 3 Körner bei jedem Versuch eingelegt, von denen das am kräftigsten keimende zum Versuch stehen blieb.

Versuche mit Winterweizen.

No. 1.

- | | |
|------|---|
| 65 | Grm. Bachsand, gut geglüht, nicht gereinigt, nicht geschlämmt, |
| 0,1 | „ kohlen-saurer Kalk, |
| 0,04 | „ phosphor-saurer Kalk (krystallinischer halb-phosphors. Kalk), |
| 0,03 | „ schwefel-saurer Kalk, |
| 0,02 | „ kohlen-saure Talkerde, |
| 0,02 | „ salpeter-saures Kali in 15 Grm. destillirtem Wasser gelöst. |

Die Pflanze entwickelte sich normal und hatte schon im vierten Blatt 2 Nebensprossen aus dem Wurzelknoten getrieben.

Als die Pflanze im 6ten Blatt stand, wurde noch

0,01 Grm. salpeter-saures Kali in 7 Grm. Wasser gelöst

zugesetzt, als der Boden noch gut feucht war.

Als die Pflanze 4 Monate alt war, hatte sich der Halm normal entwickelt, dagegen waren die *Nebentriebe* abgestorben, während sich dieser Halm entwickelte. Den siebenten Monat war die Frucht reif.

Halm 25 Zoll lang, 14 Blätter, 4 Blüten, 3 vollständige Früchte.

No. 2.

Ohne Natron, ohne Chlor.

65,0	Grm.	Bachsand, geschlämmt, mit Schwefelsäure gereinigt, geglüht,	
0,018	„	Kieselsäure	} kiesels. Kali
0,009	„	Kali	
0,02	„	salpeters. Kali	} Wasser gelöst,
0,1	„	kohlens. Kalk,	
0,05	„	drittel phosphors. Kalk,	
0,02	„	kohlens. Talkerde,	
0,06	„	basisch phosphors. Eisenoxyd (als feinstes Pulver mit etwas von diesem Sand sehr schwach geglüht),	
0,001	„	kohlens. Mangan,	
0,03	„	schwefels. Kalk.	

Als die Pflanze im 5ten Blatt stand, noch zugesetzt:

0,01 Grm. salpeters. Kali in 7 Grm. Wasser, als der Boden noch gut feucht war.

Als die Pflanze im 6ten Blatt stand, waren an einem Blatt kleine Flecken zu bemerken, ähnlich denen, welche bei meinen Versuchen mit *Hafer* sich zeigten, wenn zu viel Eisen zugesetzt war, welches zugleich eine deprimierte Halmbildung zur Folge hatte. Diese Flecken fanden sich aber bei No. 1. nicht.

Als die Pflanze 5 Monate alt war, zeigte sie noch keine Spur von Halmbildung, nur Blätter und Nebentriebe gleichfalls ohne Halm. Die Halmbildung begann erst im sechsten Monat. Die Blätter auffallend glattrandig.

Die Nebentriebe zeigten sich schon, als die Pflanze im 4ten Blatt stand; sie starben aber ab, als die Halmbildung anfang.

Halm 12 Zoll lang, sehr schwächlich, ohne Blüthe.

Die Pflanze hatte 26 Blätter.

No. 3.

Mit *Natron* und *Kalk* ohne Chlor.

Ganz dieselbe Bodenmischung wie bei 2, nur mit dem Unterschied, dass hier

0,004 Kieselsäure)	} kieselsaures N.
0,002 Natron	
0,005 salpetersaures Natron	

zugemischt waren.

Auch erhielt die Pflanze den Zusatz von

0,01 salpeters. Kali,

als sie im 5ten Blatt stand, wie bei 2.

Diese Pflanze zeigte vor der Halmbildung ganz dieselben Erscheinungen wie die, welche bei Versuch 2. angeführt sind, auch die Flecken und die *vorherrschende* Blätterbildung. Die Halmbildung fing auch hier erst im sechsten Monat an, nur der Wuchs kräftiger und mehr Nebentriebe wie bei 2. Die *Nebentriebe starben ab*, als die Halmbildung anfang.

Halm 21 Zoll lang.

34 Blätter.

3 Blüten.

2 vollständige Früchte.

Bei diesem Versuch sowohl als bei den übrigen Versuchen mit Weizen zeigte sich *kein* Tropfen an der Spitze des ersten Blattkeims.

Folgerungen.

Das *Natron* scheint hiernach für den Weizen ein nothwendiger Stoff zu sein, und zwar in doppelter Hinsicht, nämlich zur Blütenbildung und zur Fruchtbildung.

Der Weizen scheint nur eine geringere Menge basisch-phosphorsaures Eisenoxyd zu vertragen, als Hafer und Gerste.

Zu viel Eisen scheint die Halmbildung zu deprimiren, bei Weizen wie bei Hafer (wie aus den von mir in diesem Journal mitgetheilten Versuchen mit Hafer hervorgeht), dafür aber die Blattbildung zu vermehren.

Eine Tropfenbildung an der Spitze des Blattkeims wurde beim Weizen nicht bemerkt.

Ich werde diese Versuche wiederholen, weil die Anfangs deprimirte Halmbildung eine Abnormität ist und um dem Einwurf der Zufälligkeit zu genügen.

Versuche mit Sommergerste.

No. 1.

65	Grm. Bachsand, gut geglüht, nicht gereinigt,		
0,018	„ Kieselsäure	} als kiesels. Kali	} in 15 Grm.
0,009	„ Kali		
0,02	„ salpeters. Kali	}	} Wasser gelöst,
0,1	„ kohlens. Kalk,		
0,06	„ drittel-phosphors. Kalk,		
0,03	„ schwefels. Kalk,		
0,02	„ kohlens. Talkerde.		

Wuchs normal, 8 Blüten, 8 vollständige Früchte. Halm 19 Zoll lang, ohne Nebensprossen.

No. 2.

65	Grm. Bachsand, geschlämmt, mit Schwefelsäure gereinigt, geglüht,			
0,018	„ Kieselsäure	} kiesels. Kali	} in 15 Grm.	
0,009	„ Kali			
0,004	„ Kieselsäure	} kiesels. Natron		} Wasser gelöst,
0,002	„ Natron			
0,02	„ salpeters. Kali			
0,005	„ „ Natron			
0,001	„ kohlens. Mangan,			
0,1	„ kohlens. Kalk,			
0,06	„ drittel-phosphors. Kalk,			
0,03	„ schwefels. Kalk,			
0,02	„ kohlens. Talkerde,			
0,06	„ basisch-phosphors. Eisenoxyd als Pulver mit etwas von diesem Sand gemengt, dann nicht ganz bis zum Glühen erhitzt.			

Halm 16 Zoll lang, normal, ohne Nebensprossen, 6 Blüten, 6 Früchte.

No. 3.

Mit Chlor.

Ganz dieselbe Bodenmischung wie bei 2, nur mit Zusatz von 0,001 Grm. Chlornatrium.

Halm normal, 19 Zoll lang, 8 Blüten, 8 Früchte.

No. 4.

Mit Fluor und Chlor.

Dieselbe Bodenmischung wie bei 3, nur mit Zusatz von 0,001 Grm. Fluorcalcium.

Es zeigte sich *keine* Spur von Tropfen an der Spitze des Blattkeims.

Halm 20 Zoll lang, 8 Blüten, 8 Früchte.

No. 5.

Mit Fluor ohne Chlor.

Dieselbe Bodenmischung wie bei 4, nur *ohne* Chlornatrium.

Halm 17 Zoll lang, oberhalb dem letzten Blatt *knieförmig* gebogen, *kein* Knoten, frei aus der Blattscheide heraus.

Nur an den obersten 2 Blüten war ein Staubbeutel sichtbar (bei den Blüten der übrigen Versuche waren Staubbeutel an allen Blüten sichtbar). Bei einigen Blüten dieser Pflanze waren die Kelchspelzen aufgeblasen. Die Spitze des letzten Blattes war verwickelt.

7 Blüten, 4 Früchte.

No. 6.

Mit Chlornatrium ohne andere Natronquelle.

Die Bodenmischung war wie bei 2, nur wurde *statt* salpeters. und kiesels. Natrons hier 1 Milligramm. Chlornatrium gegeben.

An der Spitze der Hülle des Cotyledons zeigte sich ein Tropfen, als die Spitze des Cotyledons kaum sichtbar war. Das erste Blatt ungemein üppig und hatte starke Neigung zum Niederlegen, besonders bei Sonnenschein.

Halm 18 Zoll lang, dünn, am obersten Knoten *knieförmig*, etwas niederliegend.

5 Früchte.

No. 7.

Ohne Natron, ohne Chlor.

Die Mischung wie bei 6, nur mit Weglassung des Chlornatriums.

Die beiden ersten Blätter etwas blassgrün mit gelben Streifen, die übrigen Blätter normal grün.

Halm 17 Zoll lang, *schmächtig*, übrigens normal gebildet.
6 Blüten, 6 vollständige Früchte.

No. 8.

Mit Ackererde.

Um zu sehen, ob die bei einigen dieser Versuche beobachtete Bildung eines kleinen Tropfens (klar, farblos) eine normale Erscheinung ist bei Gerste, so wurde dieser Versuch in einem Blumentopf mit gewöhnlicher Ackererde angestellt, unter sonst gleichen Verhältnissen wie bei den andern Versuchen. Die in diese Erde eingelegten Gerstenkörner zeigten beim Keimen gleichfalls den kleinen Tropfen an der Spitze des Blattkeims. Der Tropfen ist gummiartig.

Folgerungen.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass die Gerste *kein* Natron bedarf, weder zur Bildung der Blüthe, noch zur Ausbildung der Frucht, wie Versuch 7 erweist. Das Natron scheint nur dienlich zu sein, um ihren Wuchs zu kräftigen.

Die Gerste unterscheidet sich hierdurch also sehr auffallend vom Hafer sowohl als vom Weizen, wogegen sich Weizen und Hafer in Hinsicht ihres Bedürfnisses für Natron wieder wesentlich verschieden verhalten, indem Hafer (nach meinen früher in dies. Journ. mitgetheilten Versuchen mit Hafer) das Natron *nicht* zur Blütenbildung, sondern *nur zur Fruchtbildung* bedarf, der Weizen aber *zur Blütenbildung und zur Fruchtbildung*, wie aus den Versuchen hervorzugehen scheint.

Die Gerste scheint *kein* Chlor, *kein* Fluor zu bedürfen. Chlornatrium scheint nach Versuch 3 die Anzahl der Blüten und Früchte zu mehren — jedoch *nur*, wenn zugleich eine andere Natronquelle im Boden ist (vergl. Versuch 3 mit 2 und 6).

Das Fluorcalcium scheint nicht nachtheilig auf Gerste zu wirken, wenn Chlornatrium zugegen ist, *ohne* dasselbe wirkte Fluorcalcium nachtheilig.

XXXI.

Ueber die Wirkung des Gypses auf Vegetabilien.

Von
Claussen.

(Chem. Gaz. Nov. 1853. No. 266, p. 437.)

Vor ungefähr sechs Wochen machte ich verschiedene Versuche über die Einwirkung des schwefelsauren Kalks auf vegetabilische Substanzen. Ein Theil derselben, die ich dabei benutzt hatte, waren bei Seite geworfen und als ich ungefähr 14 Tage später meine Versuche wieder aufnahm, war ich erstaunt zu sehen, dass bei denen, die mit Gyps behandelt waren, keine Zersetzung eingetreten, während die andern völlig zersetzt waren. Unter den Gegenständen, über welche ich Versuche anstellte, befand sich eine Anzahl Kartoffeln, die von der grassirenden Krankheit befallen waren; einige davon blieben gesund bis zum heutigen Tage, die andern haben sich einige Zeit nachher völlig zersetzt. Darauf verschaffte ich mir noch einige anscheinend kranke Kartoffeln und einige rothe Rüben. Von den Kartoffeln wurde ein Theil in schwache Schwefelsäure und darauf in verdünntes Kalkwasser getaucht, ein zweiter Theil umgekehrt behandelt, und der dritte Theil unberührt gelassen. Zehn Tage später fand ich, dass die letzten, wie zu erwarten, in schneller Verfaulung begriffen waren; die, welche zuerst in Kalkwasser und dann in Schwefelsäure getaucht waren, hatten sich nahezu auch zersetzt; die aber, welche zuerst mit Schwefelsäure und dann mit Kalkwasser behandelt waren, hatten sich frisch erhalten. Beim Auseinanderschneiden fand sich, dass der kranke Theil nach Innen nicht um sich gegriffen hatte, der Wohlgeschmack war in keiner Weise beeinträchtigt, auch glaube ich nicht, dass die Keimkraft durch den erwähnten Process gelitten hat.

Aehnlich stellte sich die Einwirkung auf die Rüben heraus und sie scheint etwas Analoges mit der Galvani-

sirung der Metalle zu haben, d. h. die Substanzen gegen atmosphärische Einflüsse zu schützen. Salzsäure und andere Säuren, die ich bei andern Gelegenheiten anwendete, haben gleichen Erfolg, und es scheint nur das erforderlich zu sein, dass die anzuwendenden Agentien in Berührung mit den zu schützenden Stoffen, ein Salz bilden.

Da nun die Kartoffeln während ihres Reifens in der Erde gegen die Krankheit nicht wohl zu schützen sind, so ist es wenigstens von ausserordentlichem Vortheil, sie gegen die weitere Zerstörung durch Krankheit zu schützen, wenn sie eingeerntet sind. Und dies scheint mir thunlich vermittelt des oben beschriebenen Processes. Ich glaube nicht, dass bei der Arbeit im Grossen sehr erhebliche Hindernisse sich entgegenstellen werden. Die angewandte Säure hielt 1 Th. Schwefelsäure auf 200 Th. Wasser, das Kalkwasser hatte die Consistenz der Milch (?).

XXXII.

Untersuchungen über die Aether.

Von

M. Berthelot.

(Compt. rend. Dec. 1853. p. 855.)

I. Bildung der zusammengesetzten Aether mittelst Aether und Säuren.

Schon oft ist die Frage aufgeworfen worden, ob es möglich ist den Aether, der aus Alkohol durch Elimination von Wasser entsteht, wieder in Alkohol oder wenigstens in Verbindungen überzuführen, von denen der Alkohol einen integrierenden Bestandtheil ausmacht. Diese Frage ist noch nicht erledigt, obgleich ihre Beantwortung von Wichtigkeit ist. Denn nach einer sehr verbreiteten Theorie repräsentiren sich die zusammengesetzten Aether als wasserfreie Säuren plus Aethyloxyd, d. i. ein mit Aether

isomerer oder identischer Körper. Die directe Darstellung der zusammengesetzten Aetherarten aus Aether und Säuren spricht für diese Ansicht; doch lässt sie sich auch auf andere Weise erklären.

Diese directe Darstellung gelingt, wenn man die Säure und den Aether in verschlossenen, sehr starken Röhren auf 360 bis 400° erhitzt.

Auf diese Weise habe ich den *Benzoeäther* aus Aether und Benzoesäure erhalten. Derselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch und charakteristische Eigenschaften. Er siedet bei 210° und gab bei der Analyse:

$$C = 72,2 \quad \text{die Formel verlangt } C = 72,0$$

$$H = 6,7 \quad \quad \quad H = 6,7$$

Mit Kali und Wasser behandelt giebt er Benzoesäure und anstatt des Aethers eine flüchtige, brennbare, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die in Berührung mit einem Tropfen eines Gemisches von Schwefelsäure und Buttersäure einen Geruch nach Buttersäureäther verbreitet; dies sind die Eigenschaften des Alkohols.

Der angewendete Aether war fünf Mal nach einander mit einem gleichen Volumen Wasser geschüttelt worden, so dass sich nach und nach die Hälfte gelöst hatte, darauf war er über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt worden. Nachdem er neun Stunden mit Benzoesäure bei 360° in Berührung gewesen war, gab er 30 p. C. Benzoeäther (16 Grm. gaben 5). Die Bildung des Benzoeäthers begann bei 300° , doch bildete er sich bei dieser Temperatur selbst nach lange fortgesetzter Einwirkung nur in geringer Menge.

Um hinsichtlich der Reinheit des angewendeten Aethers sicherer zu sein, rectificirte ich den auf die angegebene Weise gereinigten Aether, indem ich bei constanter Temperatur nur die Hälfte abdestillirte. Das Destillat wurde abermals bei constanter Temperatur destillirt, und wieder nur die zuerst übergehende Hälfte gesammelt. Der so gereinigte Aether gab, nachdem er 3 Stunden mit Benzoesäure bei 360° in Berührung gewesen war, 25 p. C. Benzoeäther.

Aether und Buttersäure bilden bei 360° (binnen 6 Stunden) *Butteräther*. Die in den Röhren enthaltene Flüssigkeit

schien bei der Destillation nur Aether, Wasser, Butteräther und Buttersäure zu geben. Uebrigens entwickelte sich kein Gas.

Aether und Palmitinsäure gaben bei 360° (binnen 9 Stunden) *Palmitinäther*, der bei 22° schmelzbar ist.

In den verschiedenen angegebenen Fällen tritt weder die Säure noch der Aether vollständig in die Verbindung ein, gleichviel ob dieser oder jene im Ueberschuss vorhanden war.

Aether und Wasser verbinden sich nicht, selbst wenn man sie bis nahe zur Zersetzung (450° ?) erhitzt.

II. Directe Bildung der Aether mittelst Alkohol und Säuren.

Alkohol bildet, indem er sich mit Säuren verbindet, Aetherarten; und zwar kann diese Verbindung sowohl auf directem Wege als auch mittelst einer Mineralsäure bewirkt werden. Auf directem Wege geschieht dies leicht bei starken Säuren, aber nur langsam und unvollständig bei organischen z. B. bei der Essigsäure. Bei Einwirkung der Schwefelsäure hingegen geht die Verbindung, wie Thenard gezeigt hat, sogleich und fast vollständig vor sich.

Ich habe versucht die Aether durchgängig auf directem Wege darzustellen, indem ich in verschlossenen Gefässen anhaltend erhitzte. Folgendes habe ich beobachtet:

Bei 200 bis 250° geht die Verbindung der Alkohole mit den Fettsäuren leicht und sicher vor sich. Ich habe so bei 250° den *Methylpalmitinäther* einen krystallinischen bei 28° schmelzenden, bei 22° fest werdenden Körper dargestellt; ferner den *Aethylpalmitinäther*, welcher nach Fremy bei 21° schmilzt, bei 18° erstarrt und mit Kali wieder bei 61° schmelzende Palmitinsäure giebt; und den *Amylpalmitinäther*, einen wachsartigen, bei 9° schmelzenden Körper, der mit Kali wieder bei 61° schmelzende Palmitinsäure giebt.

Die Verbindung der Alkohole mit den Fettsäuren ist nie vollständig, weder für den Alkohol noch für die Säure. Doch ist die Bildung dieser drei Aether möglichst vollständig, wenn überschüssige Säure zugegen ist, die man dann durch Kalk und Aether abscheidet. Erhitzt man diese

droi Aether mit dem 8 bis 10fachen ihres Gewichts Palmitinsäure 14 Stunden lang bis 260° , so findet man sie nach dieser Operation vollständig unverändert.

Bei 100° habe ich binnen 30 Stunden die Aether der Benzoesäure, Essigsäure, Buttersäure (vorzüglich den der letztern) in grosser Menge dargestellt. Selbst der Stearinäther fängt nach 102 Stunden an, sich in geringer Menge zu bilden.

Fügt man in letzterem Falle Essigsäure zu dem Gemisch, so verwandelt sich die Stearinsäure binnen 102 Stunden vollständig in Aether. Diese Erscheinung kehrt bei der bekannten Wirkung der Schwefelsäure und Salzsäure wieder, nur ist der Grad der Wirkung ein anderer.

Es scheint als ob die Verbindung der Stearinsäure mit dem Alkohol durch diejenige hervorgerufen würde, welche zwischen der Essigsäure und demselben Alkohol eintritt. Dies ist ein deutliches Beispiel für die Fortpflanzung der Molekularbewegung.

Der Umstand, dass die Fettsäuren in einer selbst durch Essigsäure angesäuerten alkoholischen Flüssigkeit leicht in Aether verwandelt werden, scheint mir die Reinigung derselben oft sehr zu erschweren.

III. Ueber die Zersetzung der Aether.

Bis jetzt habe ich nur von der Bildung der Aether gesprochen. Dieselben Agentien aber, welche die Entstehung derselben bedingen, können sie auch wieder zerlegen.

Wird Wasser 102 Stunden lang mit den Aethern der Stearin- und Oelsäure bis 100° erhitzt, so fangen letztere an sich zu zersetzen und die entsprechenden Säuren werden regenerirt. Ohne Wirkung bleibt das Wasser unter gleichen Umständen auf Benzoeäther.

Essigsäure, die mit dem 2 bis 3fachen Volumen Wasser verdünnt ist, wandelt bei 100° binnen 106 Stunden den Stearinäther merklich in Säuren um, ohne dabei Essigsäureäther zu bilden; sie zersetzt theilweise die Aether der Buttersäure und Benzoesäure unter Bildung letzterer Säuren.

Rauchende Salzsäure veranlasst binnen 106 Stunden bei 100° eine doppelte Zersetzung mit den Aethern der Essigsäure, Buttersäure, Benzoesäure und Stearinsäure. Die Säuren werden frei und es bildet sich Salzsäureäther. Diese Zersetzung ist übrigens niemals vollständig, ausser etwa bei dem Stearinsäureäther.

Man kann also, unter Einfluss der Salzsäure und selbst der Essigsäure, nach Willkür eine schwache Säure in Aether verwandeln und den Aether wieder zersetzen. Diese Verschiedenheit der Wirkung eines und desselben Körpers wird durch Anwesenheit eines Ueberschusses einmal von Wasser, das andere Mal von Alkohol bedingt. Die Quantität und Qualität der angewendeten Säuren sind natürlich auch von Einfluss.

XXXIII.

Ueber die chemische Constitution des Wolframminerals.

Von

Dr. Julius Lehmann.

Wenn ich mich trotz der vielen Untersuchungen, die über die chemische Constitution des Wolframs angestellt worden sind, von Neuem damit beschäftigte, so geschah dies nicht allein aus der Absicht einige darüber veröffentlichte Versuche genauerer Prüfung zu unterwerfen, sondern auch einen Beweis zu finden, der mit vollkommener Sicherheit darüber zu entscheiden im Stande sei.

Denn bis jetzt, so allgemein auch die von Berzelius aufgestellte Ansicht, dieses Mineral als ein neutrales Wolframiat von Eisen- und Manganoxydul zu betrachten, für die richtige angenommen wird, konnte man dennoch die von Schaffgotsch, sowie die von Margueritte darüber ausgesprochene, auf directem Wege nicht in dem Maasse widerlegen, dass man diese Frage für vollständig

erörtert hätte halten können. Die eine oder andere dieser Betrachtungsweisen durch genaue quantitative Analysen, wie man es sehr leicht bei den meisten andern Mineralien im Stande ist, zu rechtfertigen, gelingt hier nur mit der von Schaffgotsch wenigstens indirect vollständig, indem der bedeutende Ueberschuss, welchen derselbe bei all seinen Analysen erhielt, und der ihn vorzüglich veranlasste, dasselbe nicht aus der Säure, sondern aus dem *Oxyd* des *Wolframs* mit *Eisen-* und *Manganoxydul* zusammengesetzt, anzunehmen, als das Resultat ungenauer Bestimmungen, wie es die Arbeiten der neuesten Zeit zur Genüge beweisen, angesehen werden muss.

Um der Ansicht Margueritte's, nach welcher der Wolfram eine Verbindung von *wolframsaurem Wolframoxyd* mit den *Oxyden* des *Eisens* und *Mangans* ist, entgegen zu treten, reicht die quantitative Analyse nicht aus, da bei dieser Zusammensetzung die Summe der Bestandtheile ziemlich genau dieselbe bleibt, wie bei der von Berzelius angenommenen. Denn die Quantität Sauerstoff, die das intermediäre Oxyd braucht, um in Wolframsäure überzugehen, ist fast ganz gleich mit der, welche die Oxyde des Eisens und Mangans hergeben müssen, wenn sie in Oxydule übergeführt werden.

Die Resultate der Versuche, die auf andere Weise erlangt wurden, um die Ueberzeugung zu bekommen, in welchen Stufen der Oxydation die drei Metalle in diesem Mineral enthalten seien, waren theilweise widersprechend, theilweise waren sie auf eine Art angestellt, unzureichend ein bestimmtes Urtheil darüber zu fällen.

Nicht allein das eigenthümliche Verhalten der beiden Oxydationsstufen des Wolframs zu denen des Eisens und Mangans in gewissen Verhältnissen, sondern auch der gleichzeitige Nachweis von Eisenoxydul und Oxyd nach der Zersetzung desselben mit Chlorwasserstoffsäure, gaben Veranlassung zu den verschiedenen Ansichten darüber.

Selbst die Operationen, welche bei Abschluss der atmosphärischen Luft ausgeführt wurden, konnten nicht maassgebend sein, aber weil durch den leichten Austausch des Sauerstoffs dieser verschiedenen Oxyde schon im Mo-

mente ihrer Zersetzung, also ohne alles Vorhandensein von Luft — ein falsches Endresultat sich herausstellen konnte.

Die letzten Arbeiten, die in dieser Beziehung gemacht wurden, sind die von Schneider*), der die Ansichten von Schaffgotsch dadurch mit Leichtigkeit direct zu widerlegen glaubte, dass er in einem Platintiegel, worin sich gröbliches Magnesitpulver befand, einen kleinern mit einer Mischung von 1 Th. Wolframpulver und 2 Th. getrocknetem kohlensauren Natron stellte, den grösseren Tiegel durch einen gut passenden Deckel verschloss, das Ganze vor dem Gebläse stark glühte und in der geschmolzenen Masse, die er in Wasser löste, nur Wolframsäure fand, was er für unmöglich hielt, wenn in dem Mineral ursprünglich nur das Oxyd des Wolframs gewesen wäre.

Die Kohlensäure-Atmosphäre, die durch das Glühen des Magnesits erzeugt wurde, verhinderte hierbei wohl einen Zutritt der Luft und somit auch eine höhere Oxydation auf Kosten derselben, wie Schneider sehr richtig bemerkt, aber keineswegs ist hierdurch, wie derselbe irrthümlich annimmt, überhaupt eine höhere Oxydation unmöglich gemacht, weil sich nach seiner Ansicht keine Substanz in der schmelzenden Masse befände, welcher das Wolframoxyd, um in die Säure übergeführt zu werden, den dazu nöthigen Sauerstoff entziehen könne.

Die Eigenschaft der Kohlensäure bei hohen Temperaturen, wenn auch nur selten, ihren Sauerstoff zur Oxydation anderer Substanzen herzugeben, scheint Schneider unberücksichtigt gelassen zu haben.

Nach heftigem Schmelzen verschiedener Mischungen von Wolframoxyd mit trockenem kohlensauren Natron in gut bedeckten Platintiegeln fand ich stets die ursprünglich braune Masse in eine vollständig weisse und somit alles Oxyd in Säure umgewandelt mit dem Natron verbunden. Um mich genau zu überzeugen, dass hier der Sauerstoff der Luft durchaus unnöthig sei, suchte ich demselben ebenfalls durch eine Kohlensäure-Atmosphäre den Zutritt

*) Dies. Journ. LX, 321.

unmöglich zu machen. Ich verfuhr hierbei ganz wie Schneider, indem ich in einen grössern Platintiegel, der gröbliches Magnesitpulver enthielt, einen kleineren Tiegel mit einer Mischung von 1 Th. Wolframoxyd und 4 Th. ganz trockenem kohlensauren Natron setzte, den ersteren gut verschloss und eine Viertelstunde lang über dem Plattner'schen Gebläse stark glühte. Es fand sich auch hier wieder eine weisse, geschmolzene Masse vor, die sich im Wasser leicht löste, und aus welcher die dem Wolframoxyd ziemlich genau entsprechende Menge *Wolframsäure* gefällt wurde.

War das Glühen nicht lange genug fortgesetzt worden, so waren noch einzelne wenige Theilchen des noch nicht höher oxydirten Wolframoxydes auf der Masse zu sehen.

Die grosse Neigung dieses Oxydes sich bei Gegenwart einer Basis mit derselben zu einem wolframsauren Salz zu vereinigen, so wie überhaupt seine bedeutende Verwandtschaft zum Sauerstoff, gaben hier Veranlassung zu diesem Oxydationsprocess auf Kosten der Kohlensäure des kohlensauren Natrons.

Die Richtigkeit dieses Processes glaubte ich zuerst durch die Gewichts-differenz, welche das Gemisch vor und nach dem Glühen erleiden würde, nachweisen zu können, indem die Gewichtsabnahme, welche stattfand, gerade soviel betragen sollte, als die Quantität des Kohlenoxydes, die durch Zersetzung der Kohlensäure mittelst des Wolframoxydes gebildet werden musste. Da jedoch das kohlensaure Natron bei höheren Temperaturen schon an und für sich mehr oder weniger geringe Mengen seiner Kohlensäure verliert, so erhielt ich auch immer einen grösseren Gewichtsverlust und es war unmöglich, auf diese Weise genaue Resultate zu erlangen. Am leichtesten kann man sich von der höheren Oxydation des Wolframoxydes auf Kosten der Kohlensäure des kohlensauren Natrons überzeugen wenn man ein Gemisch von beiden in einem Platintiegel, der mit einem gut passenden Deckel versehen ist, in dessen Mitte sich eine kleine Oeffnung befindet, über dem Plattner'schen Gebläse heftig schmilzt. Sowie der Oxydationsprocess und somit auch die Zersetzung der

Kohlensäure beginnt, brennt das freiwerdende Kohlenoxydgas zu dieser Oeffnung heraus.

Der Beweis also, den Schneider gegen die Ansicht Schaffgotsch zu führen glaubte, könnte, wenigstens auf die Art, wie ihn derselbe anstellte, ebenso gut ein Beweis für die Richtigkeit der letzteren sein.

Zur Feststellung der chemischen Constitution des Wolframs schien es mir nothwendig, zuerst ein Reagens zu finden, welches durch seine charakteristische Einwirkung auf dieses Mineral bestimmte Anhaltepunkte darbietet, und zweitens künstliche Mischungen von Wolframsäure und Eisenoxydul zu machen und diese genau derselben Behandlungsweise auszusetzen.

Das Reagens, welches mir hierzu das zweckentsprechendste schien, war die concentrirte Schwefelsäure.

Bringt man Wolframpulver mit concentrirter Schwefelsäure zusammen und erhitzt das Gemisch, so geht nach und nach das braune Pulver in ein schön *blaues* über, welches sich bei fortgesetztem Erhitzen unter fortwährender Entwicklung von *schwefliger Säure* in ein *gelbes* umwandelt. Ist diese Veränderung vollständig eingetreten, so hört die Entwicklung von schwefliger Säure auf, und das Mineral ist vollkommen zersetzt. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt Wolframsäure zurück, während sich in der Lösung nur Manganoxydul und *Eisenoxyd* vorfindet.

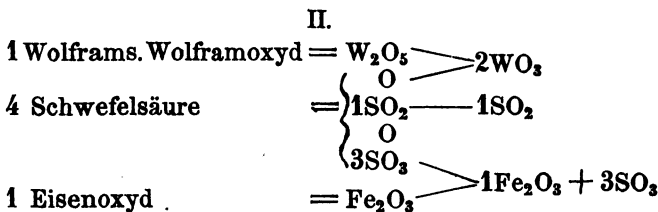
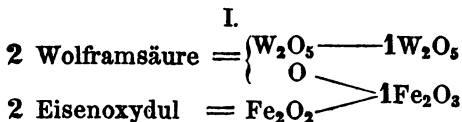
Bei diesem Process war es zuvörderst nothwendig, sich zu überzeugen: ob die erste Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Mineral nur eine Scheidung der drei ursprünglichen Verbindungen verursache, oder ob schon im Momente der Zersetzung ein Austausch zwischen dem Sauerstoff des Wolframs und dem des Eisens und Mangans stattfinde; zu gleicher Zeit musste man sich aber auch überzeugen, wovon die Bildung der schwefligen Säure abhängig sei.

Diese Fragen konnten nur darin ihre Erörterung finden dass man sich vergewisserte: ob unter diesen Verhältnissen die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff grösser sei, als die des Wolframs zu demselben, und ob Wolframoxyd sich auf Kosten der Schwefelsäure zu Wolframsäure oxydiren kann.

Kocht man das blaue Oxyd des Wolframs mit concentrirter Schwefelsäure, so oxydirt sich ersteres auf Kosten der letzteren nach und nach zu Wolframsäure und eine entsprechende Quantität *schwefliger Säure* entweicht.

Erhitzt man ein Gemisch von fast wasserleerem Eisenvitriol und Wolframsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so geht das Eisenoxydul nach und nach auf Kosten der Wolframsäure in Oxyd über, während sich in Folge dessen in gleichem Maasse das blaue Wolframoxyd bildet, welches sich dann wieder durch Desoxydation der Schwefelsäure zu Wolframsäure oxydirt und somit eine entsprechende Quantität schweflige Säure entwickeln muss*).

Die folgenden Schemata sollen die hierbei vor sich gehenden Prozesse veranschaulichen.



Ogleich die Erscheinungen bei der Behandlung einer Mischung von Eisenoxydul und Wolframsäure mit concentrirter Schwefelsäure dieselben waren, wie sie sich bei dem natürlichen Wolfram zeigten, so konnte man dennoch nicht mit der grössten Gewissheit dafür bürgen, dass kein Wolframoxyd in letzterem erhalten und der Process in demselben gleich von Anfang an so vor sich gehe, wie er oben angegeben ist. Mit der grössten Bestimmtheit musste dies aber geschehen können, wenn man Wolfram von verschiedenem Eisengehalt, sowie Mischungen von Eisenoxydul

*) Wendet man zu diesem Versuch den gewöhnlichen wasserhaltigen Eisenvitriol an, so findet keine Einwirkung desselben auf die Wolframsäure statt.

und Wolframsäure, dem nämlichen Process bei Luftabschluss unterwarf und die dabei sich entwickelnde schweflige Säure quantitativ bestimmte. Denn da sich die verschiedenen Arten von Wolfram nur durch die wechselnden Verhältnisse, zwischen den darin befindlichen Quantitäten von Eisen und Mangan unterscheiden, der Gehalt an Wolframmetall aber fast genau derselbe bleibt, so musste auch, wenn in dem Mineral ein niederes Oxyd des Wolframs enthalten wäre, als die Wolframsäure, die Quantität der schwefligen Säure dieselbe bleiben, mochte man Ferro- oder Manganowolframe dem vorhin beschriebenen Process unterwerfen. Wurde jedoch das sich in der ersten Hälfte des Processes ausscheidende wolframsaure Wolframoxyd durch die höhere Oxydation des Eisenoxydul auf Kosten der Wolframsäure erst gebildet, so mussten auch die Quantitäten schwefliger Säure je nach dem verschiedenen Eisenoxydul im Wolfram verschieden grösser oder geringer werden.

Um mich nun hiervon vollkommen genau zu überzeugen, stellte ich folgende Versuche an.

I. Versuch.

Wolfram von Zinnwalde.

2,00 Grm. davon (so fein gepulvert, dass durch die Loupe keine glänzenden Blättchen mehr zu sehen waren) wurden ungefähr mit 40—60 Grm. ausgekochter concentrirter Schwefelsäure in einem langhalsigen Kolben, welcher in einem Sandbad auf einer Weingeistlampe stand, übergossen. Da sich das Wolframpulver seiner specifischen Schwere wegen, leicht an das Glas dicht anlegte und die zu unterst liegenden Theilchen einer vollständigen Zersetzung entgehen konnten, so brachte ich vorher immer eine hinreichende Menge gröbliches Quarzpulver in den Kolben mit hinein, welches, obgleich schon ganz frei von Eisengehalt, vorher mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen und nachher wieder getrocknet worden war. Auf diese Weise wurde das Anlegen des Wolframpulvers vollkommen verhütet, vorgüglichs wenn man die Mischung während der Operation von Zeit zu Zeit in Bewegung setzte. Der Kolben war mit

einem zweifach durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen zwei Röhren eingepasst waren, die nur ein paar Zoll tief in den Kolben hineinreichten. Die eine Röhre stand mit einem Kipp'schen Apparat, in welchem Kohlensäure entwickelt wurde, in Verbindung, die andere mit einem Varrentrapp-Will'schen Kugelapparat, worin sich Kalilösung befand, um die sich während des Processes entwickelnde schweflige Säure zu absorbiren. Ehe die Kohlensäure, welche während der ganzen Operation fortwährend den Apparat durchströmte, nach den Kolben gelangte, passirte dieselbe, damit weder Chlor noch Feuchtigkeit mit hineingebracht wurden, durch zwei Waschflaschen, von der die eine essigsäure Silberlösung, die andere concentrirte Schwefelsäure enthielt. Ausser der Zu- und Ableitungsröhre der zweiten Waschflasche war in dem Korke derselben noch eine dritte, in einen stumpfen Winkel gebogene Röhre (*r*), die nach aussen mit einem Wachskork verschlossen war, und nahe unter dem Kork endete, eingepasst. Sobald der ganze Apparat luftdicht verschlossen und längere Zeit ein Strom Kohlensäure durchgeleitet worden war, um zuerst die atmosphärische Luft vollständig daraus zu entfernen, wurde die Schwefelsäure mit dem Wolfram ins Kochen versetzt, und so lange damit fortgefahren, bis keine Spur von dem braunen Pulver, sondern nur noch gelbe Wolframsäure in dem Kolben zu sehen und somit das Mineral vollständig zersetzt war. Nach Beendigung des Processes wurde nach längerer Zeit ein Strom Kohlensäure durch den Apparat geleitet, um alle noch in demselben befindliche schweflige Säure an die in dem Kugelapparat befindliche Kalilösung zu binden.

Die Oxydationsstufe des in Lösung befindlichen Eisens zu bestimmen, wandte ich die Methode Scheerer's an, nach welcher das Eisenoxyd mittelst *Magnesit* vollständig gefüllt wird, während alles Eisenoxydul in Lösung bleibt. Ich verfuhr hierbei folgendermaassen. Nachdem der Kugelapparat von der knieförmig gebogenen Röhre entfernt worden war, brachte ich die Mündung derselben in eine concentrirte Auflösung von Kohlensäurem Ammoniak, verschloss den Kipp'schen Apparat, entfernte von der im Winkel ge-

hogenen Röhre (*r*) den Wachskork und saugte durch dieselbe die Auflösung in den Kolben, um die darin befindliche Schwefelsäure zu verdünnen und zu gleicher Zeit soviel als möglich zu sättigen. Ein Eindringen von Luft war hierbei unmöglich, indem immer die freiwerdende Kohlensäure des kohlensauren Ammoniaks, welche, da die Mündung der Röhre, welche aus dem Kolben in den V. W.'schen Apparat führte (*rr*), unter der Auflösung gehalten wurde, ihren Ausweg nur durch die Röhre (*r*) nehmen konnte. Auf dieselbe Weise wie das kohlensaure Ammoniak brachte ich eine hinreichende Menge höchst fein gepulverten, in Wasser angerührten Magnesit mit hinein. Es wurde nun die Röhre (*r*) mit dem Wachskork wieder verschlossen, von Neuem Kohlensäure durch den ganzen Apparat geleitet, und die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit einige Zeit lang zum Kochen erhitzt. Es wurde dann der Kohlensäurestrom unterbrochen, die Röhre (*rr*) in den Kolben tiefer hineingeschoben und das Eisenoxyd ruhig absetzen lassen. War dieses erfolgt und die darüber stehende Flüssigkeit geklärt, so liess ich von Neuem durch den Apparat einen Strom Kohlensäure gehen, diese drückte auf die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit und nöthigte dadurch dieselbe, ihren Ausweg durch die Röhre (*rr*) zu nehmen. In dieser Flüssigkeit war keine Spur Eisen zu finden, und es war daher dasselbe während des Processes in Oxyd übergegangen, welches sich vollständig in dem Niederschlage vorfand.

Die in dem Kugelapparat befindliche Kalilauge, welche die ganze Quantität schwefliger Säure und etwas Schwefelsäure enthielt, wurde in eine graduirte Röhre entleert und gemessen und nach der Methode von Fordos und Gelis*) die darin befindliche schweflige Säure mittelst einer titrirten Auflösung von Jod in Alkohol bestimmt.

Es wurde erhalten:

0,075 Grm. schweflige Säure.

Wird die erhaltene Quantität schweflige Säure zu Schwefelsäure berechnet und das Gewicht der letzteren von

*) Rose, Handbuch der analyt. Chemie II. S. 488.

dem der ersteren abgezogen, so erhält man die Quantität Sauerstoff, welche das Wolframoxyd der Schwefelsäure entzog, um in Wolframsäure übergehen zu können.

0,075 schweflige Säure = 0,093 Schwefelsäure.

0,093

0,075

0,018 Sauerstoff.

Würde im Wolfram ein anderes Oxyd als die Wolframsäure sein, so müssten sich auch die Quantitäten schwefliger Säure oder Sauerstoff bei diesen, wie bei allen spätern Versuchen gleich bleiben; wird aber erst während des Processes durch die höhere Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd die Bildung von Wolframoxyd bewirkt, so muss auch die auf die oben angegebene Weise erhaltene Quantität Sauerstoff mit der übereinstimmen, welche die in den Wolframen enthaltene Menge Eisenoxydul nöthig hat, um in Oxyd übergehen zu können.

Die in 2,00 Grm. Wolfram von Zinnwalde enthaltene Menge Eisenoxydul beträgt 0,196 Grm. Diese brauchen, um in Oxyd übergeführt zu werden, 0,021 Grm. Sauerstoff. Die Differenz zwischen dieser Sauerstoffmenge und der durch die schweflige Säure berechneten beträgt nur 0,003 Grm., die wahrscheinlich nicht stattgefunden hätte, wenn nicht immer so geringe Verluste bei Bestimmung der schwefligen Säure unvermeidlich wären.

II. Versuch.

Wolfram von Neudorf am Harz. Grube Pfaffenberg.

2,000 Grm. davon wurden vollkommen genau demselben Process wie oben unterworfen und folgendes Resultat erhalten:

0,158 Grm. schweflige Säure = 0,197 Schwefelsäure.

0,197

0,158

0,039 Grm. Sauerstoff.

In 2,00 Grm. dieses Wolframs sind 0,37 Grm. Eisenoxydul enthalten, welche, um in Oxyd übergeführt zu werden, 0,041 Grm. Sauerstoff brauchen. Die durch die schweflige Säure berechnete Quantität Sauerstoff betrug 0,039 Grm., also eine Differenz von nur 0,002 Grm.

III. Versuch.

Eine Mischung von 1,6 Grm. Wolframsäure mit 0,5 Grm. Eisenvitriol (getrocknet), der 0,211 Grm. Eisenoxydul enthielt.

Bei angehender Erhitzung dieses Gemisches mit Schwefelsäure wurde die gelbe Wolframsäure augenblicklich in blaues Wolframoxyd umgewandelt, welches sich dann später wieder zu Wolframsäure oxydirte.

Es wurden erhalten:

0,090 Grm. schweflige Säure = 0,112 Grm. Schwefelsäure.

$$\begin{array}{r} 0,112 \\ 0,090 \\ \hline 0,022 \text{ Grm. Sauerstoff.} \end{array}$$

0,211 Eisenoxydul brauchen 0,023 Sauerstoff, um in Eisenoxyd übergeführt zu werden.

Auch hier stimmt die durch Analyse gefundene Quantität Sauerstoff bis auf 0,001 Grm. mit der zusammen, welche das hier angewandte Eisenoxydul braucht, um in Oxyd überzugehen.

Aus diesen drei Versuchen lässt sich zur Genüge ersehen, dass das während des Processes zum Vorschein kommende blaue Wolframoxyd nicht ursprünglich im Wolframmineral enthalten ist, sondern sich erst in dem Maasse erzeugt, je nachdem das darin befindliche Eisenoxydul der Wolframsäure Sauerstoff entzieht, welcher dann wieder derselben durch Desoxydation der Schwefelsäure ersetzt wird. Dass die verschiedenen Quantitäten schwefliger Säure einzig und allein von den verschiedenen Gehalten der Wolframe an Eisen abhängig waren, zeigt die Uebereinstimmung mit den Sauerstoffmengen, welche durch Berechnung gefunden wurden.

Hiermit glaube ich also einen unzweifelhaften Beweis für die Ansicht, dass das Wolframmineral nur aus *Wolframsäure* und den Oxydulen des Eisens und Mangans besteht, gefunden zu haben.

Richtet man übrigens seine Aufmerksamkeit auf die Verwitterung des Wolframs, so lassen sich daraus schon einige Schlüsse auf seine chemische Constitution ziehen.

Bei dem Wolfram von Zinnwalde und Schlackenwalde, der aus schalig zusammengesetzten Krystallen besteht, findet man fast immer auf den Absonderungsf lächen ein gelbbraunes Pulver, welches mit Chlorwasserstoffsäure abgewaschen werden kann und *Eisenoxyd*, *Mangan* und *Wolframsäure* enthält. Es kommen aber auch Krystalle vor, wo die Verwitterung so weit vorangeschritten ist, dass manchmal ein ganzer Theil eines Krystalles seine ursprünglich schwarze Farbe und den Diamant- oder Fettglanz vollständig verloren und sich in eine dichte erdige, gelbröthliche Masse umgewandelt hat, aus der man mittelst Kalilauge die Wolframsäure ausziehen kann und Mangan und Eisenoxyd zurückbleiben. Digerirt man Wolframpulver mit Kalilauge, so lassen sich immer 1—2 p. C. Wolframsäure ausziehen; behandelt man dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte, so erhält man stets die deutlichste Reaction von dem durch Verwitterung in Oxyd übergegangenem Eisenoxydul.

Manchmal kann man bei sehr verwitterten Krystallen *Eisenoxyd* neben ausgeschiedener graugelber Wolframsäure deutlich erkennen.

Die Verwitterung des Wolframs besteht also im Wesentlichen nur in einer Umwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd, und des Manganoxyduls in Manganoxydoxydul, womit zu gleicher Zeit die vollständige Trennung der Wolframsäure von ersterem verknüpft ist, so dass man mittelst kalter Chlorwasserstoffsäure leicht das Eisenoxyd, und mit Kalilauge die Wolframsäure ausziehen kann.

Da man nun aus verwittertem Wolfram mittelst Chlorwasserstoffsäure nur Eisenoxyd, aus unverwittertem hingegen bloss Eisenoxydul erhält, so lässt sich hierdurch schon mit Bestimmtheit beweisen, dass das Eisen im Wolfram ursprünglich als *Oxydul* enthalten ist

Vauquelin und Margueritte, welche sich mit der Erforschung der chemischen Constitution des Wolframs beschäftigten, erhielten bei der Behandlung des Wolframpulvers mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte bei Abschluss der Luft immer einen Theil Eisen als Oxyd in

Lösung. Sie glaubten sich dadurch berechtigt, die Ansicht auszusprechen: dass die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Wolframpulver in der Kälte das Eisen, in seinem ursprünglichen Zustand, nämlich ihrer Ansicht nach, als Oxyd ausscheide, welches dann in der Hitze auf seine Kosten das darin angenommene wolframsaure Wolframoxyd zu Wolframsäure oxydire, und dadurch zu Ende der Operation als Eisenoxydul zum Vorschein käme.

Das Vorfinden von Eisenoxyd nach der Behandlung des Wolframs mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte bestand nicht in einer ungenauen Operation dieser Chemiker, wie man behauptete, sondern in der Unkenntniss, dass das Eisenoxyd zuerst durch Verwittern des Wolframs entsteht, und sich schon in der Kälte löst, weil es sich in einem losen Zustande befindet.

Die Ansicht Schneider's, dass der Magnesia- und Kalkgehalt, welcher in verschiedenen Wolframen gefunden worden ist, als zur Zusammensetzung dieses Minerals gehörig betrachtet werden muss, ist durchaus unrichtig, indem dieselben als selbstständiges Mineral, bestehend aus wolframsaurem Kalk und wolframsaurer Magnesia, dessen quantitative Analyse ich im nächstem Hefte dieses Journals veröffentlichten werde, in den Wolframkrystallen auftritt.

XXXIV.

Wiederholte Prüfung amerikanischer Mineralien.

Von

J. Lawr. Smith und George J. Brush.

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XVI. No. 48. Nov. 1853, p. 365.)

(Fortsetzung von Bd. LX, p. 282.)

27. Danburit.

Dieses Mineral hat sich bisher nur an einer Lokalität in Amerika (Danbury, Connect.) gefunden. Shepard, der

es zuerst beschrieb, betrachtete es als ein wasserhaltiges Kali-Kalkerde-Silicat; später fand Dr. Erni, dass Borsäure wesentlich zu dessen Zusammensetzung gehöre und dass sich auch eine nicht unbeträchtliche Menge Alkalien darin vorfinden. Da die Analysen der beiden Verf. von letztern Substanzen nur Spuren nachweisen, so ist es möglich, dass Erni's Alkalien aus den den Danburit oft verunreinigenden Feldspathkörnern herrührten. Die neuen Analysen gaben folgendes Resultat:

	1.	2.	3.	4.	Shepard.	Erni.
Si	48,10	48,20	—	—	56,00	49,74
Al	0,30	1,02	—	—	1,70	2,11
Fe						
Mn		0,56			J? 0,85	
Ca	22,41	22,33	22,22	22,11	28,33	22,80
Mg	0,40	—				1,98
B	27,73	27,15				9,24
Glühverlust	0,50	0,50			8,0	K 4,31
	100	90,20			K 5,12	Na 9,82

Diese Analysen geben das Sauerstoffverhältniss von $\text{Si} : \text{B} : \text{Ca} = 4 : 3 : 1$, also $\text{Ca}_3\text{B}_3\text{Si}_4$. Nimmt man mit Berzelius an, dass nur Kalkerde Basis ist, so wird die Formel $2\text{CaSi}_2 + \text{CaB}_3$, gesteht man aber mit Rammelsberg der Borsäure basische Eigenschaften zu, so wird die Formel $\text{Ca}_3\text{Si}_2 + \text{B}_3\text{Si}_2$. Die Verf. halten letztere für die wahrscheinlichere.

Verglichen mit dem Datolith ($\text{Ca}_6\text{Si}_2 + \text{B}_3\text{Si}_2 + 3\text{H}$) hat der Danburit dieselbe Formel weniger 3 At. Kalkerde und 3 At. Wasser.

Bei der Analyse haben Sm. und Br. besondere Aufmerksamkeit auf die Alkalien verwendet, aber bei dreimaliger Zersetzung des Minerals durch Fluorwasserstoff wurde niemals eine Spur davon gefunden. Die Borsäure wurde aus dem Verlust berechnet, nachdem die Kieselsäure durch Schmelzen mit Soda genau bestimmt war.

Die untersuchten Stücke gehörten zu den schönsten, die gefunden sind, und waren von Hr. Brush vom Fundort selbst entlehnt.

28. *Carrollit, ein Kupfer-Linnäit.*

Findet sich in Finksbury, Grfsch. Carroll, Maryland, und ist von W. L. Faber (Sillim. Journ. 2. Ser. XIII, 418) als neue Species beschrieben. Derselbe gab als Zusammensetzung:

S	27,04
Co	28,50
Ni	1,50
Cu	32,99
Fe	5,31
As	1,82
Si	2,14

Daraus die Formel $2\text{CoS} + \text{CuS}$.

Diese Zusammensetzung erschien, als Subsulphuret von R_4S_3 , sehr ungewöhnlich, und die Verf. analysirten daher eine Portion desselben, nachdem sie es von dem beigemenkten Kupferkies sehr sorgfältig befreit hatten. Es hatte metallischen Glanz, stahlgraue Farbe, unebenen Bruch ohne deutliche Anzeigen einer Spaltbarkeit, Härte = 5,5, spec. Gew. = 4,85. (In Dana's Mineralogie muss bei Angabe des spec. Gewichts des Linnäits ein Druckfehler sein, denn derselbe hat nie ein höheres spec. Gew. als 5,0.)

In 100 Th. bestand das Mineral aus:

	1.	2.	3.
S	41,93	40,94	40,99
Co	37,25	38,21	37,65
Cu	17,48	17,79	19,18
Ni	1,54	1,54	1,54
Fe	1,26	1,55	1,40
As	Spuren	Spuren	Spuren
	99,46	100,03	100,76

Substituirt man für Eisen, Nickel und Kupfer Kobalt so erhält man den Linnäit. Das obige Mineral ist also ein Kupfer-Linnäit und gleicht am meisten dem von Riddarhyttan. Es ist ein sehr bemerkenswerthes Mineral, da es das einzige Beispiel von Isomorphismus des Kupfers und Kobalts im Mineralreich ist.

29. *Thalit, identisch mit Saponit.*

Dieses von D. D. Owen an der Nordküste des oberen Sees gefundene Mineral ist in Mandelsteintrapp einge-

wachsen. Es wurde Thalit genannt und darin ein neues Element, Thallium, vermuthet. Indess zeigte sich bei sorgfältiger Prüfung einer von Dr. Owen selbst übergebenen, so wie einer kleinen von Genth überschiedenen Probe der neuen Erde und ein wenig des Thalits, dass das Mineral nur Saponit ist. Einige der von Owen angeführten Reactionen des Thalits, z. B. die Chlorentwicklung mit Salzsäure und die Fällung mit neutralem bernsteinsäuren Ammoniak, konnten nicht aufgefunden werden. Die grasgrüne Färbung der salzsauren Lösung erklärt sich durch eine äusserst geringe Beimengung von Chromchlorid.

Die Resultate der Analyse sind:

	1.	2.
Si	45,60	48,89
Al	4,87	7,23
Fe.	2,09	2,46
Ca	1,07	—
Mg	24,10	24,17
K, Na	0,45	0,81
H	20,66	15,66
Mn	Spuren	Spuren
	98,84	99,22

No. 1. war von Dr. Owen.

No. 2. von Dr. Genth.

In seinen physikalischen Eigenschaften stimmt das Mineral eben so wie in der Zusammensetzung mit dem Saponit überein.

30. Hudsonit, ein Augit.

Diese Species ist von Prof. L. C. Beck (*Mineralogy of N.-York*, p. 310) zuerst beschrieben und nachmals als ein Augit, in welchem ein Theil Kieselsäure durch Thonerde vertreten ist, bezeichnet worden. Beck und Brewer erhielten bei ihrer Analyse:

	Brewer.	Beck.
Si	36,94	37,90
Al	11,22	12,70
Fe	36,03	36,80
Mg	2,24	—
Mn	—	1,92
Ca	12,71	11,40

Bei einer neuen Analyse ergab sich ein bemerkenswerther Gehalt an Alkalien. Das untersuchte Mineral rührte von Hrn. Silas R. Horton, der es von Prof. Beck erhielt, her und gab folgendes Resultat:

	1.	2.
Si	39,30	38,58
Al	9,78	11,05
Fe	30,40	30,57
Mn	0,67	0,52
Ca	10,39	10,32
Mg	2,98	3,02
K	2,48	4,16
Na	1,66	
Glühverlust	1,95	1,95
	99,61	100,17



31. Jenkinsit.

Das grüne Mineral, welches als sammtartiger Ueberzug auf Magnetit in O'Neil's Grube (Grfsch. Orange, N.-Y.) vorkommt und von Shepard als neu beschrieben ist, besteht, wenn es sehr sorgfältig von Magnetit durch einen magnetischen Eisenstab befreit ist, in 100 Theilen aus folgenden Bestandtheilen:

Si	38,97	37,42
Fe	19,30	20,60
Mn	4,36	4,05
Mg	22,87	22,75
Al	0,53	0,98
H	13,36	13,48
	99,39	99,28

Sauerstoffverhältniss von Si : R : H
4 : 3 : 2 $\frac{1}{3}$



Die Zusammensetzung des Minerals stimmt bis auf 1 Atom Wasser und den grössern Gehalt an Eisenoxydul mit der des Serpentin überein, die Eigenschaften ähneln denen des Hydrophits.

32. Lazulith.

Findet sich sehr reichlich in der Grfsch. Sinclair, N.-C., der einzigen Fundstätte in Amerika. Das spec. Gew. ist = 3,122. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

	Sauerst.	Sauerst.	Sauerst.
P	43,38	24,31	44,15
Al	31,22	14,59	32,17
Fe	8,29	1,84	8,05
Mg	10,06	4,02	16,02
H	5,68	5,05	5,50
Si	1,07		1,07

Daraus lässt sich die Formel $2(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{P} + \text{Al}_3\text{P}_2 + 5\text{H}$ herleiten, welche 1 At. Thonerde und 1 At. Wasser weniger als Rammelsberg's Formel enthält.

Im spec. Gew. und der Zusammensetzung scheint das Mineral mit der Varietät von Gratz identisch zu sein.

Die Phosphorsäure wurde von der Thonerde durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natrium und Kieselsäure getrennt, welches die einzige zuverlässige Methode ist, wie die Verf. behaupten.

33. Cyanit.

Mit dem vorher erwähnten Lazulith findet sich ein sehr schöner Cyanit, dessen Zusammensetzung ist:

Si	37,60
Al	60,40
Fe	1,60

also übereinstimmend mit der Formel Al_3Si_2 .

34. Eläolith.

Der unter dem Namen fleischrother Feldspath eine Zeit lang bekannt gewesene Eläolith von Magnet-Cove in Arkansas hat dichten Bruch, Fettglanz, Härte 6, spec. Gew. 2,65 und besteht aus:

Si	44,46
Al	30,97
Fe	2,09
Ca	0,66
Na	15,61
K	5,91
Glühverlust	0,95



Das Mineral wurde von Hrn. Markoe aus Washington geliefert; es enthält den dichten Thomsonit (Ozarkit).

35. Spodumene.

Die frühern Analysen der Spodumene von Norwich und Sterling, Mass., welche Brush bekannt gemacht, wurden noch einmal revidirt, weil die Bestimmung der Alkalien als schwefelsaure Salze in Gesammtheit und die Berechnung der einzelnen Alkalien daraus zu grossen Irrthümern verleitet. Es wurde daher in nachstehenden Analysen das Lithion nach Rammelsberg's Methode abgeschieden.

Die Analyse ergab:

Si	64,04	63,65	63,90
Al	27,84	} 28,97	} 28,70
Fe	0,64		
Ca	0,34	0,31	0,26
Li	5,20	5,05	4,99
Na	0,66	} 0,82	} 0,80
K	0,16		
Glühverlust	0,50	0,50	0,60
	99,38	99,30	99,25

Magnesia Spuren.



Zur Analyse wurden die schönen Krystalle von Norwich gewählt, sie stimmen also mit denen von Utö und Tyrol überein (s. dies. Journ. LVI, 317).

Bei einer spätern Untersuchung des Spodumens von Sterling (Mass.) fand Rammelsberg 4,5 p. C. Kali und ein Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{S}i = 1 : 5 : 12$. Aber aus den Angaben Rammelsberg's über die Beschaffen-

heit des von ihm untersuchten Minerals geht hervor, dass er keinen reinen Spodumen vor sich hatte, denn der ganz reine Spodumen von Sterling ist grünlich-grau, sehr glänzend, dicht, vollkommen spaltbar und von 3,182 spec. Gew. Seine Zusammensetzung stimmt völlig mit dem Sauerstoffverhältniss $\ddot{R} : \ddot{A}l : \ddot{S}i = 1 : 4 : 10$, was nachstehende Analyse bezeugt:

$\ddot{S}i$	64,50
$\ddot{A}l$	25,30
$\ddot{F}e$	2,55
$\dot{C}a$	0,43
$\dot{M}g$	0,06
$\dot{L}i$	5,65
\dot{K} und $\dot{N}a$	1,10
Glühverlust	0,30
	99,89

36. Petalit.

Ein Specimen von Bolton, Mass., gab folgendes Resultat bei der Analyse:

	1.	2.
$\ddot{S}i$	77,95	77,90
$\ddot{A}l$	16,63	15,85
$\ddot{F}e$	0,62	0,51
$\dot{M}g$	0,21	0,26
$\dot{L}i$	3,74	3,52
$\dot{N}a$	0,48	0,53
\dot{K} und $\dot{C}a$	Spuren	Spuren
Glühverlust	0,60	0,70
	100,23	99,37

In No. 1. ist der Sauerstoffgehalt von $\dot{R} : \ddot{A}l : \ddot{S}i$
 $= 1,12 : 3,92 : 20$

In No. 2. $= 1,08 : 3,74 : 20$

d. i. nahezu $= 1 : 4 : 20$

Demnach Formel $\dot{R}_2\ddot{S}i_4 + 4\ddot{A}l\ddot{S}i_4$.

XXXV.

N o t i z e n.

- 1) *Historische Notiz, die gelbe salpetrige saure Kobaltverbindung und die Scheidung von Kobalt und Nickel betreffend.*

Die von St.-Èvre (dies. Journ. Bd. LIV, pag. 84 und ausführlicher Bd. LVIII, pag. 185) beschriebene gelbe Kobaltverbindung, welcher nach dessen Analyse die Formel $2(\text{N}_2\text{O}_8, \text{CoO}, \text{KO})\text{HO}$ zukommt, ist bereits mehrere Jahre vor St.-Èvre vom Prof. Fischer in Breslau beobachtet und zuerst bei Gelegenheit der Analyse des Braunauer Meteor-eisens (Pogg. Ann. LXXII, 477) erwähnt, dann aber in seiner Abhandlung „Ueber die salpetrigen Salze“ (Pogg. Ann. LXXIV, 115 [1848], in kurzem Auszuge auch dieses Journal XLVI, p. 348) beschrieben worden. Der Verf., welcher die Verbindung nicht analysirt hat, betrachtete dieselbe als salpetrigsaures Kobaltoxydkali und verglich die Eigenschaften derselben mit denen der entsprechenden löslichen Nickelverbindung. Auf das verschiedene Verhalten beider gründete er bereits 1847 den Vorschlag zu einer neuen Trennungsmethode beider Metalle. Die Lehrbücher der analytischen Chemie haben bis jetzt von dieser Methode noch keine Notiz genommen, obwohl dieselbe nach den Versuchen von Köttig (dies. Journ. LXI, 33) und Stromeyer (dies. Journ. LXI, 41) an Genauigkeit und Bequemlichkeit vielleicht von keiner andern Methode zur Scheidung beider Metalle übertroffen wird. Herr Köttig war der Vorschlag Fischer's bei Anstellung seiner Versuche unbekannt und er wurde erst durch die Erwähnung desselben in Stromeyer's oben angeführter Abhandlung, worin sie als die von Fischer vorgeschlagene Methode empfohlen wird, darauf aufmerksam gemacht, dass das Princip der von ihm versuchten Scheidungsmethode nicht neu sei.

Es scheint Pflicht gegen den verewigten Verfasser, die Stellen der Fischer'schen Abhandlungen, welche die

neue Scheidungsmethode betreffen, bei dieser Gelegenheit vollständig mitzuthellen.

In der Abhandlung über die Analyse des Braunauer Meteoreisens von Duflos und Fischer (Pogg. Ann. LXXII, 477) heisst es in einer Anmerkung: „Indem wir — — — die Gegenwart von Kobalt erkannten und zur Scheidung desselben vom Nickel schreiten wollten, erinnerte ich mich einer vor langer Zeit (1830) gemachten Beobachtung, nach welcher salpetrichsaures Kali das Kobalt aus der Auflösung als ein gelbes unlösliches Pulver — ein Doppelsalz — niederschlägt. Da ich nun bei einer nähern Untersuchung fand, dass diese Reaction des salpetrichsauren Kalis vollkommen dazu sich eignet, um Kobalt und Nickel vollständig zu trennen, so wandten wir dieses Verfahren bei unserer Untersuchung an. Dieses Verfahren zeichnet sich sowohl durch seine Einfachheit als Leichtigkeit vor allen andern aus, indem es einzig und allein darin besteht, dass man zu der salpeter- oder salzsauren Lösung beider Metalle eine gesättigte Auflösung von salpetrichsaurem Kali im Ueberschuss setzt, wodurch sofort oder nach einiger Zeit — je nach der Concentration der Auflösungen — der grösste Theil des Kobalts gefällt wird. Um vollends jede Spur abzuscheiden, wird die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft und der Rückstand in Wasser, mit etwas Aetzammoniak versetzt, aufgelöst. Das Kobalt bleibt dann als gelbes Pulver ungelöst. Ueber das Nähere dieser Scheidung — in der Folge.“

Die zweite bezügliche Stelle befindet sich in Pogg. Ann. LXXIV, 115.

Nachdem der Verf. das „salpetrichsaure Nickeloxyd-kali“ als eine in Wasser leicht lösliche, das „salpetrichsaure Kobaltoxydkali“ aber, das sich beim Vermischen einer Koballösung mit salpetrichsaurem Kali abscheidet, als eine gelbe, in Wasser ganz unlösliche Verbindung bezeichnet hat, schliesst er seine Abhandlung mit folgenden Worten:

„Das salpetrige Kali ist daher nicht nur ein sicheres und empfindliches Reagens für Kobalt, indem es in einer Auflösung von $\frac{1}{1000}$ Kobalt sofort und in einer von $\frac{1}{3000}$ nach wenigen Stunden diesen gelben Niederschlag bewirkt, sondern es eignet sich auch, wie eingangs erwähnt worden ist, zur Scheidung des Kobalts von Nickel und wohl von allen andern Metallen, mit denen es in einer Auflösung enthalten ist, da diese Metalle mit der salpetrichen Säure entweder keine oder eine leicht lösliche Verbindung bilden. Dazu kommt noch, dass dieses Kobaltsalz, auch von Säuren und Ammoniak bei mittlerer Temperatur kaum angegriffen, aufgelöst wird, wodurch, wenn, um die letzte Spur Kobalt abzuscheiden, das Filtrat von dem Niederschlage zur Trockne verdampft worden ist, die in dem Rückstand enthaltenen fremden Metalloxyde, Nickeloxyd etc. leicht davon getrennt werden können. Jedenfalls verdient es wohl einer näheren Prüfung, ob dieses Verfahren, um Kobalt von Nickel zu trennen, nicht den bisherigen sehr complicirten und weitläufigen an die Seite gesetzt, oder gar vorgezogen zu werden verdiene. Breslau, den 8. Febr. 1848.“

Die von dem Verfasser hier gewünschte nähere Prüfung wird der Gegenstand fortgesetzter Arbeiten des Hrn. Köttig sein.

2) Beiträge zur analytischen Chemie.

Von J. Lawrence Smith.

(Sill. Amer. Journ. XVI. No. 48. Nov. 1853. p. 373.)

1. *Einwirkung der Salpetersäure auf Chlornatrium und Chlorkalium.* — Als 40 Grm. Salpetersäure mit 6 Grm. Chlorkalium mässig gekocht wurden, fand sich nach 20 Minuten keine Spur Chlor mehr in der Flüssigkeit. Eben so geschieht es mit Chlornatrium. Die Zersetzung der salpetersauren Alkalien durch Salzsäure geht nicht so schnell vor sich und wird erst vollständig, wenn zu wiederholten Malen mit grossem Ueberschuss von Salzsäure zur Trockne verdampft wird.

2. *Einwirkung der Oxalsäure auf salpetersaure und Chloralkalien.* Bei der Behandlung der in Wasser gelösten sal-

petersauren Salze der Alkalien und Magnesia mit Oxalsäure, um sie in kohlen saure Salze zu verwandeln, erstaunte der Vf. über die reichliche Entwicklung von Salpetersäure selbst unter 100° , und überzeugte sich, dass wenn krystallisirte Oxalsäure im Ueberschuss zu Salpeter gesetzt wird das Gemenge bei Wasserbadwärme in's Schmelzen geräth, bei $55-68^{\circ}$ C. Gasblasen entwickelt, die aus salpetriger Säure und Kohlensäure bestehen, und nach mehrmaliger Erneuerung des Wassers und Verdampfung zur Trockne vollständig die Salpetersäure verliert*).

Eben so verhielten sich die Chloralkalien, nur blieb bisweilen eine Spur Chlornatrium zurück.

Die schwefelsauren Alkalien werden durch Oxalsäure gar nicht oder nur sehr wenig zersetzt und eine Methode, freie Schwefelsäure auf diese Weise zu ermitteln, gelang nicht.

3) Verbindungen der Oxalsäure mit den Oxyden des Zinns.

Von S. Hausmann und J. Löwenthal.

(Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 104.)

1. *Oxalsaures Zinnoxidul*. Metallisches Zinn wird von Oxalsäure in der Wärme nicht gelöst. Wässrige Zinnchlorürlösung giebt mit Oxalsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag und fast alles Zinn ist aus der Flüssigkeit niedergeschlagen. Das Salz ist luftbeständig, in kaltem und heissem Wasser sehr wenig, in Oxalsäure gar nicht löslich, löst sich aber leicht in warmer Salz- oder Salpetersäure, eben so in Ammoniaksalzen. Bei 160° behält das Salz noch 2—3 p. C. Wasser zurück. Es besteht aus $3\text{Sn}\ddot{\text{O}} + \text{H}$.

2. *Oxalsaures Zinnoxidul-Kali* bildet sich, wenn frisch gefälltes oxalsaures Zinnoxidul in einer concentrirten heissen Lösung neutralen oxalsauren Kalis gelöst wird. Es stellt wasserhelle Prismen dar, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich, schmeckt auffallend süß, röthet

*) Die Methode der Trennung der Alkalien von der Magnesia, wie sie oben angegeben ist, wird in Mitscherlich's Laboratorium schon seit 9 Jahren angewendet.

Lakmuspapier und besteht aus $K\ddot{C} + Sn\ddot{C} + H$. — Ein analoges Salz erhält man auch mit Natron.

3. *Oxalsaures Zinnoxidul-Ammoniak* wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung beider Salze ausgeschieden in sternförmig gruppirten Nadeln, die leicht löslich in Wasser sind, verwitern und süß schmecken. Die concentrirte Lösung scheidet bei längerem Stehen oxalsaures Zinnoxidul aus. Das Salz besteht aus $NH_4\ddot{C} + Sn\ddot{C} + H$.

4. *Oxalsaures Zinnoxid* scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Zinnoxids in Oxalsäure, beim Verdampfen in glänzenden Blättchen aus, die wechselnde Mengen Zinnoxid enthalten und durch öfteres Umkrystallisiren ganz zerlegt werden. Die mit Zinnoxid nicht ganz gesättigte Lösung wird am Licht blau, im Dunkeln wieder farblos, die gesättigte Lösung ist milchig und giebt beim Eindampfen keine Krystalle sondern eine gallertartige Masse, welche, fein zerrieben, ein lösliches Pulver von wechselnder Zusammensetzung liefert.

Viele neutrale Salzlösungen verursachen in der Lösung des oxalsauren Zinnoxids weisse in Wasser lösliche Niederschläge; eben so Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Auch die Alkalien und deren kohlensaure Salze verhalten sich so; aber die Niederschläge werden unlöslich, wenn sie mit dem Fällungsmittel längere Zeit in Berührung sind oder damit erwärmt werden. Die Niederschläge trocknen zu gummiähnlichen Massen ein, die in Wasser fast unlöslich sind und durch dasselbe zersetzt werden. Sie enthalten, auch auf verschiedene Weise gewonnen, durchschnittlich auf 6 At. Sn 1 At. \ddot{O} .

Oxalsaures Manganoxidul, durch Zersetzen von kohlen-saurem Manganoxidul mittelst Oxalsäure erhalten, ist bei 100° getrocknet ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $Mn\ddot{C} + 2H$.

Oxalsaures Kupferoxyd, aus Kupfervitriol durch Oxalsäure ausgefällt, besteht aus $Cu\ddot{C} + H$.

4) Verbindungen des Eisenoxyds mit Salpetersäure.

Von S. Hausmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 109.)

Das nach der Vorschrift Schönbein's (Pogg. Ann. XXXIX, 141.) dargestellte salpetersaure Eisenoxyd erhielt der Vf. aus der salpetersauren Mutterlauge in prismatischen Krystallen, die zwischen Fliesspapier gepresst, mit kohlen-saurem Baryt zersetzt wurden. Sie gaben die Zusammen-
setzung $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}_2 + 12\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$.

Ein basisches Salz von ochergelber Farbe wurde folgendermaassen erhalten: eine concentrirte salpetersaure Eisenoxydlösung wurde mit so viel Wasser bis sie hellroth-gelb geworden, vermischt, gekocht und dann mit Salpeter-säure versetzt. Das basische Salz löst sich in verdünnter Salpetersäure schwer, in Wasser leicht zu einer im durch-fallenden Licht klaren, rothen, bei auffallendem trüben Flüs-sigkeit und besteht, mit Weingeist ausgewaschen und trocken gepresst, aus $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_3$.

Ein anderes basisches Salz von ochergelber Farbe bildet sich beim längern Erhitzen einer salpetersauren Eisenoxydlösung mit wenig Säureüberschuss, die sehr ver-dünnt worden ist. Die Zusammensetzung war $36\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$, $1\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, $48\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$, wahrscheinlich ein Gemenge von Eisenoxydhydrat mit einem basischen Salze.

Behandelt man überschüssiges Eisen mit Salpetersäure, so entsteht ein rostfarbener Niederschlag, der in kalter und warmer Salpetersäure sehr schwer, etwas in Wasser, leicht in Salzsäure sich löst. Er besteht aus $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + 12\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$.

5) Passiver Zustand des Nickels und Kobalts.

Von M. J. Nicklès.

(Sillim. Americ. Journ. of Sc. XVI. No. 48. p. 347.)

Die merkwürdige Eigenthümlichkeit des Eisens, dass es in Berührung mit rauchender Salpetersäure weniger oxydabel wird, ist seit ihrer Entdeckung durch Keir von verschiedenen Gesichtspunkten aus durch Herschel, Fa-

raday, Schönbein, Buff, de la Rive, Andrews, Monsson, Millon, Beetz und Bollmann untersucht worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass Eisen nicht bloß in Berührung mit rauchender Salpetersäure passiv wird, sondern auch wenn man es in der Lampenflamme blau anlaufen lässt oder mit einer Platinplatte berührt, während es in nicht rauchende Salpetersäure getaucht ist. Dasselbe geschieht, wenn Eisen mit dem positiven Pol einer galvanischen Batterie verbunden ist. Dann entwickelt sich von ihm aus Sauerstoff, es bleibt in verdünnter Salpetersäure unangegriffen und fällt nicht mehr aus Kupfervitriol Kupfer. Nimmt man es aber aus der Säure und taucht es in Wasser, so wird es wieder activ.

Aehnliches Verhalten in grösserer oder geringerer Ausdehnung lässt sich auch an den zu Draht gezogenen Nickel und Kobalt beobachten. Ich habe von H. Sainte Claire-Deville den von ihm selbst bereiteten und analysirten Draht jener chemisch reinen Metalle bekommen und damit Versuche angestellt.

In rauchender Salpetersäure werden beide Metalle passiv, aber nur kurze Zeit hindurch. Jedoch wird die Passivität dauernd, wenn man die an einer Flamme blau angelaufenen Drähte noch heiss in jene Säure taucht. Dann verhalten sie sich ganz wie passives Eisen, nur sind sie weniger negativ als in rauchender Salpetersäure. Sie können auch ihren passiven Zustand activem Eisen mittheilen, welches sich in nicht rauchender Salpetersäure befindet, und demnach die heftige Einwirkung dieser Säure aufhalten.

Platin ist stets negativ gegen die drei Metalle im passiven Zustand und jedes der letztern ist negativ zu demselben Metall im activen Zustande.

Die von Schönbein entdeckte Unangreifbarkeit des Eisens im Kupfervitriol bewährte sich nicht ausserhalb des galvanischen Stroms; bei allen meinen Versuchen wurde das passive Eisen schnell mit metallischem Eisen (soll wohl heissen Kupfer, D. Red.) bedeckt.

Der negative Charakter des passiven Eisens ist wahrhaft entschieden nur in Salpetersäure vorhanden.

Palladium kann ebenfalls passiv werden.

Folgende Zusammenstellung zeigt das Verhalten von Eisen, Nickel und Kobalt in beiden Zuständen zu einander, beginnend mit dem positiven Metall und endigend mit dem negativen.

	Active Metalle.			Passive Metalle.		
	+	—		+	—	
Rauchende Salpetersäure				Co	Ni	Fe
Salpeters. von 1,34 spec. Gew.	Fe	Co	Ni	Co	Ni	Fe
H \ddot{S}	Co	Fe	Ni	Ni	Co	Fe
H \ddot{S} + 9H	Fe	Ni	Co	Fe	Co	Ni
Kalilösung	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co

6) Der hydraulische Kalk von Günsberg bei Solothurn

ist nach Schibler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX. p. 128.) folgendermaassen zusammengesetzt:

CaC	70,25
MgC	0,83
FeC	1,48
Si	19,99
Al	4,65
H u. org. Subst.	2,80
	100

Er bildet eine 20—30 F. mächtige Schicht in dem sogenannten Lettstein, einen schiefrigen Kalkmergel der Juraformation, ist von bläulichgrauer Farbe, wird in Oefen, den Rüdesdorfer Kalköfen ähnlich, gebrannt und ist dann schwach gelblich gefärbt. Er erhärtet sehr schnell im Wasser.

7) Aschenanalysen mehrerer Gummisorten des Handels.

Von J. Löwenthal u. S. Hausmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 112.)

Die Gummisorten wurden im hessischen Tiegel bei möglichst schwachem Feuer eingeäschert und dann nach Fresenius Methode untersucht. Die Resultate sind folgende:

	I.		II.		III.		IV.		V.
K	21,53	21,93	26,03	25,80	28,49	28,27	16,54	17,7	17,90
							Na 0,77		
Ca	32,22	32,45	29,47	29,42	25,79	25,76	34,16	34,59	28,93
Mg	8,98	9,10	7,60	7,66	9,09	8,71	9,58	9,33	8,64
S	0,88		0,65	0,72	0,71	—		1,20	—
C	33,30		32,91	—	32,27			32,75	27,89
Kohle	1,74	} 2,94	3,20	3,24	3,65	3,53	3,46	3,36	1,0
Sand	1,21								10,37
	99,86		99,86		100		100		Fe 1,02
									P 2,65
									NaCl 0,76
									99,36

I. *Arabisches Gummi*, feinste Sorte, farblos — schwach gelblich. Kleine Stückchen. Aschenmenge im Mittel 3,096 p. C. Spuren von Fe, Na, P und Cl.

II. *Ostindisches Gummi*. Farblos, mit schwach gelblichen Stücken gemengt. Aschenmenge im Mittel 3,3031 p. C. Spuren derselben Stoffe wie in I.

III. *Gedda-Gummi*. Gelbliche ziemlich grosse, trübe Stücken. Aschenmenge im Mittel 3,1698 p. C. Spuren von Chlor und Phosphorsäure.

IV. *Mogador-Gummi*. Geringe Sorte. Zollgrosse Stücke von hellbrauner Farbe. Aschenmenge im Mittel 2,597 p. C. Spuren von Chlor und Phosphorsäure.

V. *Traganth-Gummi*. Fadenförmig. Aschenmenge im Mittel 3,57 p. C.

8) *Ueber die Reduction des Wismuths, des Blei's und des Zinns aus den Verbindungen dieser Metalle vermittelt des Cyankaliums.*

Von H. Rose.

(Ber d. Berl. Akademie.)

Wismuthverbindungen.

Wismuthoxyd wird durchs Schmelzen mit Cyankalium so vollständig zu Metall reducirt, dass man sich dieser Methode zur Bestimmung des Wismuths in oxydirten Verbindungen bei quantitativen Untersuchungen bedienen kann. — Auch aus dem Schwefelwismuth kann durchs Schmelzen mit Cyan-

kalium unter Bildung von Rhodankalium das Wismuth vollständig als Metall abgeschieden werden, da das Schwefelwismuth kein Sulphid ist und keine Schwefelsalze mit basischen Schwefelmetallen zu bilden im Stande ist, welche der Zersetzung mittelst des Cyankaliums widerstehen.

Bleiverbindungen.

Das *Bleioxyd* wird beim Schmelzen mit Cyankalium ebenfalls vollständig zu Metall reducirt. Aber auch zur Bestimmung des Bleis aus *schwefelsaurem Bleioxyd* kann man sich des Schmelzens mit Cyankalium bedienen; es wird dabei kein Rhodankalium gebildet. — Bei der Behandlung des *Schwefelbleis* hingegen mit Cyankalium wird zwar der allergrösste Theil des Metalls als geschmolzene Bleikugeln abgeschieden, ein sehr kleiner Theil aber des Schwefelmetalls widersteht der Einwirkung des Cyankaliums, und scheidet sich als Pulver ab, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird.

Zinnverbindungen.

Das *Zinnoxid* mit Cyankalium geschmolzen verwandelt sich in metallisches Zinn, das als kleine Körner sich abscheidet. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so enthält die vom metallischen Zinn abgesonderte Flüssigkeit fast gar kein Zinn gelöst, wenn sie möglichst schnell von dem reducirten Metall getrennt worden ist; lässt man sie aber lange damit in Berührung, so ist die Menge des gelösten Zinns sehr beträchtlich. Am besten wird das Zinn vollständig abgeschieden, wenn man die geschmolzene Masse mit verdünntem Alkohol behandelt, und die Lösung so schnell wie möglich vom reducirten Zinne trennt.

Wird wasserfreies *Zinnoxidul* mit Cyankalium geschmolzen, so wird das Oxydul vom schmelzenden Salze nicht benetzt, wodurch die Reduction sehr erschwert wird. Durchs Umrühren kommt das Oxydul zum Theil an die Oberfläche, und oxydirt sich dann grösstentheils zu Oxyd.

Entwässertes *Zinnchlorür* wird vollständig durch Cyankalium beim Schmelzen reducirt. Enthält es aber Zinn-

oxydul, so hinterlässt die geschmolzene Masse ausser dem metallischen Zinn noch ein braunes Pulver von Oxydul ungelöst.

Schwarzes Schwefelzinn mit Cyankalium geschmolzen verwandelt sich unter Abscheidung von metallischem Zinn in das höchste (gelbe) Schwefelzinn, das als Sulphid mit erzeugtem Schwefelkalium zu einem in Wasser löslichen Schwefelsalze sich verbindet, welches der Einwirkung des Cyankaliums widersteht, während zugleich etwas Zinnsulphuret mit Schwefelkalium sich zu einer in heissem Wasser löslichen Verbindung vereinigt.

Gelbes Zinnsulphid, auf trockenem Wege dargestellt (Mussivgold) mit Cyankalium geschmolzen, bildet, ohne dass sich Zinn metallisch ausscheidet, ein Schwefelsalz, das vom Cyankalium nicht zersetzt wird. Es erzeugt sich deshalb auch kein Rhodankalium. Es ähnelt daher das gelbe Schwefelzinn in seinem Verhalten gegen Cyankalium den Schwefelverbindungen des Arseniks und des Antimons, welche aber zum Theil zu Metall reducirt werden, weshalb sich bei Behandlung dieser mit Cyankalium auch Rhodankalium bildet.

9) Schwefelarsen in Braunkohlen vorkommend.

Herr Carl Ritter von Hauer berichtet in der Sitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt am 18. Februar 1853 über ein Vorkommen von Schwefelarsen in der Braunkohle von Fohnsdorf in Steiermark:

Herr Jos. Rossiwall, k. k. Schichtenmeister zu Fohnsdorf machte darauf aufmerksam, dass das sogenannte Rudolphi-Flötz daselbst, nördlich von Knittelfeld, eine ziemlich beträchtliche Menge einer gelben amorphen Substanz enthalte, welche theils in den Spalten der Kohle dünne Adern, theils für sich kleine Nester in derselben bilde. Herr v. Hauer hat eine Untersuchung dieser im Wesentlichen aus Schwefelarsen bestehenden Substanz im chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt vorgenommen und folgende Zusammensetzung in 100 Theilen gefunden:

In Säuren unlöslich	22,03
Schwefel	26,47
Arsen	49,75
Eisen	0,73
Wasser	1,00 (als Gewichtsverl. beim Trocknen bei 100° C.
	<hr/> 99,98

Nach der mündlichen Mittheilung des Herrn Rossigwall ist die Substanz im frischen Zustande weich, so dass sie sich zusammenballen lässt. Das übergebene Stück, welches eine kleine Höhlung in der Kohle ausfüllte, wog über 60 Grammen. Unter der Loupe sind einzelne kleine krystallinische rothe Körner von Realgar deutlich zu unterscheiden; auch widerstehen dieselben bei der Lösung in Königswasser länger der Einwirkung der Säure, und können daher leicht getrennt werden. Im Uebrigen ist die Substanz amorph und mit erdigen und kohligen Theilen gemengt. Jedenfalls ist dieses Vorkommen in bedeutenderen Mengen von Schwefelarsen in Steinkohlen bisher einzig in seiner Art und bietet ein ganz besonderes Interesse. Die Angaben über das Vorhandensein von Arsen in Steinkohlen, oder überhaupt auch in Pflanzen, beschränken sich auf Spuren, und diese selbst sind mitunter in Zweifel gezogen worden. So führt Stein*) in der Asche von Holzkohlen einen deutlichen Gehalt von Arsen an, was sich aber bei einem in Giessen wiederholten Versuche nicht bestätigte**). Auch in der Asche der Steinkohlen vom Plauen'schen Grunde bei Dresden giebt Stein an, Arsen gefunden zu haben, und hat bezüglich der Pflanzen die Ansicht, dass namentlich die Cellulose derselben Arsen enthalte. Auch Daurbrée erwähnt***) in Steinkohlen, deren Fundort jedoch nicht näher bezeichnet ist, bis zu zwei Grm. Arsen in einem Kilogramm gefunden zu haben. Allein alle diese zerstreuten Vorkommen geringer Spuren, welche von den Pflanzen während ihres einstigen Wachsthumes auf einem arsenhaltigen Grunde aufgenommen wurden, sind von ganz anderer Art, als das im vorliegenden Falle, wo sich das-

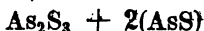
*) Dies. Journ. Bd. LI, S. 302.

**) Jahresber. von Liebig, Kopp und Wöhler 1850, S. 314.

***) *Ann. des mines* (4) 19. Band, S. 669.

selbe in grösseren Partien concentrirt befindet. Dr. Kena-gott ist der Ansicht, dass die Entstehung desselben auf nassem Wege zu erklären sei, und zwar durch Zersetzung schwefel- und arsenhaltiger Kiese. Hausmann erwähnt*) einer Bildung schlackigen Auripigmentes in Erzgängen, besonders in oberer Teufe, z. B. auf dem Neufanger Gange bei Andreasberg, welches durch Zersetzung derartiger Kiese hervorgegangen ist.

Für die obige Analyse ergibt sich, da Arsen 4 und Schwefel 5 Atome sind, der Ausdruck:



als ein Gemenge von Arsensulfid (Auripigment) und Arsensulfür (Realgar). Es versteht sich von selbst, dass diese Formel nicht als eine constante zu betrachten sei, sondern nur für die zu obiger Analyse genommene Menge gelte, und dass das Verhältniss dieser beiden Mineralspecies zu einander ein wechselndes sei, wie es wiederholte Untersuchungen auch bestätigten.

(Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt. 4 Jahrg. 1853. 1. Viertelj. S. 109.)

L i t e r a t u r

Grundriss der organischen Chemie von F. Wöhler. Fünfte umgearbeitete Auflage.

Auch unter dem Titel:

Grundriss der Chemie von F. Wöhler. Zweiter Theil. Organische Chemie. Fünfte umgearbeitete Auflage. Berlin, Verlag von Duncker und Humblot. 1854.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Lëebig, Poggen-dorff und Wöhler. Redigirt von Dr. H. Kolbe. Fünften Bandes 6. Lieferung. (Opium — Ozon.) Braunschweig bei Vieweg u. Sohn.

Supplemente zum Handwörterbuche der reinen und angewandten Chemie etc. Redigirt von Kolbe. Sechste Lieferung. (Schluss des Supplementbandes. Chloranil — Cynol enthaltend.) Braunschweig bei Vieweg und Sohn.

*) Holzmann's Herzyn. Archiv IV., S. 699.

XXXVI.

Ueber Farbenveränderungen.

Von

C. F. Schönbein.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissensch.
Bd. XI 3. Heft. Octbr.)

Keine Wirkungen sind augenfälliger als diejenigen, welche die Körper auf das weisse Licht hervorbringen. Die einen lassen dasselbe unverändert durch und sind farblos, andere löschen es theilweise oder gänzlich aus und sind gefärbt oder schwarz.

Worauf dieses verschiedenartige Verhalten der Materien zum Lichte beruht, weiss man nicht; Thatsache ist, dass in vielen Fällen die Färbung eines Körpers sich mit seiner chemischen Beschaffenheit verändert, sei es, dass bei gleicher Stofflichkeit die chemische Veränderung des Körpers in einer Allotropie oder Isomerie besteht; sei es, dass derselbe mit einer anderen Materie zu einer neuen Substanz sich vergesellschaftet oder dass er eine Zersetzung erleidet.

Dieses häufige Zusammengehen farblicher und chemischer Veränderungen der Körper giebt der Vermuthung Raum, dass jeder Farbenwechsel eines Stoffes auch irgend eine Veränderung seiner chemischen Beschaffenheit anzeige.

Von dieser Vermuthung ausgehend, habe ich mich schon seit geraumer Zeit mit Untersuchungen beschäftigt in der Absicht, einige thatsächliche Anhaltspunkte zu gewinnen für die Beantwortung der Frage, in welcher Weise Farbe und chemische Beschaffenheit eines Körpers zusammenhängen.

Weit entfernt zu glauben, dass die aus meinen Untersuchungen hervorgegangenen Ergebnisse zum erstrebten Ziele geführt haben, bin ich doch der Meinung, dass sie einige Beachtung verdienen von Seite derer, welche sich

für physikalisch-chemische Gegenstände interessiren. Eine Arbeit dieser Art habe ich im vorigen Jahre veröffentlicht*) und als Fortsetzung derselben sind nachstehende Mittheilungen zu betrachten.

I. Ueber die Veränderlichkeit der Farbe der Eisenoxydsalze.

Ich habe in der oben erwähnten Arbeit mich bemüht darzuthun, dass der Sauerstoff um so mehr Licht auslösche, je chemisch erregter derselbe sei, und diese Annahme aus der allgemeinen Thatsache abzuleiten versucht, dass so viele Sauerstoffverbindungen gefärbt sind und deren Färbung mit steigender Temperatur zu-, mit der Erkältung abnimmt.

Unter diesen Verbindungen bieten die Eisenoxydsalze ein ganz eigenthümliches Interesse dar. Die Eigenschaft der Lösungen dieser Salze, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Färbungen: in der Wärme tiefere, in der Kälte hellere zu zeigen, theilen sie mit den festen Salzen und mit der isolirten Basis, weshalb es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die nächste Ursache besagten Farbenwechsels in dem Eisenoxyde liegt. Ein Drittel des Sauerstoffgehaltes dieser Basis befindet sich im chemisch erregten Zustand, oder dieselbe ist $2\text{FeO} + \overset{\circ}{\text{O}}$. Dieses $\overset{\circ}{\text{O}}$ des Eisenoxydes betrachte ich als die nächste Ursache seiner starken Färbung, und da mit der Erhöhung der Temperatur der Grad der chemischen Erregtheit dieses Sauerstoffes sich steigert, mit der Erniedrigung der Temperatur sich vermindert, so muss auch gemäss meiner Annahme im ersten Falle die Färbung des Eisenoxydes dunkler, im letzten Falle heller werden.

In der That ist das Eisenoxyd bei 500° über Null nahezu schwarz, bei 50° unter Null hellroth, und bei einer noch niedrigeren Temperatur ohne Zweifel völlig weiss.

Die chemische Vergesellschaftung des Eisenoxydes mit starken Mineralsäuren wirkt auf dasselbe ähnlich der Kälte ein, nämlich entfärbend, so dass z. B. das sogenannte neu-

*) Dies. Journ. LV, 135.

trale schwefelsaure Eisenoxyd = $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_2$ bei gewöhnlicher Temperatur weiss erscheint.

Wohlbekannt ist auch die Thatsache, dass gefärbte Eisenoxydsalzlösungen durch Zusatz stärkerer Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure u. s. w., gerade so wie durch Abkühlung heller werden.

Sehr unähnlich diesen Säuren verhält sich die schweflige Säure, welche, selbst im grössten Ueberschuss angewendet, mit Eisenoxydhydrat anfänglich eine tiefrothe Flüssigkeit bildet und die selbst bis zur Farblosigkeit verdünnten Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth färbt, während geringe Mengen von Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. diese Färbung wieder aufheben.

Sind, wie ich annehme, besagte Färbungen und Entfärbungen von der Zu- oder Abnahme der chemischen Erregtheit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoff-Äquivalentes bedingt, so müssen auch die oxydirenden Wirkungen besagter Lösungen um so stärker ausfallen, je tiefer deren Färbung ist, gleichgültig ob diese durch Erwärmung oder durch schweflige Säure verursacht sei.

Folgende Thatsachen lassen wohl über die Richtigkeit dieser Vermuthung keinen Zweifel übrig.

Die Lösung eines Eisenoxydsalzes, z. B. des salpetersauren oder salzsauren, so stark mit Wasser verdünnt, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur farblos erscheint, färbt sich beim Erwärmen gelb. Während die kalte und farblose Eisenoxydsalzlösung zugetropfelte Indigotinctur sehr langsam zerstört, thut dies die erwärmte und gelb gewordene verhältnissmässig rasch.

Fügt man zu der kalten farblosen Eisenoxydsalzlösung einige Tropfen schwefliger Säure, so färbt sich jene so, als ob sie erwärmt worden wäre, erlangt aber auch zu gleicher Zeit das Vermögen, zugefügte Indigotinctur eben so rasch zu zerstören, als dies die von schwefliger Säure freie aber erwärmte Eisensalzlösung zu thun vermag.

Um diesen von der schwefligen Säure ausgeübten Einfluss in auffallendster Weise zu zeigen, färbe man eine Portion der verdünnten kalten Lösung durch Indigotinctur stark blau, eine gleich grosse Menge Wasser bläue man

mit besagter Tinctur eben so stark und füge hiezu einige wässrige schweflige Säure. Beide Flüssigkeiten behalten ihre blaue Färbung bei, so lange sie von einander getrennt sind, verlieren sie aber bei ihrer Verbindung sofort und zwar so, dass eine Wiederherstellung der Farbe unmöglich ist; denn das Indigoblau wird unter diesen Umständen durch Oxydation zerstört und das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt.

Diese Thatsachen beweisen, dass die Anwesenheit der schwefligen Säure in den Eisenoxydsalzlösungen das oxydirende Vermögen der letzteren steigert, d. h. die chemische Thätigkeit des dritten Sauerstoff-Aequivalentes, enthalten im Eisenoxyd, erhöht, wie dies die Wärme für sich allein thut. Und da in beiden Fällen mit der Steigerung des oxydirenden Vermögens der Eisensalzlösungen auch die Tiefe ihrer Färbung zunimmt, so wird im hohen Grade wahrscheinlich, dass das eine dieser Phänomene die Folge des anderen ist.

Fügt man zu einer verdünnten, durch schweflige Säure stark braunroth gefärbten Eisenoxydsalzlösung einige Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Salzsäure, so verschwindet die Farbe der Flüssigkeit wieder, damit aber auch das ausgezeichnete oxydirende oder indigozerstörende Vermögen der letzteren, denn diese entfärbt nun die Indigotinctur ungleich langsamer, als dies die Salzlösung thut, welche durch Schwefelsäure u. s. w. vorher nicht entfärbt worden.

Hieraus erhellt, dass die Anwesenheit der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. in den Eisenoxydsalzlösungen auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes einen Einfluss ausübt, entgegengesetzt demjenigen, den die schweflige Säure oder eine Temperaturerhöhung in besagter Salzlösung äussert, d. h. die chemische Thätigkeit dieses Sauerstoffes eben so vermindert, wie dies die blosser Abkühlung thut. Und da dieser Verminderung ebenfalls eine Entfärbung der Salzlösung zur Seite geht, so dürfte zu schliessen sein, dass die Tiefe der Färbung der Eisenoxydsalzlösungen abhängig sei von dem Grade der chemischen Erregtheit des dritten Sauerstoff-Aequiva-

lentes der in ihnen enthaltenen Salzbasis. Dass das mit einer gehörigen Menge Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. chemisch vergesellschaftete Eisenoxyd farblos, die basischen Eisenoxydsalze dieser Säuren dunkler als die säurereicheren Salze erscheinen, erkläre ich mir aus dem vorhin erwähnten Einflusse, den die Schwefelsäure u. s. w. auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes ausübt.

Wenn ich der schwefligen Säure die Fähigkeit zuschreibe, die chemische Thätigkeit eines Theiles des im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffes zu erhöhen, so werden sich hierüber diejenigen nicht verwundern, denen meine Versuche über das Verhalten der gleichen Säure zur Indigolösung bei Anwesenheit von gewöhnlichem Sauerstoffgas und Licht bekannt sind.

Das gelöste Indigoblau wird unter diesen Umständen durch den vorhandenen Sauerstoff viel rascher zerstört, d. h. oxydirt, als dies bei Abwesenheit von schwefliger Säure der Fall ist, aus welcher Thatsache folgt, dass nicht nur das Sonnenlicht, sondern auch die schweflige Säure einen chemisch erregenden Einfluss auf das gewöhnliche und ungebundene Sauerstoffgas ausübt.

Wie wohlbekannt, bringen Gallussäure und Gerbsäure eine tief blauschwarze Färbung selbst in stark verdünnten Eisenoxydsalzlösungen hervor, und ich bin geneigt zu vermuthen, dass diese Farbenerscheinung von einer Ursache herrühre, ähnlich oder gleich derjenigen, durch welche die schweflige Säure die Eisenoxydsalzlösungen tiefroth färbt.

Ich glaube nämlich, dass die beiden vorhin erwähnten organischen Säuren chemisch erregend auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes einwirken und eben deshalb diese Basis mit jenem vergesellschaftet, als eine so stark lichtauslöschende Substanz sich verhält.

Nach meinen Untersuchungen steht die Fähigkeit eines Körpers, Sauerstoff zu erregen, zu seiner Oxydirbarkeit in einer nahen Beziehung, wie uns hiervon das Stickoxyd ein schlagendes Beispiel liefert.

Dass die Gallussäure und Gerbsäure das freie gewöhnliche Sauerstoffgas in einem merklichen Grade zur chemischen Thätigkeit anregen, geht aus der Leichtigkeit hervor,

mit der sie unter geeigneten Umständen atmosphärischen und selbst chemisch gebundenen Sauerstoff aufnehmen, in welcher Hinsicht zwischen ihnen und der wässrigen schwefeligen Säure eine Aehnlichkeit sich zeigt. Man darf sich daher nicht wundern, wenn diese drei Säuren gegen Eisenoxydsalzlösungen sich ebenfalls ähnlich verhalten.

Bekanntlich verschwindet die durch schwefelige Säure verursachte Färbung einer Eisenoxydsalzlösung wieder nach und nach von selbst, indem jene Säure allmählich mit dem dritten Sauerstoff-Aequivalent der Basis sich verbindet, durch welche Vergesellschaftung der Grad der chemischen Erregtheit des zu SO_2 getretenen Sauerstoffes bedeutend vermindert wird.

Dass die Gallussäure und Gerbsäure auf das mit ihnen vergesellschaftete Eisenoxyd nicht so stark desoxydirend einwirken, wie dies die schwefelige Säure thut, rührt ohne Zweifel davon her, dass das gallussaure Eisenoxyd im Wasser nicht gelöst, sondern nur suspendirt ist.

Lässt man eine verdünnte, mittelst schwefeliger Säure tiefroth gefärbte Eisenoxydsalzlösung durch gehörige Abkühlung erstarren, so behält sie, so lange keine Schmelzung eintritt, ihre Färbung bei, d. h. wirkt die schwefelige Säure nicht desoxydirend auf das Eisenoxyd ein.

Würde das gallussaure oder gerbsaure Eisenoxyd im Wasser löslich sein, so entfärbte sich die Lösung eines solchen Salzes von selbst, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme, gerade so wie dies eine durch schwefelige Säure roth gefärbte Eisenoxydsalzlösung thut.

In dieser Beziehung verhält sich das blaue oxygenirte Quajakharz (erhalten aus blauer Quajakinctur mittelst Fällung durch Wasser) dem gallussauren Eisenoxyd ganz ähnlich; so lange jenes nicht gelöst ist, behält es seine Farbe bei gewöhnlicher Temperatur bei, d. h. wirkt der mit dem Quajak vergesellschaftete erregte Sauerstoff nicht oxydirend auf das Harz ein, selbst dann nicht, wenn letzteres auch noch so fein in Wasser zertheilt ist. Das in Weingeist gelöste Harz verliert jedoch von selbst seine blaue Farbe, weil unter diesen Umständen der darin enthaltene erregte Sauerstoff sich auf die oxydirbaren Be-

standtheile des Quajaks wirkt; wie das in Wasser suspendirte blaue Quajakharz in der Siedhitze entfärbt wird, so auch das in Wasser vertheilte gallussaure Eisenoxyd.

Verdünnte Eisenoxydsalzlösung durch schweflige Säure merklich stark geröthet und bis zum Erstarren abgekühlt, liefert ein gelb gefärbtes Eis, das immer heller wird, je mehr man es abkühlt, und bei hinreichend weiter getriebener Erkältung farblos erscheint, um jedoch bei eintretender Temperaturerhöhung sich wieder zu färben.

Diese durch abwechselndes Abkühlen und Erwärmen bewerkstelligte Entfärbung und Wiederfärbung besagten Eises schreibe ich natürlich dem Einflusse zu, den die Temperatur auf den Grad der chemischen Erregtheit des im Eisenoxyd enthaltenen dritten Sauerstoff-Aequivalentes ausübt. Würden die Gallussäure oder Gerbsäure ihr Vermögen, die Eisenoxydsalzlösungen schwarzblau zu färben, dem Umstande verdanken, dass sie, wie die schweflige Säure, erregend auf den Sauerstoff des Eisenoxydes einwirken, so müsste auch die Tiefe der Färbung des mit Gallussäure oder Gerbsäure verbundenen Oxydes mit der Temperatur sich verändern, durch Erkältung sich also vermindern.

Eine verdünnte wässrige Lösung von Gallussäure durch einige Tropfen Eisenoxydsalzlösung blauschwarz gefärbt und in ein Kältegemisch gestellt, bis sie eben gefroren ist, liefert ein noch blauschwarzes Eis, welches durch weitergehende Abkühlung immer heller wird, so dass es bei extremen Kältegraden sogar ganz farblos erscheint. Lässt man die Temperatur dieser farblos gewordenen Masse wieder steigen, so kommt auch die Färbung derselben wieder zum Vorschein, und noch einige Grade unter ihrem Schmelzpunkt ist sie wieder was ursprünglich, nämlich ein blauschwarzes Eis, dessen Farbe natürlich bei wiederholter Abkühlung abermals verschwindet. Hieraus erhellt, dass die Färbung der gewöhnlichen Tinte, wie diejenige so vieler anderer sauerstoffhaltiger Körper, wesentlich von der Temperatur bedingt ist und bei gehörig starker Abkühlung gänzlich verschwindet. Man darf desshalb behaupten, dass eine mit solcher Tinte hervorgebrachte

Schrift hinsichtlich der Intensität ihrer Färbung mit der Temperatur wechselt, dass sie in der Wärme dunkler als in der Kälte sein und es einen Kältegrad geben muss, bei welchem selbst die schwärzeste Tintenschrift farblos erscheinen würde. In einem gewissen Sinne darf man daher auch die gewöhnliche Tinte eine sympathetische nennen.

Wie früher erwähnt, wird die durch schweflige Säure braunroth gefärbte Eisenoxydsalzlösung bei Zusatz von Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. wieder entfärbt, zugleich aber auch das oxydirende Vermögen der Salzlösung vermindert. Es wirken somit jene Säuren wie die Abkühlung. Bekannt ist nun, dass die durch ein Eisenoxydsalz gefärbte Gallussäurelösung bei Zusatz von Schwefelsäure u. s. w. sich ebenfalls wieder entfärben lässt. Diese Entfärbung muss ich mir auch durch die Annahme erklären, dass die zugefügten Säuren die chemische Thätigkeit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoff-Aequivalentes so vermindern, dass der Zustand dieses Sauerstoffes demjenigen ähnlich wird, in welchem sich der Sauerstoff des Eisenoxyduls befindet.

Aus den angegebenen Thatsachen folgt auch, dass eine Eisenoxydsalzlösung bei einem gewissen Kältegrad, falls sie dabei noch flüssig sein könnte, durch Gallussäure nicht mehr gebläut und gegen diese Säure wie ein gelöstes Eisenoxydulsalz sich verhalten würde, gerade so, wie dieselbe Eisenoxydsalzlösung, mit einer gewissen Menge Schwefelsäure u. s. w. versetzt, durch Gallussäure eben so wenig als eine Eisenoxydulsalzlösung gebläut wird.

II. Ueber die Veränderlichkeit der Farbe der Eisenoxydulsalze.

Das Eisenoxydulhydrat, die Salze dieser Basis oder deren Lösungen üben einen nur schwach verändernden Einfluss auf das weisse Licht aus, denn sie sind entweder gar nicht oder nur schwach gefärbt. Schweflige Säure, Gallussäure und Gerbsäure, wie auch die Wärme bringen keine merkliche Farbenveränderung in den genannten Substanzen hervor, und wohlbekannt ist es, dass der im Eisenoxydul enthaltene Sauerstoff in hohem Grade chemisch unthätig sich verhält. Zu den ausgezeichnetsten Sauerstoff-

Erregern gehört sicherlich das Stickoxyd, welches, wie jeder Chemiker weiss, das gewöhnliche Sauerstoffgas in den chemisch erregten Zustand überführt und damit zu einer tiefgefärbten Substanz sich vergesellschaftet.

Ich habe an einem anderen Orte wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der Sauerstoff des Eisenoxyduls in demselben Zustande sich befindet, in welchem der gewöhnliche freie Sauerstoff existirt und damit auch den ausgezeichneten Grad von Paramagnetismus, den das Eisenoxydul und selbst dessen Salze noch zeigen, in Verbindung zu bringen getrachtet. Da das Stickoxyd den gewöhnlichen freien Sauerstoff erregt und mit ihm eine stark lichtauslöschende Materie bildet, so muss es auch als möglich erscheinen, dass derselbe einen ähnlichen Einfluss auf den im Eisenoxydul vorhandenen Sauerstoff ausübe und hiervon die Färbung abhängt, welche das Stickoxyd in den Eisenoxydulsalzlösungen veranlasst.

Eine verdünnte, durch Stickoxyd beinahe bis zur Undurchsichtigkeit tiefgefärbte Eisenoxydulsalzlösung in ein Kältegemisch gestellt, erstarrt rasch zu einem dunkelbraunen Eise, welches, bis auf $50-60^{\circ}$ unter Null abgekühlt, beinahe farblos erscheint. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass bei eintretender Temperaturerhöhung auch die Farbe des Eises sich wieder verdunkelt und bei der Schmelzung desselben eine Flüssigkeit erhalten wird, eben so tiefgefärbt als sie es ursprünglich war.

Es verhält sich somit, in Bezug auf die Veränderlichkeit der Färbung, eine stickoxydhaltige Eisenoxydulsalzlösung wie die Verbindung des Stickoxydes mit Sauerstoff, d. h. wie die Untersalpetersäure, oder auch wie die durch schweflige Säure, Gallussäure u. s. w. gefärbten Eisenoxydsalzlösungen; beigefügt muss jedoch werden, dass eine durch NO_2 gebräunte Eisenoxydulsalzlösung bei Zusatz von Schwefelsäure u. s. w. nicht merklich heller wird.

Es wäre wünschenswerth, dass das magnetische Verhalten einer vermittelst Stickoxyd gefärbten Eisenoxydulsalzlösung näher geprüft und ermittelt würde, ob dieselbe

einen Magnetismus besitzt an Stärke grösser oder kleiner als der ist, welcher der gleichen aber an Stickoxyd freien Lösung zukommt.

Bekanntlich ist NO_2 paramagnetisch wie die Eisenoxydulsalzlösung selbst; man sollte daher erwarten, dass die Stärke des Paramagnetismus der letzteren durch Aufnahme von Stickoxyd vermehrt würde.

Wie aber das Eisenoxydul oder dessen Salze, weit entfernt durch weitere Aufnahme des paramagnetischen Sauerstoffes an Magnetismus zu gewinnen, denselben beinahe gänzlich einbüßen, und wie ein ähnlicher Verlust an Magnetismus eintritt bei der chemischen Vergesellschaftung des paramagnetischen Stickoxydes mit dem gleich beschaffenen Sauerstoff, so könnte es auch geschehen, dass der Paramagnetismus der Eisenoxydulsalze durch deren Verbindung mit dem paramagnetischen Stickoxyd entweder stark vermindert oder gänzlich aufgehoben, ja sogar in Diamagnetismus übergeführt würde.

Soll der Versuch die Richtigkeit dieser Vermuthung herausstellen, so würde nach meinem Dafürhalten eine solche Thatsache zu Gunsten der Annahme sprechen, dass die Färbung der Eisenoxydulsalzlösungen durch NO_2 gerade so bewerkstelliget werde, wie die Färbungen der Eisenoxydulsalzlösungen durch schweflige Säure, Gallussäure u. s. w., dass nämlich jene wie diese von einer Steigerung der chemischen Thätigkeit des Sauerstoffes bedingt sei.

Steht, wie ich zu vermuthen geneigt bin, das lichtauslöschende Vermögen des Sauerstoffes im geraden und dessen Paramagnetismus im umgekehrten Verhältnisse zu dem Grade der chemischen Erregtheit dieses Elementes, so sollte eine und ebendieselbe Eisenoxydsalzlösung in magnetischer Hinsicht mit ihrer Färbung sich verändern, also die hellere Lösung stärker magnetisch als die dunklere sein, durch welche Mittel auch diese verschiedenen Färbungen veranlasst werden, ob durch Abkühlung oder Zusatz von Schwefelsäure u. s. w., ob durch Erwärmung oder durch schweflige Säure, Gallussäure u. s. w. Es lohnt sich der Mühe eines Physikers, die Sache näher zu prüfen.

III. Ueber die Veränderlichkeit der Farbe des Indigo.

Vor einigen Jahren zeigte ich, dass mit wenigen Ausnahmen sämtliche blauen und rothen Blumen durch gasförmige, schweflige Säure gebleicht, deren Farben aber wieder hergestellt werden durch alle die Mittel, welche die genannte Säure entweder zu Schwefelsäure oxydiren oder zersetzen, oder aus ihren Verbindungen abtreiben.

Ebenso wurde gezeigt, dass bei der Siedhitze des Wassers die durch schweflige Säure gebleichten Blumen sich wieder färben, um beim Abkühlen abermals weiss zu werden, und sich in dieser Weise auch die wässerigen Auszüge der Rosen, Dahlien u. s. w. verhalten.

Aus diesen Thatsachen wurde der Schluss gezogen, dass die Farbstoffe dieser Blumen durch die schweflige Säure weder oxydirt noch desoxydirt werden.

Von dem in Schwefelsäure gelösten Indigoblau wurde nachgewiesen, dass es bei gleichzeitiger Einwirkung der schwefligen Säure und gewöhnlichen Sauerstoffs zerstört werde, langsamer in der Dunkelheit, rascher im Sonnenlicht, dass aber die schweflige Säure für sich allein die Färbung der Indigolösung nicht zu verändern vermöge und deshalb das Indigoblau von der Mehrzahl der blauen und rothen Blumenpigmente sich unterscheide.

Ich habe indess seither mich überzeugt, dass auch die Indigolösung, obwohl nur in schwachem Grade, nach Art der meisten blauen und rothen Blumen von der schwefligen Säure entfärbt wird.

Lässt man einige Tropfen Indigolösung in einige Gramme concentrirter wässriger schwefliger Säure fallen, so verschwindet bald die dadurch verursachte Bläuung und wird das Gemisch bräunlichgelb. Diese Entfärbung ist aber nicht die Folge einer Zerstörung des Indigos; denn die blaue Färbung des Gemisches lässt sich durch eine Reihe von Mitteln: durch oxydirende Agentien, durch Schwefelwasserstoff, durch Vermischen mit Vitriolöl u. s. w. wieder herstellen. Ja es reicht blosse Temperaturerhöhung des Gemisches hin, um dessen blaue Färbung zum Vorschein zu bringen, so aber, dass dieselbe beim Abkühlen immer wieder verschwindet.

Bemerkenswerth ist, dass die schwefligsauren Salze ein noch grösseres Entbläuungsvermögen besitzen als die freie schweflige Säure; denn hat man zu einer gegebenen Menge der letzteren gerade so viel Indigolösung gefügt, als jene zu entbläuen vermag und sättiget man nun die Säure durch Kali oder Natron, so lassen sich noch weitere Mengen von Indigolösung entfärben.

Die durch Sulfit e entbläute Indigotinctur erhält ihre Färbung wieder durch alle die vorhin erwähnten Mittel (mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs) und namentlich durch blosse Erwärmung, wobei ebenfalls zu erwähnen, dass beim Abkühlen der Flüssigkeit die blaue Färbung derselben immer wieder verschwindet.

Aus diesen Angaben erhellt, dass das Verhalten der Indigotinctur zur schwefligen Säure ganz ähnlich ist demjenigen der blauen und rothen Blumenpigmente zur gleichen Säure.

Ein ganz besonderes Interesse aber bietet die Wirkung dar, welche eine andere Säure des Schwefels und deren Salze auf die Indigolösung hervorbringen; denn wie aus nachstehenden Angaben hervorgehen wird, ist das Entbläuungsvermögen besagter Säure und ihrer Salze wirklich ausserordentlich zu nennen.

Der näheren Beschreibung dieser interessanten Wirkung muss ich jedoch einige Bemerkungen über die Bildungsweise und Eigenschaften besagter Säure und ihrer Salze voranschicken, mir vorbehaltend, später Umständlicheres über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Beim Durchgang eines Volta'schen Stromes durch wässrige, schweflige Säure färbt sich diese bald an der negativen Elektrode braungelb, ohne dass sich anfänglich Schwefel ausschiede, was erst später geschieht. Die so gefärbte Säure entbläut die Indigolösung ungleich stärker als dies die schweflige Säure oder deren Salze thun; überdies besitzt sie die Eigenschaft, aus einer Silbersalzlösung augenblicklich Schwefelsilber zu fällen, wie sie auch einen eigenthümlichen an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch zeigt.

Selbst bei abgeschlossener Luft verschwindet die braun-

gelbe Färbung der Flüssigkeit unter Ausscheidung* von Schwefel von selbst, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme. Mit der Farbe verliert die Säure auch ihr ausserordentliches Entbläuungsvermögen, die Fähigkeit Silbersolution zu schwärzen, ebenso den erwähnten eigenthümlichen Geruch. Schütteln mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft beschleunigt die Entfärbung und den Verlust der charakterischen Eigenschaften dieser Säure, und beinahe augenblicklich gehen dieselben verloren, wenn man mit ihr oxydirende Agentien: Ozon, Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w., wie auch Schwefelwasserstoff zusammenbringt.

Beim Sättigen der braungelben Säure mit Basen: Kali, Natron, Zinkoxyd u. s. w., erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche auf Indigotinctur und Silberauflösung gerade so wie die freie Säure wirkt. Diese Eigenschaften besagter Salze gehen aber ebenfalls verloren beim Schütteln der Flüssigkeit mit atmosphärischer Luft, durch die vorhin erwähnten oxydirenden Agentien, wie auch durch Schwefelwasserstoff, welcher Schwefel aus der Salzlösung fällt. Ein Volta'scher Strom, durch gelöste schwefligsaure Alkalien geleitet, verändert diese an der negativen Elektrode so, dass sie die Eigenschaften derjenigen Verbindungen erlangen, welche man bei der Sättigung der oben erwähnten braungelben Säuren mit alkalischen Basen erhält.

Faraday und Andere geben an, der an der negativen Elektrode ausgeschiedene Wasserstoff reducire die dort befindliche schweflige Säure unmittelbar zu Schwefel. Was das Endergebniss betrifft, so ist dem allerdings so, allein obige Angaben zeigen, dass der schwefligen Säure anfänglich nur ein Theil ihres Sauerstoffes entzogen wird, und eben in Folge hiervon eine Oxydationsstufe des Schwefels entsteht, die niedriger sein muss als diejenige von SO_2 und welcher die braungelbe Farbe, das ausserordentliche Entbläuungsvermögen u. s. w. zukommt.

Wie der an der negativen Elektrode sich ausscheidende Wasserstoff wirkt auch die phosphorige Säure auf die wässrige schweflige Säure ein. Vermischt man concentrirte phosphorige Säure oder die sogenannte phospho-

tische Säure (welche ich bei meinen Versuchen angewendet habe) mit etwas wässriger schwefliger Säure, so findet im ersten Augenblicke keine merkliche Reaction statt. Das Gemisch ist anfänglich farblos, nimmt aber selbst in der Kälte bald eine braungelbe Färbung an und besitzt nun in einem ausgezeichneten Grade alle die Eigenschaften, welche die an der negativen Elektrode gefärbte schweflige Säure zeigt; wobei noch zu bemerken ist, dass diese Reaction in der Wärme rascher als in der Kälte stattfindet.

Die wässrige schweflige Säure löst bekanntlich Zink, Eisen und einige andere Metalle ohne Wasserstoffgasentwicklung auf, indem sie sich hierbei sofort braungelb färbt. Giesst man die Säure, nachdem sie nur wenige Secunden mit Zink- oder Eisenfeile geschüttelt worden, vom übrigbleibenden Metalle ab, so besitzt sie schon in einem ausserordentlichen Grade das Vermögen, die Indigolösung zu entbläuen, und aus einer Anzahl gelöster Metallsalze Schwefelmetalle zu fällen. Die Lösungen des Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Wismuth-, Kobalt und Nickel-Nitrat werden durch unsere braune Flüssigkeit augenblicklich geschwärzt, aus einer Brechweinsteinlösung wird Kermes; aus gelöster arseniger Säure dreifach Schwefel-Arsen gefällt, und zwar bei der Siedhitze rascher als in der Kälte. Hierbei ist zu erwähnen, dass beim Erhitzen der Brechweinsteinlösung mit der braunen Flüssigkeit in einem Probirgläschen die Wandungen des letzteren mit einer stark metallisch-glänzenden Hülle sich überziehen, welche das Gefäss zu einem vollkommenen Spiegel macht, aber nichts anderes als Schwefel-Antimon ist. Die gelösten Bleisalze geben einen röthlichgelben Niederschlag, der bei der Siedhitze schwarz wird. Kohlensaures und schwefelsaures Bleioxyd schwärzt sich ebenfalls, wenn mit der braunen Flüssigkeit erhitzt.

Fügt man zu der wässrigen schwefligen Säure, die durch kurzes Zusammenstehen mit reiner Eisenfeile braun gefärbt worden, Kali-, Natron- oder Ammoniaklösung, so fällt neben Eisenoxydulhydrat auch schwarzes Schwefeleisen nieder, so dass der hierbei erhaltene Niederschlag schwarz erscheint. Beim Stehenlassen der (vom Zink) abgese-

nen braungelben Flüssigkeit in einem damit gefüllten und luftdicht verschlossenen Gefäss fängt dieselbe bald an sich zu trüben, und erscheint nach einigen Stunden gänzlich entfärbt. So verändert vermag sie nun nicht mehr die Indigolösung zu entbläuen, Silberlösung zu schwärzen u. s. w.

In der Siedhitze erleidet die braungelbe Flüssigkeit diese Veränderung in wenigen Secunden, und mit atmosphärischer Luft geschüttelt, verliert sie auch bei gewöhnlicher Temperatur ihre Farbe, ihr Entbläuungsvermögen u. s. w. viel rascher als beim Ausschluss der Luft, ohne dass sie sich hierbei merklich trübte.

Die oben erwähnten oxydirenden Agentien, wie auch der Schwefelwasserstoff rauben der braungelben Flüssigkeit augenblicklich ihre Farbe, ihr Entbläuungsvermögen u. s. w. Beim Sättigen der braungelben Flüssigkeit mit kohlen-saurem Kali, Natron oder mit Zinkoxyd erhält man eine farblose Lösung, die wie die freie Säure selbst gegen die Indigolösung, Silbersolution u. s. w. sich verhält, welche Eigenschaften aber in Berührung mit atmosphärischer Luft, Sauerstoffgas, den erwähnten oxydirenden Agentien oder mit Schwefelwasserstoff verloren gehen. Lässt man Zinkfeile (oder auch Eisenfeile) mit wässriger schwefliger Säure unter Luftausschluss so lange beisammen stehen bis die anfänglich eintretende Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist, so besitzt diese in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, Indigolösung zu entbläuen u. s. w., welche Eigenschaften nicht verloren gehen, wie lange man auch die Flüssigkeit bei abgeschlossener Luft sich selbst überlassen oder erhitzen mag; dieselben werden aber durch folgende Mittel zerstört.

1. Durch gewöhnlichen Sauerstoff oder atmosphärische Luft. Der durch dieses Mittel bewerkstelligte Verlust des Entbläuungsvermögens u. s. w. ist von einer Erscheinung begleitet, welche nähere Erwähnung verdient. Es ist nämlich eine auffallende Thatsache, dass auch bei noch so langem Einwirken der wässrigen schwefligen Säure auf Zinkfeile nie eine Flüssigkeit erhalten wird, welche, an die Luft gebracht, nicht immer noch stark nach jener Säure röche. Um sicher zu sein, dass in der farblosen Lösung

keine freie schweflige Säure mehr vorhanden sei, schüttele man sie unter Luftausschluss mit Zinkoxyd zusammen. Da diese Basis mit wässriger schwefliger Säure sofort zu einem geruchlosen Salze sich vereinigt, so kann unsere Flüssigkeit keine schweflige Säure mehr enthalten und sollte sie daher nach ihrer Behandlung mit Zinkoxyd völlig geruchlos sein. Nichtsdestoweniger entwickelt aber dieselbe, sobald sie in Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas getreten ist, einen starken Geruch nach schwefliger Säure, welchen man am besten bemerkt beim Einbringen einer kleinen Menge unserer Flüssigkeit in ein luft- oder sauerstoffhaltiges Gefäss. Wird die mit schwefliger Säure behaftete Luft durch frische ersetzt und diese mit der Flüssigkeit zusammengeschüttelt, so kommt neue schweflige Säure zum Vorschein, nach mehrmaliger Wiederholung der gleichen Operation gelangt man jedoch dahin, dass die Lösung keine weitere schweflige Säure mehr durch atmosphärische Luft entwickeln lässt. Ist dieser Fall eingetreten, so hat unsere Flüssigkeit ihr ausserordentliches Entbläuungsvermögen und sonstige Eigenschaften verloren, ohne dass sie hierbei im Mindesten getrübt worden wäre.

Aus diesen Angaben erhellt, dass der Verlust des Entbläuungsvermögens zusammenhängt mit dem erwähnten Auftreten von schwefliger Säure und wird wahrscheinlich, dass diese Säure entstehe, indem ein Theil des Schwefels, enthalten in der Säure unseres Zinksalzes, durch atmosphärischen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur herausoxydirt werde.

Die so veränderte Zinksalzlösung, wenn mit etwas Salzsäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt, trübt sich in Folge ausgeschiedenen Schwefels, was zu beweisen scheint, dass besagte Salzlösung ein unterschwefligsaures Salz enthalte.

2. Durch eine Reihe von Verbindungen, in welcher erregter Sauerstoff enthalten ist, d. h. welche die frische Quajakinctur bläuen, also:

a) durch alle Oxyde der edlen Metalle, unter welche auch die Oxyde des Quecksilbers zu zählen sind; das rothe

Quecksilberoxyd schwärzt sich augenblicklich in Folge der Bildung von Schwefelquecksilber;

b) durch die Superoxyde der Mangans, Bleies, Nickels, Kobaltes;

c) durch Untersalpetersäure, Chromsäure und Uebermangansäure;

d) durch die Lösungen von Eisenoxydsalzen;

e) durch Ozon, Chlor, Brom, Jod und unterchlorigsäure Salze;

f) durch Kupferoxyd und dessen Salze;

3. durch arsenige Säure und Brechweinstein;

4. durch Schwefelwasserstoff, welcher in der Zinksalzlösung einen reichlichen Niederschlag von Schwefel veranlasst;

5. durch Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure. Versetzt man unsere Lösung mit einer dieser Säuren und erwärmt das Gemisch, so scheidet sich unter Entwicklung schwefliger Säure Schwefel aus und das Entbläuungsvermögen u. s. w. ist nun dahin. Die gleiche Wirkung wird auch in der Kälte hervorgebracht, nur langsamer.

Wird aus unserer indigoentbläuenden farblosen Zinklösung durch kohlen-säure Alkalien das Zinkoxyd gefällt, so erhält man Salze, die ganz wie das Zinksalz sich verhalten, ein ausserordentliches Entbläuungsvermögen besitzen u. s. w.

Es fragt sich nun, welcher Säure des Schwefels, welchen Salzen wir das ausserordentliche Entbläuungsvermögen u. s. w. zuzuschreiben haben. Die Chemiker nehmen an, dass 3SO_2 und 2Zn sich in ZnO , SO_2 und ZnO , S_2O_2 umsetzen, wornach somit S_2O_2 und deren Salzen besagtes Entbläuungsvermögen zukäme, da die schweflige Säure und deren Salze es auch nicht entfernt in diesem Grade besitzen.

Allein die unterschweflig-säuren Salze, welche man bei der Behandlung der in Wasser gelösten Sulfite mit Schwefel, der gelösten alkalischen Schwefelmetalle mit schwefliger Säure oder mit atmosphärischer Luft erhält, entbläuen weder die Indigolösung, noch zeigen sie die anderen weiter oben angeführten Reactionen unserer Zinksalzlösung. So

z. B. entwickeln sie in Berührung mit Luft keine schweflige Säure, fällen sie aus Brechweinsteinlösung keinen Kermes u. s. w. Aus diesen wesentlichen Unterschieden erhellt daher mit Gewissheit, dass das bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink u. s. w. entstehende indigoentbläuende Salz von dem gewöhnlichen unterschwefligsauren Salze verschieden sei.

Ob bei der Reaction des an der negativen Elektrode nascirenden Wasserstoffes, der phosphorigen Säure oder des Zinks u. s. w. auf wässrige schweflige Säure eine eigenthümliche bis jetzt noch nicht gekannte Oxydationsstufe des Schwefels sich bilde, müssen künftige Untersuchungen entscheiden. Manche der angegebenen Reactionen geben der Vermuthung Raum, dass die fragliche Säure Schwefelwasserstoff enthalte.

Als sicher kann jetzt schon gelten, dass die in Rede stehende Oxydationsstufe des Schwefels einen sauren Charakter hat, da sie sich mit Alkalien und anderen Salzbasen verbindet; dass sie im freien, d. h. in Wasser gelösten Zustande bestehen kann und als solche gelbbraun gefärbt aber von so unbeständiger Zusammensetzung ist, dass sie schon in der Kälte unter Schwefelausscheidung sich zersetzt; dass sie durch Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, ja selbst durch schweflige Säure aus ihren Verbindungen mit Salzbasen abgetrennt wird, was schon aus der braungelben Färbung erhellt, welche die genannten Säuren in den gelösten Salzen unserer Säure, z. B. in dem Zinksalze, veranlassen; dass sie sowohl in ihrem freien als an Salzbasen gebundenen Zustande die Indigolösung mit ausserordentlicher Energie entbläut; dass sie mit alkalischen Salzbasen, Zinkoxyd und Eisenoxydul verbunden, weder in der Kälte noch in der Siedhitze bei ausgeschlossener Luft sich zersetzt; dass sie und ihre Salze leichter als irgend eine andere Säure des Schwefels oder deren Salze Sauerstoff aufnehmen und hierbei schweflige Säure zum Vorschein kommt; dass sie und ihre Salze zerstört werden durch alle Agentien, welche die frische Quajactinctur bläuen, und endlich dass sie und ihre Salze sehr

leicht zerstört werden durch Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel.

Auch haben wir Grund, anzunehmen, dass die braungelbe Flüssigkeit, welche beinahe augenblicklich beim Schütteln der wässrigen schwefligen Säure mit Zink- oder Eisenfeile entsteht, dieselbe Säure im freien Zustande enthält, welche sich beim Durchgang eines Volta'schen Stromes durch wässrige schweflige Säure an der negativen Elektrode, wie auch bei der Einwirkung der phosphorigen Säure auf wässrige schweflige Säure bildet. Besagte braungelbe Flüssigkeit enthält aber neben der letztgenannten Säure und freier schwefligen Säure auch einiges Sulfit und gewöhnliches Hyposulfit und eben so mehr oder weniger des Salzes, welches unsere eigenthümliche Säure mit dem Zinkoxyd oder Eisenoxydul bildet, je nachdem das Zink oder Eisen längere oder kürzere Zeit mit der wässrigen schwefligen Säure in Berührung gestanden.

Was die farblose Flüssigkeit betrifft, welche man unter Luftausschluss bei längerer Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure auf Zink oder Eisen erhält, so ist nicht daran zu zweifeln, dass darin unsere eigenthümliche Säure an Zinkoxyd oder Eisenoxydul gebunden, und überdies noch ein Sulfit und Hyposulfit enthalten sei.

Nach Darlegung dieser Thatfachen gehe ich zum Hauptgegenstand dieser Mittheilung über und will ich der Kürze halber bei der Beschreibung meiner Versuche die braungelbe Flüssigkeit (durch kurze Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure auf Zinkfeile erhalten) die *saur*e und die farblose Flüssigkeit (durch längere Einwirkung der schwefligen Säure auf das gleiche Metall unter Luftausschluss erhalten) die *neutral*e Flüssigkeit nennen.

Lässt man nur wenige Tropfen der sauren Flüssigkeit in eine verhältnissmässig grosse Menge mit Indigolösung bis zur Undurchsichtigkeit gebläuten Wassers fallen, so tritt beim Vermischen augenblicklich völlige Entbläuung ein und es ist kaum nöthig zu bemerken, dass eine gegebene Menge der sauren Flüssigkeiten auch nur ein bestimmtes Quantum Indigotinctur enbläut.

Um das Entbläuungsvermögen der sauren Flüssigkeit

in auffallendster Weise zu zeigen, bringe man etwa ein Gramm Zinkfeile nebst einigen Grammen concentrirter wässriger schwefliger Säure in ein grösseres Becherglas, gebe der Flüssigkeit eine kreisende Bewegung und giesse in dieselbe sofort Indigotinctur. Diese wird im Augenblicke der Berührung mit der sauren Flüssigkeit entbläut. Mit einigen Grammen Zinkfeile und 50 Grammen concentrirter wässriger schwefliger Säure entfärbte ich auf diese Weise in wenigen Minuten ein Kilogramm Indigolösung, die so concentrirt war, dass ein Theil derselben 3000 Theile Wassers noch stark bläute. Und doch war das Entbläuungsvermögen noch nicht völlig erschöpft.

Die durch die saure Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur kann wieder gebläut werden durch folgende Mittel:

1. Durch Erwärmung. Erhitzt man dieselbe bis zum Sieden, so trübt sie sich in Folge einer Ausscheidung von Schwefel und damit tritt auch die Bläuung der Indigolösung wieder ein, die jedoch in der Regel nicht mehr so tief ist, als es die ursprüngliche war. Zugefügte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure verursacht jedoch sofort eine Verdunklung der blauen Farbe.

Es muss jedoch hier bemerkt werden, dass die entfärbte Indigolösung auch in der Kälte und bei völligem Ausschluss der atmosphärischen Luft allmählich sich wieder bläut und je nach Umständen entweder wieder eben so tief, als sie es ursprünglich war, oder weniger. Dieser Unterschied hängt gänzlich von der Zeitdauer ab, während welcher die schweflige Säure mit dem Zink in Berührung gestanden. Je länger letztere gedauert, um so unvollständiger die Wiederherstellung der ursprünglichen Färbung der Indigotinctur sowohl bei gewöhnlicher als bei erhöhter Temperatur. Lässt man die schweflige Säure nur wenige Sekunden lang auf die Zinkfeile einwirken und entfärbt man mit dieser sauren Flüssigkeit gerade so viel Indigolösung, als hiervon entbläut werden kann, so wird letztere schon wenige Augenblicke nach stattgefundener Entfärbung anfangen sich wieder zu bläuen und nach einer oder zwei Stunden wieder so tief gefärbt erscheinen, als sie es ursprünglich gewesen, welche Wiederbläuung, wie schon be-

merkt, auch bei dem vollständigsten Ausschluss der atmosphärischen Luft stattfindet. Bei erhöhter Temperatur unter sonst gleichen Umständen erfolgt die Wiederherstellung der Farbe unserer entbläueten Indigolösung sehr rasch.

2. Durch oxydirende Agentien. Sei die Indigolösung entbläut worden durch schweflige Säure, die nur einige Augenblicke mit Zink in Berührung gestanden oder durch solche, auf welche das Metall längere Zeit eingewirkt hat, immer wird sie in Berührung mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft wieder bis zu ihrer ursprünglichen Tiefe gebläut werden.

Am bequemsten erhält man diese Reaction durch Aussetzen von Papierstreifen an die Luft, welche Streifen mit der entfärbten Tinctur getränkt worden. Hat man zu letzterer nicht mehr saure Flüssigkeit gefügt, als eben zur Entbläuung nöthig ist, so färben sich die Streifen augenblicklich in der Luft blau, oder bläut sich sofort die Tinctur, wenn mit Luft geschüttelt. Natürlich wird auch die gleiche Wirkung hervorgebracht beim Vermischen der entfärbten Indigolösung mit einer hinreichenden Menge lufthaltigen Wassers. Dass stark ozonisirte Luft noch rascher als gewöhnliche bläut, bedarf kaum ausdrücklicher Erwähnung.

Wässriges Chlor, Brom, Jod, auch noch so stark mit Wasser versetzte Untersalpetersäure (nicht aber die stark verdünnte von aller Untersalpetersäure freie Salpetersäure) Chromsäure, Uebermangansäure, die Lösungen von Eisenoxydsalzen und Hypochloriten stellen, wenn sie nicht im Ueberflusse angewendet werden (weil in diesem Falle alle diese Materien den Indigo zerstören würden) die blaue Farbe der entfärbten Indigotinctur augenblicklich und vollkommen wieder her. Ebenso wirken die Oxyde der edlen Metalle, die Superoxyde des Bleies, Mangans u. s. w.

3. Durch Schwefelwasserstoff. Beim Einleiten des Gases in die entfärbte Indigolösung, bläut sich diese sofort wieder unter Ausscheidung von Schwefel.

Was unsere neutrale Flüssigkeit betrifft, so verhält sie sich zur Indigolösung ganz so wie die saure: jene besitzt nämlich wie diese ein ausserordentlich grosses Entbläuungs-

vermögen und alle Mittel, welche die Farbe der durch die saure Flüssigkeit entbläuten Indigotinctur wieder herstellen, bringen auch die gleiche Wirkung auf die durch die neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigolösung hervor.

In einem Punkte jedoch unterscheidet sich die durch die neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur von derjenigen, die durch die saure entbläut worden. Erstere nämlich wird bei völlig abgehaltener Luft weder in der Kälte noch bei der Siedhitze von selbst wieder blau, falls man vorher die in der Indigolösung vorhandene freie Säure vollständig, z. B. durch kohlensaures Natron neutralisirt hat. Die Bläuung tritt aber bei Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und schwefliger Säure ein, langsamer bei gewöhnlicher, rascher bei erhöhter Temperatur. Wird die Indigolösung nicht neutralisirt und wendet man zu ihrer Entbläuung nicht mehr neutrale Flüssigkeit an, als hiervon eben zur Entfärbung nöthig ist, so wird das Gemisch in der Wärme sich etwas bläuen.

Zu erwähnen ist noch die Thatsache, dass beim Schütteln der durch die neutrale Flüssigkeit entbläuten Indigotinctur mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft sich schweflige Säure entwickelt, und dass das Auftreten dieser Säure bei fortgesetztem Schütteln mit jenen Gasen so lange andauert, bis die ursprüngliche Färbung der Indigolösung wieder hergestellt ist. Hieraus scheint zu erhellen, dass das Hervorrufen der blauen Farbe des Indigos durch Sauerstoffgas zusammenfällt mit dem Auftreten von schwefliger Säure, d. h. dass diese beiden Erscheinungen in einem ursächlichen Zusammenhange stehen. Es fragt sich nun, welches die nächste Ursache der beschriebenen Entfärbungen und Wiederfärbungen der Indigolösung sei. Dass in der sauren Flüssigkeit es vorzugsweise die freie, braungelbe Säure und in der neutralen Flüssigkeit die Verbindung dieser Säure mit Zinkoxyd sei, welcher das Entbläuungsvermögen zugeschrieben werden muss, kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, da wir wissen, dass die andern in diesen beiden Flüssigkeiten enthaltenen Materien: die schweflige Säure und Zinksulfit nebst etwas Zinkhypo-

sulfit einen verhältnissmässig nur schwach entfärbenden Einfluss auf die Indigotinctur ausüben.

In welcher Weise bewirkt aber die eigenthümliche Säure oder deren Salze die Entfärbung des gelösten Indigoblaues? Dadurch etwa, dass dieser Farbstoff von jener Säure und deren Salzen desoxydirt wird? Die Thatsache, dass atmosphärische Luft, Ozon, Chlor, Brom, Jod und eine Reihe anderer oxydirender Agentien die entfärbte Indigolösung wieder bläuen, scheint zwar zu Gunsten dieser Annahme zu sprechen, allein folgende thatsächlichen Gründe scheinen mir diese Annahme durchaus nicht zuzulassen. Obigen Angaben gemäss kann die durch die saure Flüssigkeit entfärbte Indigolösung vollständig wieder gebläut werden ohne die Vermittlung einer oxydirenden Materie, ja überhaupt ohne irgend ein chemisches Agens; denn wie wir gesehen haben, wird die so stark entfärbte Indigotinctur wieder von selbst blau, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme.

Auch die durch die neutrale Flüssigkeit entbläute Indigolösung lässt sich ebenfalls ohne Mithülfe der atmosphärischen Luft oder irgend einer oxydirenden Materie wieder bläuen, dadurch, dass man dieselbe mit Salzsäure, Phosphorsäure u. s. w. versetzte. Hierzu kommt noch die Thatsache, dass die Farbe der sowohl vermittelt der sauren als der neutralen Flüssigkeit entbläuten Indigotinctur sogar durch eine desoxydirende Materié, nämlich durch Schwefelwasserstoff, wieder hergestellt werden kann.

Diese Umstände zusammen genommen machen es nach meinem Dafürhalten gewiss, dass die beschriebenen Entfärbungen und Wiederfärbungen der Indigolösung nicht auf einer Desoxydation und Reoxydation des in ihr enthaltenen Farbstoffes beruhen, sondern in etwas Anderem ihren Grund haben.

Mir scheint die Sache folgendermaassen sich zu verhalten; unsere eigenthümliche Säure und deren Salze heben die Farbe des gelösten Indigoblaues eben so auf, wie die schweflige Säure die Mehrzahl der blauen und rothen Blumenpigmente entfärbt und wie obigen Angaben zufolge, diese Säure und deren Salze auch selbst die Indigo-

lösung in schwachem Grade entbläuen. Die Wirkungen beider Säuren und deren Salze auf die Indigolösung würden sich daher nur dem Grade und nicht der Art nach unterscheiden.

So wenig wahrscheinlich es ist, dass die freie oder an Salzbasen gebundene schweflige Säure die Indigoschwefelsäure dadurch entbläuen, dass jene mit dieser eine bestimmte chemische Verbindung eingeht, ebenso wenig dürfte anzunehmen sein, dass die durch unsere saure und neutrale Flüssigkeit bewerkstelligte Entfärbung der Indigoschwefelsäure und ihrer Salze auf einer solchen Verbindung beruhen. Meiner Meinung verursachen unsere eigenthümliche Säure und deren Salze die besagte Entbläuerung durch bloße Berührung, oder, wenn man lieber will, durch katalytische Thätigkeit.

So lange diese Säure und deren Salze chemisch unverändert bleiben, so lange verharrt auch die mit ihnen vergesellschaftete Indigolösung in ihrem farblosen Zustand; werden aber jene durch irgend eine Ursache zersetzt, so hört auch damit ihr entbläuender Einfluss auf die Indigotinctur auf und muss diese wieder ihre ursprüngliche Färbung annehmen.

Es ist oben erwähnt worden, dass die saure und neutrale Flüssigkeit durch sehr verschiedenartige Mittel ihres ausserordentlichen Entbläuungsvermögens beraubt, d. h. zersetzt werden könne, und wie man aus den voranstehenden Angaben ebenfalls ersieht, sind die Mittel, wodurch dies bewerkstelligt wird, gerade auch diejenigen, durch welche man die Farbe der entbläuten Indigolösung wieder herstellen kann.

Da wir nun wissen, dass unsere eigenthümliche Säure in ihrem freien Zustande von sehr unbeständiger Zusammensetzung ist, d. h. sich freiwillig zersetzt, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme, so erklärt sich hieraus sehr leicht die Thatsache, dass die durch die saure Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur sich von selbst wieder bläut und zwar ebenfalls in der Wärme rascher, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Da aber auch schon in der sauren Flüssigkeit ausser der freien stark entbläuenden Säure ein Salz derselben

vorhanden ist und zwar hiervon um so mehr, je länger das Zink auf die schweflige Säure eingewirkt hat, und die Salze unserer Säure ebenfalls ein ausserordentliches Entbläuungsvermögen besitzen, dieselben aber nicht freiwillig sich zersetzen, so begreift sich unschwer, warum die durch eine solche saure Flüssigkeit entfärbte Indigolösung selbst in der Wärme nicht völlig ihre ursprüngliche Färbung wieder erlangt; denn ein Theil der Tinctur wird durch ein unter diesen Umständen unzersetzbares entbläuendes Salz unserer eigenthümlichen Säure farblos gehalten.

Obigen Angaben gemäss, zersetzen sich die Salze dieser Säure nicht von selbst, weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur, thun dies aber wohl bei Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., indem hierdurch die Säure besagter Salze frei gemacht und damit auch der freiwilligen Zersetzung fähig wird.

Hieraus wird klar, warum die durch die neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigolösung sich nicht freiwillig wieder bläut, weder in der Kälte noch in der Hitze, dies aber bei Zusatz von Salzsäure u. s. w. thut und wir begreifen auch ferner, weshalb die durch die saure Flüssigkeit entbläute Indigotinctur in der Regel ihre volle ursprüngliche Färbung von selbst nicht wieder erlangt, wohl aber durch die Vermittelung der Salzsäure dies thut. Diese Säure zerlegt das entbläuende Salz, welches in kleinerer oder grösserer Menge, je nach den vorhin bezeichneten Umständen auch in der sauren Flüssigkeit schon vorhanden ist und einen Theil der Indigolösung entbläut erhält. Zersetzt sich die in Freiheit gesetzte Säure, so färbt sich auch die Indigotinctur wieder. Ebenso erklärt sich die Thatsache, dass Indigolösung, die man nicht mit kohlenurem Natron neutralisirt und nur mit so viel neutraler Flüssigkeit vermischt hat, als hiervon zur Entbläuung der Tinctur erforderlich gewesen, sich von selbst wieder bläut, in der Wärme rascher, als in der Kälte. Da die gewöhnliche Indigolösung immer noch freie Schwefelsäure enthält, so muss diese zersetzend auf einen Theil des entbläuenden Salzes einwirken, d. h. dessen Säure in Freiheit setzen und insofern diese allmählich sich zersetzt, wird derjenige Theil der

Indigolösung, welcher durch besagtes Salz entfärbt gehalten wurde, sich wieder bläuen müssen. Dass atmosphärische Luft, gewöhnliches Sauerstoffgas, Ozon, Untersalpetersäure, Eisenoxydsalze u. s. w., die durch die saure und neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur augenblicklich wieder bläuen, rührt von der Leichtigkeit her, mit welcher unsere eigenthümliche Säure und deren Salze Sauerstoff aufnehmen, in Folge dessen sie eine chemische Veränderung erleiden und damit auch ihr ausserordentliches Entbläuungsvermögen einbüßen. Schwefelwasserstoff wirkt auf die gleiche Säure und deren Salze zersetzend ein, unstreitig deshalb, weil der Wasserstoff des Hydrothions mit dem Sauerstoff der freien wie auch der an Salzbasen gebundenen Säuren sich verbindet in ähnlicher Weise, wie der Schwefelwasserstoff die freie schwefelige Säure zerlegt.

Hieraus wird vollkommen begreiflich, warum die durch die saure und neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur vermittelst Schwefelwasserstoff sofort wieder gebläut wird.

Bei diesem Anlasse kann ich nicht umhin, noch ein Mal auf die Analogie hinzuweisen, welche zwischen den mittelst schweflicher Säure gebleichten blauen und rothen Blumenpigmenten und der durch unsere eigenthümliche Säure und deren Salze entfärbten Indigolösung besteht. Wie die Farbe der ersteren durch oxydirende Mittel und Schwefelwasserstoff wieder hervorgerufen wird, so auch diejenige der Indigotinctur. Was die schwefelige Säure in Schwefelsäure verwandelt oder zerstört, färbt die Blumen wieder; was die chemische Zusammensetzung unserer eigenthümlichen Säure verändert, stellt auch die durch letztere oder durch ihre Salze aufgehobene blaue Färbung der Indigolösung wieder her.

Wenn nun über die nächste Ursache der Entbläuung der Indigotinctur kein Zweifel walten kann; wenn es gewiss ist, dass das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau durch unsere eigenthümliche Säure oder deren Salze keine Desoxydation erleidet; wenn es sich schwer einsehen lässt, zu welcher Art von chemischer Verbindung besagte Säure oder deren Salze mit der Indigoschwefelsäure oder deren

Verbindungen mit Basen (denn auch die indigoschwefelsauren Salze werden durch unsere saure und neutrale Flüssigkeit entfärbt) sich vereinigen sollen, so ist man, wie mir scheint, beinahe gezwungen zu vermuthen, dass die erwähnte Entfärbung eine Contactswirkung sei, hervorgebracht durch unsere eigenthümliche Säure und deren Salze auf das mit Schwefelsäure vergesellschaftete Indigoblau.

In früheren Mittheilungen habe ich wahrscheinlich zu machen gesucht, dass freier oder gebundener Sauerstoff, je nach dem höheren oder niederen Grade seiner chemischen Erregtheit mehr oder weniger Licht auslösche und damit das Gefärbtsein so vieler Sauerstoffverbindungen wie auch die Farbenveränderung in Zusammenhang zu bringen getrachtet, welche diese Verbindungen bei ihrem Temperaturwechsel oder bei Anwesenheit gewisser Substanzen (z. B. der Anwesenheit der schwefligen Säure oder deren Salze in Eisenoxydsalzlösungen) zeigen.

Meine Ansicht geht nun dahin, dass es gewichtige Materien gebe, welche, wie die Wärme, das Licht und die Elektrizität, das Vermögen besitzen, durch ihre blosse Gegenwart die chemische Thätigkeit des in gewissen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffs entweder zu erhöhen oder zu vermindern, und ich bin ferner der Meinung, dass sogar eine und eben dieselbe Substanz in gewissen Fällen die eine dieser Wirkungen, in anderen Fällen aber die entgegengesetzte hervorzubringen vermöge, gerade so wie auch die Wärme, das Licht und die Elektrizität die chemische Affinität der Stoffe zu einander bald erhöhen, bald vermindern, chemische Verbindungen bilden oder aufheben können.

Vom Indigo weiss man, dass er unter gegebenen Umständen farblos wird, nach den Einen dadurch, dass er Sauerstoff verliert, nach Anderen dass er Wasserstoff aufnimmt.

Aus Gründen, welche hier anzuführen nicht am Orte ist, halte ich die erstere Ansicht für die richtigere und nehme ich an, dass der Sauerstoff, welchen das Indigo weiss bei seiner Umwandlung in Indigoblau aufnimmt, in einen Zustand trete, ähnlich demjenigen, in welchen der

Sauerstoff versetzt wird, der das Stickoxyd in Untersalpetersäure, das Eisenoxydulhydrat in Eisenoxyd u. s. w. überführt.

Der mit dem Indigoweiss, Stickoxyd, Eisenoxydul u. s. w. zusammengetretene Sauerstoff lässt sich, wie wohl bekannt, unter gegebenen Umständen leicht wieder auf andere oxydirbare Materien übertragen, was beweist, dass derselbe in einem Zustande sich befindet, wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem der Sauerstoff des Indigoweiss, des Stickoxydes und des Eisenoxyduls existirt. Nach meiner Ausdrucksweise enthält das Indigoblau, die Untersalpetersäure und das Eisenoxyd erregten Sauerstoff, und ist es dieser, den ich als die nächste Ursache der Färbung dieser Sauerstoffverbindungen anzusehen geneigt bin.

Wie das Indigoweiss, das Stickoxyd und Eisenoxydulhydrat erleiden bekanntlich noch manche andere Materien organischer und unorganischer Art durch Sauerstoffaufnahme eine Farbenveränderung, wie z. B. das Quajak, das Manganoxydulhydrat u. s. w., und zwar befindet sich der zu diesen Substanzen getretene Sauerstoff ebenfalls in dem Zustande leichter Uebertragbarkeit oder der chemischen Erregung.

Es fragt sich nun, wie das so grosse Lichtauslösungsvermögen des in Schwefelsäure gelösten Indigoblaus (d. h. die Farbe des Indigos) durch unsere eigenthümliche Säure oder deren Salze aufgehoben werden. Nach meinem Dafürhalten ganz in derselben Weise, in der z. B. die Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. die an und für sich schon oder durch schweflige Säure oder Gallussäure dunkel gefärbten Eisenoxydsalzlösungen entfärben, oder auch wie die schweflige Säure die Farbe der blauen und rothen Blumenpigmente aufhebt. Ich bin nämlich geneigt anzunehmen, dass unsere eigenthümliche Säure und deren Salze auf den erregten Sauerstoff des Indigos, wie der Schwefelwasserstoff u. s. w. auf den gleichbeschaffenen Sauerstoff des Eisenoxydes einwirken, so nämlich, dass sie den Grad der chemischen Erregtheit dieses Sauerstoffes und eben dadurch dessen Lichtauslösungsvermögen vermindern.

Jedes Mittel, welches unsere eigenthümliche Säure oder deren Salze zerstört, muss deshalb auch den Einfluss aufheben, den diese Säure oder Salze auf den chemischen Zustand des im Indigoblau enthaltenen Sauerstoffs ausüben, oder muss die entfärbte Indigotinctur wieder bläuen. Es ist wohl möglich, dass die beschriebene Entfärbung des Indigoblaus einen anderen als den von mir angenommenen Grund habe; für jetzt wüsste ich keinen bessern anzugeben, es könnte mir aber nur erwünscht sein, wenn andere Chemiker die besagte Erscheinung genügender zu erklären wüssten, als ich es zu thun versucht habe.

Schliesslich sei über die Farbenveränderungen, deren das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau fähig ist, noch Folgendes bemerkt: Kalilösung zu Indigotinctur geträpelt, die durch unsere saure oder neutrale Flüssigkeit entbläut worden, färbt sich gelb, und hat man so viel Kalilösung zu der entfärbten Tinctur gefügt, bis diese eine merklich stark gelbe Färbung angenommen, so wird das Gemisch beim Schütteln mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas nach einander sehr verschiedenartige Farben zeigen. Schüttelt man nur einen Augenblick, so färbt sich die Flüssigkeit hell, welche Färbung aber sofort wieder verschwindet, um bei wiederholtem schwachen Schütteln abermals sich zu röthen. Dieser Farbenwechsel findet unter den angegebenen Umständen um so öfter statt, je grösser der Ueberschuss der sauren oder neutralen Flüssigkeit ist, den man zur Entbläuung der Indigotinctur angewendet hat. Verschwindet die durch mässiges Schütteln mit Luft hervorgebrachte rothe Färbung nicht mehr und führt man durch schwaches Schütteln weitere Luft in das Gemisch ein, so röthet sich dieses immer tiefer, wird dunkelviolet und eine Reihe von Farbenschattirungen hindurchgehend, endlich grau, was sich durch Wasserzusatz in Blau überführen lässt.

Je rascher das Schütteln mit Luft, desto schneller erfolgt der beschriebene Farbenwechsel, so dass man unser Gemisch in wenigen Augenblicken gelb, sehr verschiedenartig roth, violett, grün u. s. w. gefärbt sehen kann.

Je nach dem Grade der Verdünnung der Indigotinctur, der Menge und der Stärke der angewendeten Kalilösung und der entbläuenden sauren oder neutralen Flüssigkeit fällt der Farbenwechsel so oder anders aus. Fügt man z. B. verdünnter Indigolösung nur eben so viel von der entbläuenden Flüssigkeit zu, als zur Entfärbung nothwendig, so stellen einige Tropfen Kalilösung die blaue Farbe der Indigotinctur ohne Schütteln mit Luft wieder her; setzt man nur einen schwachen Ueberschuss der entbläuenden Flüssigkeit nebst einigen Tropfen Kalilösung zur Indigotinctur, so färbt sich letztere zwar erst beim Schütteln mit Luft, aber nicht roth u. s. w., sondern auf einmal blau.

Worauf dieser Farbenwechsel beruht, kann ich noch nicht angeben, so viel ist gewiss, dass derselbe wesentlich von einem Oxydationsprocesse abhängt, da er ohne die Anwesenheit von Sauerstoff nicht eintritt.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Kali- oder Natronlösung in hinreichender Menge zu Indigotinctur gefügt, diese grüngelb färbt. Ich finde nun, dass die blaue Farbe der Tinctur wieder hergestellt wird, sowohl durch Neutralisiren des Kalis u. s. w. mit Säuren, als auch durch blossen Zusatz einer gehörigen Menge von Wasser. Durch Kali u. s. w. entbläute Indigotinctur, die man längere Zeit stehen lässt, kann weder durch die angegebenen noch anderweitigen Mittel wieder gebläut werden, ob die Luft von ihr abgeschlossen sei oder nicht, diese Thatsachen zeigen, dass das Kali u. s. w. das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau anfänglich chemisch nicht merklich verändert und die erwähnte Entbläuung in ähnlicher Weise bewerkstelligt wird wie durch Alkalien die Veränderung der Farbe mancher organischen Pigmente; des Veilchenblaus u. s. w.

Der Vollständigkeit wegen füge ich noch bei, dass die durch Kalilösung grüngelb gefärbte Indigotinctur auch vermittelst Zuckers wieder gebläut werden kann, was am leichtesten so geschieht, dass man ein Stück gewöhnlichen Zuckers mit der kalihaltigen Indigolösung übergiesst. Im Augenblick, wo der Zucker von der Flüssigkeit durchdrungen wird, färbt sich derselbe blau, falls nämlich die

Kalilösung noch nicht lange mit der Indigotinctur vermischt gewesen.

IV. Ueber eine eigenthümliche Entbläuung der Lakmus-Tinctur.

Wie wohl bekannt, röthet die schweflige Säure die Lakmus-Tinctur, reagiren auf letztere die doppelt-schwefligsauren Alkalien neutral, die einfach-sauren alkalisch und die löslichen Sulfito der Oxyde der schweren Metalle sauer. Auch die alkalischen unterschwefligsauren Salze, welche man bei der Behandlung der Sulfito mit Schwefel, der vielfach geschwefelten alkalischen Metalle mit atmosphärischer Luft u. s. w. erhält, lassen die Lakmus-Tinctur blau. Die braungelbe Flüssigkeit, welche beim Durchgange eines Volta'schen Stromes durch wässrige, schweflige Säure an der negativen Elektrode entsteht (auch wenn mit Kali oder Natron neutralisirt), besitzt das Vermögen, die Lakmus-Tinctur augenblicklich zu entbläuen und ihr eine bräunlichgelbe Färbung zu geben.

In gleicher Weise wirkt ein Gemisch von phosphoriger und schwefliger Säure auf die Lakmus-Tinctur ein. Tröpfelt man in etwas concentrirte phosphorige oder phosphatische Säure so viel Lakmus-Tinctur, bis das Gemenge lebhaft roth gefärbt erscheint und fügt man nun demselben einige schweflige Säure zu, so entfärbt sich die Flüssigkeit in wenigen Secunden bei gewöhnlicher und beinahe augenblicklich bei etwas erhöhter Temperatur.

Den beiden Flüssigkeiten, welche wir im voranstehenden Abschnitte die saure und neutrale genannt haben und die bei der Einwirkung des Zinkes, Eisens u. s. w. auf wässrige, schweflige Säure entstehen, kommt ebenfalls in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen zu, die Lakmus-Tinctur zu entbläuen oder das blaue oder geröthete Lakmus-Papier zu bleichen.

Dass diese Entbläuung der Lakmus-Tinctur nicht auf einer Zerstörung des Farbstoffes beruht, geht aus der Thatsache hervor, dass sich die Farbe besagter Tinctur wiederherstellen lässt und zwar durch alle die oxydirenden Mittel, welche die vermittelst unserer eigenthümlichen Säure des Schwefels oder deren Salze entfärbte Indigo-

Tinctur wieder bläuen; z. B. durch Ozon, gewöhnliches Sauerstoffgas, atmosphärische Luft, Chlor, Eisenoxydsalze u. s. w.

Ist die Lakmus-Tinctur durch unsere im vorigen Abschnitte so oft erwähnte saure oder neutrale Flüssigkeit entbläut worden, so wird dieselbe beim Schütteln mit Sauerstoff u. s. w. natürlich roth, anstatt blau; die durch ein Kalisalz unserer eigenthümlichen Säure gebleichte Tinctur aber blau. Am bequemsten überzeugt man sich von der Richtigkeit dieser Angaben, indem man blaues Lakmus-Papier in die saure oder neutrale Flüssigkeit taucht: das weiss gewordene Papier röthet sich in der Luft rasch.

Nicht unterlassen darf ich zu bemerken, dass Schwefelwasserstoffgas die gebleichte Lakmustinctur nicht wieder bläut oder röthet; auch die Herstellung der Farbe nicht bewerkstelligt werden kann durch Erhitzung mit oder ohne zugesetzte Salzsäure u. s. w.

Diese Thatsachen scheinen es wahrscheinlich zu machen, dass der nächste Grund der Entfärbung der Lakmustinctur in einer Desoxydation des Farbstoffes liegt, bewerkstelligt durch die eigenthümliche Säure des Schwefels und die Wiederfärbung des Lakmus durch Sauerstoff u. s. w. auf einer Reoxydation des Farbstoffes beruhe.

XXXVII.

Ueber die Beschaffenheit der Lava des Aetna von der Eruption im Jahre 1852.

Von

Karl Ritter von Hauer,
k. k. Hauptmann.

(Aus den Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch.
Bd. XI, pag. 87.)

Die Laven des Aetna sind in chemischer wie mineralogischer Beziehung mehrfach untersucht worden. Ken-

nedý*) zerlegte eine Lava von Sta. Venera, und eine von dem grossen Strome, welcher im Jahre 1669 einen Theil von Catania zerstörte; diese letztere untersuchte später auch Löwe**). Ueber die Lava des Ausbruches vom Jahre 1838 berichteten Newbold***) und Abich†). Endlich haben auch Leopold v. Buch††) und Gustav Rose†††) über die mineralogische Beschaffenheit derselben Mittheilungen gemacht. Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Zusammensetzung der Aetna-Laven im Wesentlichen stets unverändert blieb, während die relativen Gemengtheile mitunter ein wechselndes Verhältniss zeigten. Abich bezeichnete sie in Folge seiner umfassenden Untersuchungen zur Reihe der Dolerite gehörend, aus welchen die Gesteinmassen der ganzen oberen Kuppe des Vulcans bestehen, so dass die heutigen Laven, dem äusseren Ansehen nach, kaum von denselben zu unterscheiden sind. Ich hatte Gelegenheit, einige Stücke der Lava der jüngsten Eruption im Jahre 1852 im chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt zu untersuchen, und fand auch in dieser jene merkwürdige Uebereinstimmung, bezüglich ihrer Zusammensetzung bestätigt. Herr Sectionsrath L. v. Heufler und Herr G. Rösler hatten dieselben am Aetna selbst gesammelt und an die erwähnte Anstalt übergeben. Diese Lava ist von dunkelgrauer Farbe und sehr porös. So weit die Masse krystallinisch, was bei dem grössten Theile derselben der Fall ist, besteht sie nach einer mineralogischen Untersuchung von Dr. Kenigott aus Labrador und Augit, mit einzelnen eingesprengten Olivinkörnern. Die Anwesenheit des Magneteisens giebt sich durch eine, wiewohl sehr geringe Wirkung auf die Nadel zu erkennen, wie dies von

*) Rammelsberg, Handwörterbuch, I. Abth., S. 383.

**) Poggendorff's Annalen XXXVIII. Bd., S. 151.

***) *Ann. des mines*, 3. série, 19, pag. 387.

†) Geologische Beobachtungen über d. vulcanischen Erscheinungen in Ober- und Mittel-Italien, I. Bd., S. 121.

††) Poggendorff's Annalen XXXVII. Bd., S. 188.

†††) Ebendasselbst, XXXIV. Bd., S. 29.

Abich schon bei den früheren Laven angegeben wurde. Das spec. Gew. ist = 2,86, während Abich jenes der Lava vom Jahre 1838 zu 2,94 angiebt. Diese geringe Verschiedenheit mag darin ihren Grund haben, dass ich mich zur Bestimmung desselben kleiner Stücke bediente, welche vor der zweiten Wägung ausgekocht wurden, während Abich hiezu die Substanz in Pulverform anwandte. Zur Analyse selbst wurde eine hinlängliche Menge gepulvert, so dass alle im Folgenden angegebenen Bestimmungen mit Theilen derselben Masse ausgeführt werden konnten, um das annäherndste Resultat der durchschnittlichen Zusammensetzung zu erzielen.

Bei jeder der beiden, im Folgenden angeführten Analysen, aus welchen das Mittel gezogen wurde, da sie hinlänglich genau übereinstimmten, wurde eine zweifache gewogene Menge der Substanz angewandt. Für die eine Parthie diente als Aufschliessungsmittel kohlensaures Natron und hierin wurden die Kieselsäure und alle Basen, mit Ausnahme der Alkalien, ihrer Menge nach bestimmt. Der Gang war in Kürze folgender. Die, längere Zeit im Flusse erhaltene Masse wurde nach dem Abkühlen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, eingedampft, wieder gelöst, und von der Kieselsäure getrennt. Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul wurden gemeinschaftlich gefällt, die Thonerde durch Kalihydrat, Eisenoxyd und Manganoxydul durch bernsteinsaures Ammoniak getrennt, und letzteres als kohlensaures gefällt. Der Kalk wurde als kohlensaurer, die Magnesia als pyrophosphorsaure gewogen.

Die zweite Menge wurde mit kohlensaurem Baryt über der Gaslampe mit dem Gebläse aufgeschlossen. Die zu einer Schlacke geschmolzene Masse wurde gelöst, und nach Trennung von der Kieselsäure die oben erwähnten Basen mit Ausnahme der Talkerde, so wie der zugesetzte Baryt, abgeschieden. Dieser letztere wurde durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, und durch tropfenweises Zusetzen derselben mittelst einer Pipette ein Ueberschuss möglichst vermieden.

Die noch rückständige Talkerde und die Alkalien wurden nach dem Eindampfen vollends in schwefelsaure Salze verwandelt, gelöst und mit essigsauerm Baryt zersetzt. Nach Trennung des entstandenen schwefelsauren Baryts, Eindampfen und Glühen der Masse, wurde diese in Wasser gelöst, die Kalt und Natron enthaltende Lösung von den kohlensauren Erden abfiltrirt, eingedampft und die Alkalien als Chlormetalle bestimmt.

Die Analyse der Lava als Ganzes ergab in 100 Th.:

	I.	II.	Im Mittel.
Kieselsäure	49,41	49,85	49,63
Thonerde	22,55	22,40	22,47
Eisenoxydul	10,84	10,76	10,80
Manganoxydul	0,52	0,75	0,63
Kalkerde	9,27	8,83	9,05
Talkerde	2,54	2,82	2,68
Natron	3,00	3,15	3,07
Kali	0,99	0,97	0,98
	<u>99,12</u>	<u>99,53</u>	<u>99,31</u>

Betrachtet man diese Analyse, so ist, mit Ausnahme des relativen Verhältnisses der Thonerde zum Eisenoxydul, die Zusammensetzung fast genau dieselbe, welche Löwe für die Lava des Ausbruches vom Jahre 1669 fand. Diese enthält nämlich in 100 Th., zufolge seiner Untersuchung:

Kieselsäure	48,83
Thonerde	16,15
Eisenoxydul	16,32
Manganoxydul	0,54
Kalkerde	9,31
Talkerde	4,58
Natron	3,45
Kali	0,77
	<u>99,95</u>

Abich berechnet nach dieser Analyse, dass dieselbe aus 54,80 Labrador, 34,16 Augit, 7,98 Olivin und 3,06 Magneteisen bestehe. Er giebt den Gehalt an Kieselsäure in der Lava vom Jahre 1838 zu 48,98 p. C. an, was in Uebereinstimmung mit der von ihm nachgewiesenen mineralogischen Beschaffenheit derselben eine den beiden erwähnten ebenfalls ganz analoge Zusammensetzung vermuthen lässt.

Ogleich die krystallisirten Mineralien, in den von mir untersuchten Stücken, nicht von solcher Grösse ausge-

schieden waren, um sie mechanisch trennen und einzeln für sich zerlegen zu können, so wurde doch eine Scheidung der in Säuren löslichen und unlöslichen Bestandtheile nicht ausgeführt, da durch diese Zerlegung und durch Analysen des gelatinirenden und nicht gelatinirenden Antheiles für die nähere Kenntniss der, insbesondere in Laven von solcher Beschaffenheit, enthaltenen Gemengtheile wenig zu erreichen ist. Bischof*) zeigte, gestützt theils auf eigene, theils auf die Versuche von Kersten und Girard, wie dieses Verfahren eher geeignet sei, zu ganz irrthümlichen Schlüssen zu führen. Die Menge des in Säuren löslichen Antheils betrug nach Versuchen, welche ich anstellte, 20 bis 26 p. C., und ich überzeugte mich so, dass ganz seiner Ansicht gemäss bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, je nach dem Grade der Concentration und Temperatur derselben und der Dauer ihrer Einwirkung, die erhaltenen Resultate in zu hohem Grade verschieden sind, um an die unbedingte Ausscheidung irgend eines bestimmten Antheils denken zu können. In der That fiel der Nutzen einer solchen Scheidung auch im günstigen Falle bei einem Gemenge hinweg, bei welchem, wie im vorliegenden, die einzelnen Bestandtheile schon mineralogisch nachweisbar sind und die geringe Menge amorpher Grundmasse wohl auch nichts anderes sein kann, als die krystallinisch ausgeschiedenen Mineralien; wenn gleichwohl andererseits der eigentliche Anhaltspunkt dadurch fehlt, von welchem aus es möglich wäre, die procentischen Mengen der einzelnen Bestandtheile zu berechnen. Wollte man so den Olivin aus der gefundenen Menge der Talkerde berechnen, so reicht diese hin, um 5,33 p. C. Olivin zu geben, allein es liegt nicht der entfernteste Grund vor, aus der ganzen Menge der Talkerde denselben zu berechnen, da ja auch der Augit und selbst der Labrador Talkerde enthalten können. Den Labrador und Augit ihrer Menge nach zu berechnen, würde eben so nur durch willkürliche Voraussetzungen ermöglicht werden, da für den Labrador die

*) Lehrbuch der chem. und physik. Geologie. II. Bd. S. 626.

Alkalien, wie Bischof gezeigt hat, durchaus keinen sicheren Anhaltspunkt bieten, während die Augite in noch höherem Grade jedes charakteristischen Bestandtheiles entbehren. Ich glaubte demnach in Betreff einer allfälligen Scheidung mich auf folgende Versuche beschränken zu müssen: Kleine Stücke wurden mit mässig concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei gelinder Temperatur längere Zeit digerirt. Die Lösung enthielt 0,80 p. C. Talkerde. Nach den Versuchen von Girard*) wird hiebei der Olivin vollständig zersetzt, hingegen in sehr geringem Maasse Labrador und Augit. Kleine Stücke ferner, welche unter der Loupe frei von beigemengten Olivinkörnern erschienen, ergaben 1,57 p. C. Talkerde. Legt man die oben im Mittel gefundene Gesammtmenge der Talkerde (2,68 p. C.) zu Grunde, so dürfte das Mittel dieser beiden Bestimmungen 0,95 p. C. die Menge der Talkerde sehr nahe angeben, welche im Olivin enthalten ist, und es entspricht diese Menge 1,89 p. C. Olivin. Eben so wurde ein Theil der fein gepulverten Lava mit schwach verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei einer Temperatur unter der Siedhitze längere Zeit behandelt, wobei wohl anzunehmen, dass das Eisenoxyd ungelöst geblieben, und nur Eisenoxydul in Lösung übergegangen sei. Die Lösung enthielt 9,16 p. C. Eisenoxydul. Zieht man diese von der im Mittel angegebenen Gesammtmenge des Eisenoxyduls (10,80 p. C.) ab, so erübrigen 1,64 p. C., welche als Eisenoxyd berechnet (1,82 p. C. Fe_2O_3) mit der entsprechenden Menge Eisenoxydul (0,82 p. C. FeO) 2,64 p. C. Magneteisen ergeben, und es dürften diese Angaben um so mehr sich der Wahrheit nähern, da der Olivin, ein an Kieselsäure armes Mineral, und das Magneteisen hier als eine ursprüngliche Bildung, in grösserer Menge vorhanden gedacht, die Menge der Kieselsäure unter der gefundenen Menge erscheinen lassen müssten. Bringt man sonach von der obigen mittleren Analyse diese Quantitäten von Olivin nach der Formel $10(3\text{MgO}, \text{SiO}_3) + 3\text{FeO}, \text{SiO}_3$ und das Magneteisen in Abzug, so erübrigen:

*) Rammelsberg, Handwörterb. I. Abth. S. 77.

	In 100 Th.: Sauerst.:			
Kieselerde	48,85	51,44	26,72	} 17,55
Thonerde	22,47	23,66	11,04	
Eisenoxydul	8,18	8,61	1,91	
Manganoxydul	0,63	0,66	0,15	
Kalkerde	9,05	9,53	2,72	
Talkerde	1,73	1,82	0,73	
Kali	0,98	1,03	0,17	
Natron	3,07	3,23	0,83	
	<u>94,96</u>	<u>99,98</u>		

Bischof weist nach*), dass im Labrador, wie im thonerdehaltigen Augit der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen sich wie 3 : 2 verhalte, und dass daher in einer Lava, welche bloss Labrador und thonerdehaltigen Augit enthält, und noch keine Zersetzung erlitten hat, die Menge der Kieselsäure zwischen 55,75 und 47,05 p. C. betragen müsse; dass dieses Maximum nur statt haben könne, wenn der Labrador sehr vorherrschend ist, während ein dem Minimum sich nähernder Gehalt, eine überwiegende Menge des Augits vermuthen lasse. Es verhält sich aber nach der obigen Analyse die Sauerstoffmenge der Kieselsäure zu jener der Basen = 3 : 1,97, das ist fast genau = 3 : 2. Dieses Verhältniss berechtigt also zu der Annahme, dass der Augit ein thonerdehaltiger sei, so wie die Menge der Kieselsäure für sich hinlänglich zeigt, dass ausser den genannten Mineralien keine andere an Kieselsäure reichere Feldspathspecies, oder ein daran ärmeres Fossil zugegen sein könne, was auch mit der mineralogischen Wahrnehmung in vollem Einklange steht. Was endlich ihre relativen Mengen beträgt, so zeigt der Gehalt von 51,44 p. C. Kieselsäure, welcher nahe in Mitte der von Bischof bezeichneten Grenzen steht, dass weder die eine noch die andere dieser Species sehr vorherrschend sein könne, während sie zusammen den Hauptbestandtheil dieser Lava bilden.

Recapitulirt man nunmehr das Ganze, so ergibt sich diese Lava als ein Gemenge von nahe 95 p. C. fast gleicher Theile von Labrador und Augit, nahe 2 p. C. Olivin und 3 p. C. Magneteisen.

*) Lehrb. d. chem. u. physik. Geologie. II. Bd. S. 630.

XXXVIII.

Ueber die Angelicasäure und Zimmtsäure.

Von

L. Chiozza.

(Ann. de Chim. et de Phys. Dec. 1853, p. 435.)

Wenn man Römisch-Kamillenöl mit Kalihydrat behandelt, so beobachtet man drei wohl unterschiedene Phasen in der Reaction. Zuerst verbindet sich das Oel einfach mit dem Kali und bildet eine röthliche gelatinöse Masse, aus welcher das Oel durch Wasser unverändert wieder abgeschieden wird.

Führt man fort, dieses erste Produkt mässig zu erhitzen, so tritt bald eine zweite Reaction ein, bei welcher sich die Temperatur schnell erhöht; es entwickelt sich Wasserstoff, der mit Dämpfen des Kohlenwasserstoffs des Oels gemischt ist, und man erhält eine fast trockne Salzmasse, die aus angelicasaurem Kali und dem überschüssig angewendeten Kali besteht.

Zersetzt man das Kalisalz durch eine verdünnte Säure, so schwimmt die Angelicasäure als ein schwach gefärbtes Oel oben auf, das beim Erkalten zu einer schön krystallinischen Masse erstarrt.

Die beiden ersten Phasen der Reaction sind schon von Gerhardt beobachtet worden, welcher die Bereitung der Angelicasäure aus Römisch-Kamillenöl angegeben hat. Gerhardt erhielt aber öfters im Verhältniss zu der Menge des angewendeten Oels eine sehr geringe Quantität Säure, und dieselbe wollte nicht krystallisiren.

Als ich mir auf die angegebene Weise Angelicasäure bereiten wollte, beobachtete ich dieselben Erscheinungen; die Säure blieb oft flüssig, und in diesem Falle hatte sie den penetranten Geruch der krystallisirbaren Essigsäure.

Dieser Umstand erregte meine Aufmerksamkeit. Die Angelicasäure ist in der That ihrer Zusammensetzung nach homolog mit der Acrylsäure und Oelsäure, und diese geben

bekanntlich unter dem Einfluss oxydirender Mittel Essigsäure. Hiernach war es natürlich, anzunehmen, dass die Angelicasäure zu derselben Kategorie als die genannten Säuren gehöre. Um Gewissheit zu erlangen, unterwarf ich ein inniges Gemisch von angelिकासausem Kali und Kalihydrat dem Einfluss der Wärme. Als dasselbe anfang zu schmelzen, beobachtete ich eine Wasserstoffentwicklung, die viel bedeutender war, als diejenige, welche bei der Umwandlung des Oels in Angelicasäure eintrat.

Ist diese dritte Phase der Reaction des Kalis auf Römisch-Kamillenöl einmal eingetreten, so ist es schwer, ihren Fortgang zu hemmen, selbst wenn man aufhört zu erwärmen. Als die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, liess ich die Salzmasse erkalten und zersetzte sie durch Schwefelsäure. Es schied sich nicht die geringste Spur Angelicasäure aus. Statt derselben erhielt ich ein Gemisch von Essigsäure und Propionsäure, die ich von dem schwefelsauren Kali leicht durch Destillation trennen konnte. Die destillirte Flüssigkeit wurde mit kohlsaurem Natron genau gesättigt und bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Am folgenden Tage hatten sich glänzende Nadeln von essigsaurem Natron in reichlicher Menge abgesetzt.

Dieses durch Umkrystallisiren gereinigte und in der Wärme durch salpetersaures Silberoxyd zersetzte Salz gab glänzende leichte Krystalle, die alle Eigenschaften des essigsauren Silberoxyds besaßen.

0,335 Grm. dieses Salzes gaben 0,229 Silber.

0,260 Grm. desselben Salzes gaben 0,137 Kohlensäure und 0,045 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	Gefund.	Berechn.
C	14,3	14,3
H	1,9	1,8
Ag	64,5	64,6
O	19,3	19,3
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Die Mutterlauge, aus welcher das essigsaure Natron krystallisirt war, wurde in der Siedhitze mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt; beim Erkalten krystallisirte ein Salz

in Körnern und in schweren aus feinen Nadeln bestehenden Warzen, die durch Decantation leicht gewaschen werden konnten.

0,477 Grm. dieses Salzes gaben 0,284 Silber.

0,420 Grm. desselben Salzes gaben 0,299 Kohlensäure und 0,099 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	Gefund.	Berechn.
C	19,4	19,8
H	2,6	2,7
Ag	59,5	59,6
O	18,5	17,9
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Man sieht aus diesen Zahlen, dass das Salz propionsaures Silberoxyd war. Im Uebrigen besass es alle Eigenschaften des letzteren.

Diese Umwandlung der Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure erklärt, warum man bei der Bereitung derselben aus Kamillenöl oft nur sehr geringe Ausbeute erhält. Eine Steigerung der Temperatur um einige Grade reicht in der That hin, die Zersetzung der Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure zu bewirken. Man kann sich sogar auf diese Weise grosse Mengen der letzteren Säure in sehr reinem Zustande darstellen.

Wurde die Angelicasäure nur unvollständig zersetzt, so bleibt sie in der Essigsäure und Propionsäure gelöst, und dieses Gemisch bildet auf der Flüssigkeit eine ölige Schicht von durchdringendem, dem der Valeriansäure ähnlichen Geruch.

Als ich diese Resultate Gerhardt, in dessen Laboratorium ich sie erhielt, mittheilte, forderte mich dieser auf, einen Versuch zu wiederholen, den er selbst hinsichtlich der Reaction einer alkalischen Kalilösung auf Kamillenöl angestellt hatte. Diese Reaction hatte ihm eine flüssige Säure von sehr übeln, dem der Valeriansäure ähnlichen Geruch gegeben, deren Silber- und Barytsalze deutlich dieselben Mengen Basis enthielten als die entsprechenden Salze der Valeriansäure. Da nun die Salze der Angelicasäure fast gleiche Zusammensetzung haben (Valeriansäure hat 2 Atome Wasserstoff mehr als Angelicasäure), so vermuthete Gerhardt, dass die von ihm für Valeriansäure

gehaltene saure Flüssigkeit nur Angelicasäure gewesen, die durch ein Wenig Essigsäure und Propionsäure in flüssigem Zustande erhalten worden sei, und dass sich mithin seine Bestimmungen auf angelicasaure Salze bezögen.

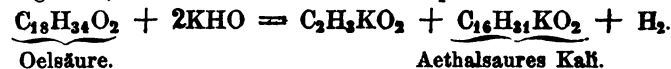
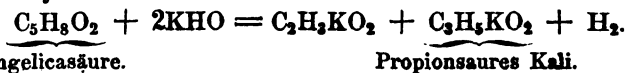
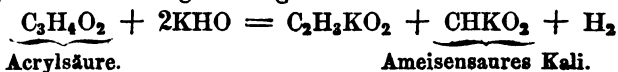
Bestimmungen Gerhardt's.

	Berechnet	
	für angelica- saure Salze.	für valerian- saure Salze.
Baryum des Barytsalzes	40,5	40,7
Silber des Silbersalzes	51,9	52,1
		40,3
		51,7

Bei Wiederholung des Versuchs fand ich Gerhardt's Vermuthung vollkommen bestätigt.

Es ist somit nachgewiesen, dass die Angelicasäure, nicht nur ihrer Zusammensetzung nach, sondern auch ihren Eigenschaften nach mit Acrylsäure und Oelsäure homolog ist.

Die Reaction des Kali auf diese 3 Säuren wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt.



Man kennt noch eine Säure, die ihrer Zusammensetzung nach als fünftes Glied dieser Reihe betrachtet werden kann, die Damalursäure ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$) Städler's. Ist diese mit den übrigen wirklich homolog, so muss sie bei Behandlung mit Kali in Valeriansäure und Essigsäure verwandelt werden.

Die Zimmtsäure steht zur Benzoessäure in derselben Beziehung wie die Angelicasäure zur Propionsäure; ich versuchte daher ob sie einer gleichen Umwandlung fähig sei.

Es war schon bekannt, dass Zimmtsäure unter dem Einfluss oxydirender Mittel Benzoessäure geben könne, aber Essigsäure hatte man als gleichzeitig sich bildendes Zeretzungsprodukt nicht angegeben.

Erhitzt man zimmtsaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat, so entwickelt sich reichlich Wasserstoff und die Säure verwandelt sich vollständig in Essigsäure und Benzoesäure; zugleich bildet sich durch die Einwirkung des Kalis auf die Benzoesäure ein Wenig Salicylsäure. Führt man den Versuch wie den vorhergehenden aus, so erhält man eine wässrige Lösung von Benzoesäure und Essigsäure, in welcher sich letztere durch ihren Geruch kund giebt.

Die Trennung dieser Säuren ist ziemlich schwierig; es ist mir nicht möglich gewesen, die Essigsäure in einem zur Analyse hinreichend reinem Zustande zu erhalten. Vergleichlich habe ich Eisensalze angewendet; das essigsäure Salz enthält immer etwas Benzoesäure, deren Gegenwart man bei Bereitung des Silbersalzes erkennt. Denn bringt man nur eine Spur benzoesaures Silber zu essigsäurem Silber, so erhält man statt der langen glänzenden Lamellen kleine zarte, aus feinen Nadeln bestehende Concretionen von mattem Ansehen. Das Silbersalz, das ich erhielt, bot diese Erscheinung.

0,165 Grm. desselben gaben 0,104 Silber.

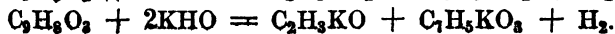
Dies giebt in Procenten:

	Das essigsäure Salz verlangt.	Das benzoee- säure.
Ag 63,0	64,6	47,1

Bei Behandlung des Salzes mit Schwefelsäure verbreitete sich der durchdringende Essigsäuregeruch; ein Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol entwickelte Essigäther.

Endlich scheint sich auch die Cumarinsäure wie die Zimmtsäure zu verhalten. Doch konnte ich nie genug Essigsäure unter den Zersetzungsprodukten derselben durch Kali erhalten, um ihre Gegenwart durch die Analyse nachzuweisen.

Die Umwandlung der Zimmt- und Cumarinsäure in Benzoesäure oder Salicylsäure und Essigsäure wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



XXXIX.

Ueber die Arachinsäure.

Von

Dr. Gössmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 1.)

Diese Säure ist ein Bestandtheil des aus den Früchten von *Arachis hypogaea* gepressten fetten Oels, welches unter dem Namen *Erdnussöl* im Handel bekannt ist. Das Oel, welches gegen 50 p. C. der Frucht ausmacht, ist wenig gefärbt, obwohl es aus den gerösteten Früchten gepresst wird, hat einen angenehmen Geschmack, brennt mit heller Flamme und verseift sich sehr gut. Bei $+3^{\circ}$ C. scheidet sich aus ihm ein festes Fett aus und bei -7° C. erstarrt es vollständig. Es kommt hauptsächlich aus Ostindien und Africa nach dem Continent, ersteres ist von besserer Qualität.

Der Vf. verseifte zuerst das Oel mit starker Natronlauge, wozu ein längeres Kochen als bei den andern fetten Oelen gehört, zersetzte die weisse geruchlose Seife durch Salzsäure und reinigte die abgeschiedenen Fettsäuren durch mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser. Sie wurden hierauf mit dem 5—6fachen Volum kalten Alkohols macerirt und der Rückstand von der Behandlung wurde abgepresst. Die so erhaltene Masse löste sich in dem 20fachen Gewicht siedenden Alkohols und schied beim Erkalten eine der Stearinsäure ähnliche Substanz in krystallisirten Blättchen aus, welche bei $65^{\circ},5$, nach dem ersten Umkrystallisiren bei $69^{\circ},5$ und nach 4maligen Umkrystallisiren constant bei $74,5^{\circ}$ — 75° schmolz. In Aether gelöst blieb ein grünlicher harzartiger Stoff zurück.

Die Mutterlaugen von diesen Krystallisationen wurden mit sämmtlichen festen Fettsäuren, die sich allmählich aus den ersten Antheilen des Alkohols ausgeschieden hatten, vereinigt, die Gesamtmenge in siedendem Alkohol gelöst und mit so viel Essigsäure versetzt, dass der durch alko-

holische Bleizuckerlösung in Ueberschuss entstehende Niederschlag in der Hitze sich wieder löste. Nach 48 Stunden wurden die abgeschiedenen Krystalle gesammelt, mit Alkohol gewaschen und durch Salzsäure und Alkohol zerlegt. Das Filtrat vom Chlorblei wurde mit Natronlauge gekocht, um den gebildeten Aether zu zerlegen, und die Natronseife mit Salzsäure wieder zersetzt. Die hierbei abgeschiedenen Säuren, in Wasser umgeschmolzen und in dem 15—16 fachen Gewicht Alkohols gelöst, wurden nun der fractionirten Fällung mit alkoholischer Lösung von essigsaurer Magnesia unterworfen, und zwar anfangs mit unzureichender Menge Salz, dann mit Ueberschuss und zuletzt durch Zusatz von Ammoniak. Die Schmelzpunkte der aus den 5 Magnesianiederschlägen abgeschiedenen Säuren waren 59° , $53,5^{\circ}$, 55° , 50° und 59° . Die erste derselben wurde in 15 Th. eines Gemisches von 3 Th. absoluten und 1 Th. 80 p. C. Alkohols gelöst und was sich vor dem vollständigen Erkalten in glänzenden Blättchen ausgeschieden hatte, wurde durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, aus welcher sich nur noch wenig späterhin ausschied. Die Blättchen bekamen nach 3 und 4 maligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol $74,5^{\circ}$ — 75° C. Schmelzpunkt.

Die Mutterlaugen hiervon wurden mit den Säuren des zweiten und dritten Magnesianiederschlags, nachdem diese einmal umkrystallisirt waren, vereinigt und die alkoholische Lösung mit essigsaurer Magnesia anfangs zu $\frac{1}{3}$, dann vollständig mit Ammoniak ausgefällt. Die zuerst gefällte Säure, deren Schmelzpunkt 53° war, gab nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol eine Säure von $74,5^{\circ}$ — 75° Schmelzpunkt. Diese Säure scheint im Oel in grosser Menge enthalten zu sein.

Sie krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, wird durch Pressen perlmutterglänzend, beim Aufbewahren weiss porzellanartig, schmilzt bei 75° C., erstarrt bei $73,5^{\circ}$ mit strahligem Gefüge, und löst sich rein nur unbedeutend in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat für die Zusammensetzung in 100 Th.:

					Berechnet.	
C	76,84	76,84	76,82		76,92	
H	12,96	12,93	12,72	12,82	12,82	Formel $C_{40}H_{40}O_4$
O					10,26	

Die Analyse des Aethers, welcher durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas bei 80—90° C. erhalten, durch Wasser, verdünnte kohlensaure Natronlösung gewaschen und durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Ausscheiden mittelst Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet war, gab in 100 Th.:

			Berechnet.
C	77,60		77,64
H	12,88		12,94

bestand also aus $C_4H_5O + C_{40}H_{39}O_3$. Derselbe ist eine durchscheinende krystallinische Masse, auf dem Bruch von blättriger Textur, nicht spröde sondern zähe, schmilzt bei 50°.

Dem Anschein nach hält der Vf. die Arachinsäure für identisch mit der Säure, welche Heintz in der Butter gefunden und mit dem Namen Butinsäure belegt hat.

XL.

Ueber die Margarinsäure im Fett der Canthariden.

Von

Dr. Gössmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 123.)

Der Vf. hat auf den Wunsch von Heintz die bei einer frühern Untersuchung des Cantharidenfettes erhaltene fette Säure, die er als Margarinsäure bezeichnet, einer fractionirten Fällung mit essigsaurer Magnesia unterworfen und aus ihr drei Säuren von resp. 54,5°, 57,5° und 59° C. Schmelzpunkt erhalten. Die erste Säure lieferte nach 3—4 maligem Umkrystallisiren eine Säure von 69,5° C. Schmelzpunkt.

Das dritte Fällungsprodukt aus der Margarinsäure, welches durch Zusatz von Ammoniak erhalten war, nahm nach mehrmaligem Umkrystallisiren das blättrige Gefüge der Palmitinsäure an und lieferte bei der Analyse 74,94 und 74,83 Kohlenstoff und 12,94 resp. 12,50 p. C. Wasserstoff, also identisch mit Palmitinsäure.

XLI.

Ueber den Gehalt von Weinen, Bier und Branntweinen, an Säure, Zucker und Alkohol.

Von

H. Bence-Jones.

(Chem. Gaz. Jan. 1854. No. 270 p. 35.)

Die Säure der verschiedenen Flüssigkeiten wurde durch eine titrirte Natronlauge bestimmt. Die Quantität der untersuchten Flüssigkeiten betrug immer das Volum von 1000 Grs. Wasser bei 15,5/9° C. Der Säuregehalt war in Sherries zwischen 1,95 — 2,85 Grs. Aetznatron.

„ Madeira	„	2,70 — 3,60	„	„
„ Portwein	„	2,10 — 2,55	„	„
„ Claret	„	2,55 — 3,45	„	„
„ Burgunder	„	2,55 — 4,05	„	„
„ Champagner	„	2,40 — 3,15	„	„
„ Rheinwein	„	3,15 — 3,60	„	„
„ Moselwein	„	2,85 — 4,50	„	„
„ Branntwein	„	0,15 — 0,60	„	„
„ Rum	„	0,15 — 0,30	„	„
„ Genever	„	0,07		
„ Whisky	„	0,07		
„ Bitter-Ale	„	0,90 — 1,65	„	„
„ Porter	„	1,80 — 2,40	„	„
„ Stout	„	1,35 — 2,25	„	„
„ Cider	„	1,85 — 3,90	„	„

Der Zuckergehalt wurde mit Soleil's Saccharimeter ermittelt, welches wenigstens die niedrigste Grenze des Zuckergehalts angiebt. Derselbe betrug

in Sheries	von 4 — 18 Grs. in der Unze.			
„ Madeira	„ 6 — 20	„	„	„
„ Champagner	„ 6 — 28	„	„	„
„ Portwein	„ 16 — 34	„	„	„
„ Malasy	„ 56 — 66	„	„	„
„ Tokayer	„ 74	„	„	„
„ Samos	„ 88	„	„	„
„ Paxarette	„ 94	„	„	„

Claret, Burgunder, Rhein- und Moselwein enthielten keinen Zucker.

Der Alkoholgehalt wurde mittelst des Alkoholometers von Geissler in Bonn ermittelt. Er betrug

in Portwein zwischen 20,7 — 23,2 p. C. dem Maasse nach.

„ Sherry	„ 15,4 — 24,7	„	„	„	„
„ Madeira	„ 19,0 — 19,7	„	„	„	„
„ Marsala	„ 19,9 — 21,1	„	„	„	„
„ Claret	„ 9,1 — 11,1	„	„	„	„
„ Burgunder	„ 10,1 — 13,2	„	„	„	„
„ Rheinwein	„ 9,5 — 13,0	„	„	„	„
„ Moselwein	„ 8,7 — 9,4	„	„	„	„
„ Champagner	„ 14,1 — 14,8	„	„	„	„
„ Branntwein	„ 50,4 — 53,8	„	„	„	„
„ Rum	„ 72,0 — 77,1	„	„	„	„
„ Genever	„ 49,5	„	„	„	„
„ Whisky	„ 59,3	„	„	„	„
„ Cider	„ 5,4 — 7,5	„	„	„	„
„ Bitter-Ale	„ 6,6 — 12,3	„	„	„	„
„ Porter	„ 6,5 — 7,0	„	„	„	„
„ Stout	„ 6,5 — 7,9	„	„	„	„

Der Burgunder und Claret enthielten weniger Alkohol als Brande vor 40 Jahren darin fand. Der Sherry ist stärker, der Portwein nicht so stark, der Marsala schwächer, der Rheinwein hat dieselbe Stärke, eben so der Branntwein wie sonst. Der Rum ist nahezu halb so stark, der Porter stärker und Stout weniger stark als früher.

XLII.

Ueber die Gewinnung der Produkte aus dem Theer.

Von

G. Shand und A. Mc. Lean.

(Chem. Gaz. Jan. 1854. No. 270, p. 37.)

Der Theer, gleichviel ob er von Holz, Steinkohlen oder thierischen Substanzen herrührt, wird auf folgende Art behandelt:

Zuerst destillirt man die rohe Naphtha und das Ammoniak vom Gastheer in der gewöhnlichen Weise ab. Bei weiterer Destillation erhält man das sogenannte „Pechöl“, „Theeröl“ oder „Kreosotöl“, welches die Verf. „Naphthalinöl“ nennen. Demnächst wird dieses Oel durch Säuren und Alkalien gereinigt und aus dem gereinigten Oel Naphthalin, ein leichteres und ein schwereres Oel gewonnen. Eben so wird auch Theer aus Holz und thierischen Substanzen behandelt.

Die Operation wird nun folgendermaassen ausgeführt: Man destillirt den Theer in einem geeigneten Apparat mittelst Wasserdampf, der in die Masse hineingeleitet wird so lange, als die übergehende rohe Naphtha ein spec. Gew. = 0,91 bekommt. Dann schliesst man den Dampfzutritt ab und destillirt mit Feuer unter dem Apparat, wobei man Wasser und das Naphthalinöl erhält. Die Destillation wird fortgesetzt, bis das Oel ein spec. Gew. von 0,99 hat; den Rückstand in der Retorte lässt man alsdann auslaufen und erkalten.

Um aus dem rohen Naphthalinöl das Naphthalin und die Oele zu erhalten, wird dasselbe in einem Bleigefäss mit Schwefelsäure (auf je 100 Gallonen Oel 15 Gallonen Schwefelsäure von 1,83) allmählich versetzt und innig zusammengerührt. Dann lässt man die Masse sich ruhig absetzen und giesst die klare Flüssigkeit oben ab in ein anderes Gefäss, worin sie auf je 100 Gallonen mit 10 Gal-

lonen Aetzlauge von 1,35 spec. Gew. angerührt wird. Nach gehöriger Neutralisation und Absetzen giesst man die klare Flüssigkeit ab und unterwirft sie der Destillation bis das Uebergehende ungefähr ein spec. Gew. von 0,94 hat. Das Oel aus dem Destillationsgefäss wird dann in ein zweites Gefäss abgelassen und der Destillationsprocess fortgesetzt bis der Inhalt des Destillationsgefässes erschöpft ist. Das so gewonnene Oel wird zunächst mit trockenem Ammoniak behandelt, absetzen gelassen und ist nach dem Filtriren zum Gebrauch fertig. Es wird „gereinigtes schweres Naphthalinöl“ genannt.

Das erste Produkt von der Destillation des rohen Naphthalinöls wird in einem passenden Destillationsgefäss mit gebranntem Kalk (auf je 1 Gallone Oel 1 Pfd. Kalk) versetzt und bei gelinder Wärme, nachdem sie durcheinander gerührt waren, destillirt. Dabei erhält man ein leicht flüchtiges Oel, welches mittelst eines Dampfstrahls rectificirt wird. Dieses Oel ist recht brauchbar als Lösungsmittel und zu andern Zwecken. Man setzt die Destillation fort, bis das Produkt ein spec. Gew. von 0,91 erreicht hat, dann wechselt man die Vorlage und destillirt den ganzen Inhalt der Blase ab. Das letzte Destillat, wenn es bis zu 0,44° C. erhalten ist, setzt Naphthalin ab, welches abfiltrirt und abgepresst wird. Das Oel, aus welchem sich das Naphthalin abgesetzt hat, wird *leichtes Naphthalinöl* genannt, und ist, nachdem es mit Magnesia oder anderen entwässernden Substanzen behandelt ist, zum Gebrauch geeignet. Man kann auch Naphthalin erhalten, wenn das gereinigte schwere Naphthalinöl mit kaustischem Kalk in der früher beschriebenen Weise behandelt wird.

Um das ausgeschiedene Naphthalin zu reinigen, wird es aus Retorten oder andern passenden Apparaten bei gelinder Wärme sublimirt und der Dampf in Holzkammern aufgefangen, wo sich derselbe in Gestalt weisser Flocken verdichtet.

XLIII.

Methoden zur Stickstoffbestimmung.

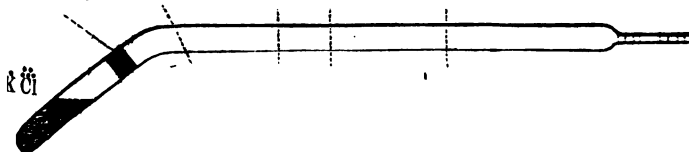
Von

Maxwell Simpson.

(Quart. Journ. of the Chem. Soc. Jan. 1854. Vol. VI, No. 4. p. 289.)

Der Vf. hat sowohl das Verfahren Liebig's zur Bestimmung der relativen Mengen Kohlensäure und Stickstoff, als auch die Methode Dumas's, den absoluten Gehalt an Stickstoff gasförmig zu bestimmen, mit einigen Modificationen verbessert. Er verbrennt nämlich in Sauerstoff, den er gebunden im Quecksilberoxyd mit der Substanz mischt und lässt durch Kupfer das überschüssige Sauerstoff absorbiren. Das Quecksilberoxyd wird, da das käufliche in der Regel Stickstoffverbindungen enthält, folgendermaassen bereitet: Sublimatlösung wird mit Kali im Ueberschuss gefällt, der Niederschlag völlig ausgewaschen, in einem Dampfbade mit reiner Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann getrocknet, ziemlich stark erhitzt und aufbewahrt. Das metallische Kupfer wird als Pulver, durch Wasserstoff reducirt, angewendet. Die Anordnung in der Verbrennungsröhre ist folgende:

Asbestpfropf. fig. Gemisch 1. Leer. Gemisch 2. Metall. Kupfer.



Die 32 Zoll lange Verbrennungsröhre ist von schwer schmelzbarem Glas. Das chloresaurer Kali ist vorher geschmolzen und gepulvert und beträgt 8—9 Grm. Zwischen ihm und dem Asbestpfropf, bleibt ein leerer Raum zur Ausdehnung des schmelzenden Salzes. Dann folgen 2 Grm. Quecksilberoxyd und hierauf ein Asbestpfropf. Das Gemisch 1 besteht aus 0,1 Grm. der zu analysirenden Substanz, 4 $\frac{1}{2}$ Grm. Quecksilberoxyd und 1 $\frac{1}{2}$ Grm. Kupferoxyd, es bildet eine dünne Lage von 6—7 Zoll Länge und ist durch einen Asbestpfropf von dem nun folgenden 2 Zoll

langen leeren Raum geschieden. Das Gemisch 2 besteht aus 3 Grm. Quecksilberoxyd, 1 Grm. Kupferoxyd und 0,07 Grm. der zu analysirenden Substanz und nimmt ungefähr 4 Zoll Länge ein; am Ende des Rohrs liegen 8—10 Grm. Kupfer auf einer Länge von ungefähr 6—7 Zoll. An das vordere 2—3 Zoll ausgezogene Ende des Rohrs wird die Gasleitungsröhre befestigt, welche, nachdem alle Luft ausgetrieben, unter das mit Quecksilber gefüllte Glasgefäss getaucht wird. Die Verbrennung wird so ausgeführt:

Zuerst erhitzt man das chlorsaure Kali, dass es einen schnellen Strom Gas giebt, dann nach kurzer Zeit das unvermischte Quecksilberoxyd, um alle Luft aus ihm zu treiben. Ist das chlorsaure Kali fast verbraucht, so wird der ganze abwärts gebogene Theil der Röhre fortdauernd in starker Rothgluth erhalten, damit nicht etwa Destillationsprodukte der organischen Substanz hier sich sammeln. Nun wird das Gemisch 2 erhitzt, aber die dabei entweichenden Gase fängt man nicht auf. Hierauf, wenn kein Gas mehr daraus entweicht, bringt man das Kupfer zur Rothgluth und den leeren Raum, und wenn das Quecksilber im Gasleitungsrohr zu steigen beginnt, erhitzt man den vordersten Theil vom Gemisch 1 und schreitet allmählich zur völligen Verbrennung desselben, indem die entweichenden Gase in einem gewöhnlichen calibrirten Glasrohr aufgefangen werden. Am Schluss der Verbrennung wird aus dem Reste des unvermischten Quecksilberoxyds noch Sauerstoff entwickelt, welcher alle Gase im Rohr austreibt. Nach beendigter Operation enthält dann nur das Gasleitungsrohr noch Gas und zwar war das aus ihm zuerst im Maasgefäss aufgefangene von derselben Constitution wie das aus der analysirten Substanz entstandene.

Das calibrirte Rohr mit den Gasen wird schliesslich in einem Quecksilbertrog transportirt und hier erst nach 6—7 Stunden die Messung und Absorption der \bar{C} mit den bekannten Vorsichtsmaassregeln vorgenommen.

Die Vortheile, die diese Methode gewährt, sind völlige Oxydation in Sauerstoff, Verhütung jeglicher Oxydationsstufe des Stickstoffs durch den Quecksilberdampf und die Möglichkeit, fast alles Gas der verbrannten Substanz

sammeln, also den Kohlenstoff und Stickstoff quantitativ bestimmen zu können.

Die Genauigkeit derselben zu prüfen hat der Vf. mit bekannten Substanzen Verbrennungen angestellt und sehr befriedigende Resultate erhalten. Er untersuchte folgende Körper:

Harnsäure und fand $C:N = 2,5:1,015$, d. Rechnung verl. $2,5:1$

Caffein " " " " $\left\{ \begin{array}{l} = 4 : 1,017 \\ = 4 : 1,014 \end{array} \right.$ " " 4 : 1

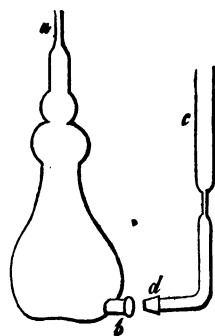
Asparagin " " " " $= 4 : 1,0007$ " " 4 : 1

Hippursäure, " " " " $= 18 : 1,036$ " " 18 : 1

Chinin " " " " $= 19 : 1,027$ ($C_{23}H_{22}N_2O_4$) " 19 : 1

Die Methode zur Bestimmung der absoluten Menge Stickstoff weicht von der Dumas's nur darin ab, dass zur Austreibung der Luft aus dem Rohr nicht zweifach kohlen-saures Natron, sondern kohlen-saures Manganoxydul ge-mengt mit etwas Quecksilberoxyd angewendet wird, letz-teres um die Bildung von \dot{C} zu verhüten, ferner, dass die Verbrennung der Substanz mit Kupfer- und Quecksilber-oxd geschieht, wobei der etwa entweichende Sauerstoff durch glühendes Kupfer fixirt wird, endlich dadurch, dass das Gas in einer besondern Flasche aufgefangen und nach der Behandlung mit Kalilauge von dieser aus erst in das Messinstrument transportirt wird. Diese Flasche ist in nebenstehender Zeichnung dargestellt.

Auf die Spitze *a* wird ein Caoutchouc-rohr aufgeschoben, in welchem sich ein $\frac{1}{2}$ Zoll langer massiver Glasstab befindet, der mittelst Seidenschnüren im Rohr luftdicht an die Wände angepresst werden kann. Jenseits dieses Glasstabs wird in den noch übrigen Raum des Caoutchoucrohrs das Entwicklungsrohr eingesteckt, welches aus einem Ther-mometerrohr mit haarfeiner Oeffnung

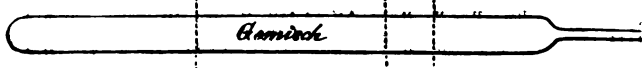


gebogen ist, so dass kein Zwischenraum zwischen Glas-flasche, Glasstab und Entwicklungsrohr ist. Die Flasche wird mit Quecksilber und Kalilösung gefüllt, nachdem man sich vorher von dem luftdichten Anschluss der Caoutchouc-

verbindung überzeugt hat, und das darin gesammelte Gas wird auf folgende Art übertragen: in den Tubulus *b* wird das Rohr *c* mit dem Kork *d* unter Quecksilber eingesteckt und *c* mit Quecksilber allmählich gefüllt, indem alle Luftblasen möglichst zu vermeiden sind. Dann lüftet man die Seidenschnüre um den massiven Glasstab und das Gas drängt sich langsam an der Caoutchoucwand durch das Entwicklungsrohr dahin, wo man es hinleitet.

Die Anordnung in der Verbrennungsröhre ist folgende:

Mn \bar{C} 12 Grm. 0,5–0,6 Grm. Subst. Cu Cu 12–15 Grm.



mit Hg 2 Grm. 27 Grm. Cu u. Hg. 2-3 Z. 7-8 Zoll lang.
à 2 : 2 1/2 Th.

Länge der Schicht 10–11 Zoll.

Die Resultate der Analysen mehrerer Substanzen, deren bekannte Zusammensetzung der Vf. als Prüfstein für die Genauigkeit seiner Methode anwendete, wollen wir hier anführen.

Narcotin. Angewandte Substanz 0,5756 Grm. Erhaltener Stickstoff in p. C. 3,45

Nach der Formel $C_{46}H_{25}NO_{14}$ berechneter " " " 3,31

Morphin. Angewandte Substanz 0,5562. Stickstoff gefunden in p. C. 4,88

Stickstoff berechnet nach $C_{34}H_{19}NO_6$ 4,91

Codein. Angewandte Subst. 0,5517. Stickstoff gef. in p. C. 4,56

Stickstoff berechnet nach $C_{36}H_{21}NO_6$ 4,67

Nicotin. Angewandte Substanz 0,3312. Stickstoff gefunden in p. C. 17,15

Stickstoff berechnet nach $C_{10}H_9N$ 17,07

" " " $C_{10}H_7N$ 17,28

Salpeter. 0,5033 Grm. wurden mit 1 1/2 Grm. trockenem zweifach schwefelsaurem Kali gemengt und darauf mit 12 Grm. eines Gemischs aus gleichen Theilen Kupfer- und Quecksilberoxyd.

Stickstoff gefunden 13,62 p. C.

" berechnet 13,83 "

Salmiak. Angewandte Subst. 0,3101. Stickstoff gef. 26,32 "

" ber. 26,21 "

XLIV.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung
der Salpetersäure.Von
Martia.*(Compt. rend. Bd. XXXVII, p. 947.)*

Bekanntlich hat Kuhlmann gezeigt, dass, wenn man in ein Gefäss, aus welchem sich Wasserstoff entwickelt, Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz bringt, die Gasentwicklung nachlässt und bisweilen sogar vollständig aufhört. Dabei bildet sich ausser schwefelsaurem Zink ein Ammoniaksalz, das durch die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak auf Kosten des freiwerdenden Wasserstoffs entsteht.

Gerhardt und Barral sind meines Wissens die einzigen, die angeführt haben, dass die Umwandlung Aequivalent für Aequivalent vor sich gehe; allein sie führen keine Versuche an, auf die sie ihre Behauptung stützen.

Ich habe es nun versucht, nachzuweisen, dass wirklich die Umwandlung eines Aequivalents Salpetersäure in ein Aequivalent Ammoniak vollständig ist; und die zahlreichen analytischen Versuche, die ich angestellt habe, lassen keinen Zweifel mehr übrig. Auch glaubte ich, hierauf eine bequeme Methode zur Bestimmung der Salpetersäure gründen zu können, deren Ausführung wenig Zeit erfordere und der die gewöhnlichen Verbrennungsmethoden und die von Pelouze angegebenen zur Controle dienen können.

Uebrigens kann man bei der Methode der organischen Analyse immer nur sehr geringe Mengen Substanz anwenden, und da letztere oft noch mit anderen Substanzen vermischt ist, werden die so erhaltenen Resultate bisweilen unsicher. Andererseits ist die Pelouze'sche Methode nicht immer anwendbar, z. B. bei der Untersuchung und Bestimmung von Regen-, Fluss-, Quell- und Meerwässern,

denn hierbei bekommt man immer einen Rückstand, der möglicher Weise stickstoffhaltige, nicht ammoniakalische organische Substanzen enthalten kann; diese sind aber schwer zu entfernen und liefern eine mehr oder weniger bedeutende Menge Stickstoff ausser dem des Nitrats, oder reduciren im Augenblicke des Contacts das übermangansaure Alkali.

In meiner Methode sind diese Uebelstände beseitigt, und man kann ziemlich bedeutende Mengen der Substanz anwenden.

Gang der Analyse: Man bringt in ein Fussglas Zink, das man unmittelbar zuvor mit der Spritzflasche abgewaschen hat, und das Salz oder die Lösung, in welcher man die Salpetersäure nachweisen oder bestimmen will, nachdem man jedoch zuvor alles Ammoniak, das zugegen sein könnte, durch Kochen mit vollkommen reinem, aus zweifach-weinsaurem Kali dargestellten kaustischen Kali ausgetrieben hat. Darauf setzt man wiederholt vollständig reine Schwefelsäure oder Salzsäure zu. Man wendet am besten vier bis fünf Mal so viel Zink an, als man Salpetersäure zu haben vermuthet, denn die berechnete Menge reicht nicht hin, da immer etwas Wasserstoff in freiem Zustande entweicht. Noch ist zu beweisen, dass der frei werdende Wasserstoff keine Wirkung auf andere stickstoffhaltige Substanzen ausübt.

Zu dem Zwecke brachte ich in das Glas, in dem die Operation vorgenommen wurde, Leim, Harnsäure, schwefelsaures Chinin und die stickstoffhaltige Substanz, die sich in den Wässern findet. Nur der Leim störte die Resultate; bei Anwesenheit desselben geht die vollständige Umwandlung nur sehr schwer vor sich, doch wird sie nicht verhindert.

Es handelt sich nun nur noch um die Bestimmung des erhaltenen Ammoniaks. Da man nur sehr wenig (nie mehr als 25 bis 30 C.-C.) Flüssigkeit hat, so gebe ich der Methode von Schloesing als der bequemsten den Vorzug.

Bevor ich weiter gehe, erwähne ich noch eine vielleicht einfachere Einrichtung, die ich dem zur Absorption bestimmten Apparat gegeben habe. Ich bediene mich eines,

einer Daniell'schen Kette ähnlichen Gefäßes, dessen Rand auf einer ziemlich dicken Glasplatte genau abgeschliffen ist. Letztere ist in der Mitte durchbohrt, und es kann somit mittelst eines mit Wachs gut durchdrängten Korkes ein Stück Reagenspapier in den Apparat gebracht werden. Mein Apparat ist demnach der umgekehrte Schloesing'sche.

Um sicher zu sein, dass die auf das Gefäß aufgesetzte Glasplatte hermetisch schließt, ist es gut, sie mit etwas Talg oder geschmolzenem Caoutchouc zu bestreichen und einen hinlänglich schweren Körper aufzulegen. Wählt man ein Gefäß mit plattem Boden, dessen Durchmesser 10 bis 12 Centimeter beträgt, so bildet die Flüssigkeit, aus welcher man das Ammoniak austreiben will, eine sehr dünne Schicht, was natürlich vortheilhaft ist. Will man die Salpetersäure in Flüssigkeiten bestimmen, die Kalk- und Magnesiasalze enthalten, in welchen also Kali voluminöse Niederschläge hervorbringt, so verlangt die Austreibung des Ammoniaks, besonders bei niederer Temperatur, viel mehr Zeit.

Gehalt der angewendeten Normalflüssigkeiten. Die titrirte schwefelsaure Flüssigkeit, deren ich mich bediente, enthielt im Cub.-Centimeter 0,005 Grm. wasserfreie Schwefelsäure. Die zur Sättigung bestimmte alkalische Flüssigkeit war eine sehr verdünnte Ammoniaklösung, so dass 39 Cub.-C. derselben, d. i. 390 Abtheilungen der Bürette, erforderlich waren, um 10 Cub.-Cent. der schwefelsauren Flüssigkeit zu sättigen. 390 Abtheilungen der alkalischen Flüssigkeit enthielten also 0,0325 Grm. Ammoniumoxyd (NH_4O), d. i. 0,0000833 Grm. in jeder Abtheilung.

XLV.

N o t i z e n.

1) *Ameisensäure in menschlichen Secreten.*

Bei seinen weitern Untersuchungen fand D. Campbell (Chem. Gaz. Febr. 1854, No. 271, p. 52), dass Ameisensäure auch im Urin und im Blut sich findet. Er prüfte das Blut Phthisischer vor, während und nach verschiedenen Behandlungen und fand stets Ameisensäure. Auch in dem Blut einer sonst gesunden Frau, die an Blutandrang nach dem Kopf litt, gab sich, wiewohl weniger, Ameisensäure zu erkennen.

Die Methode, welche er zum Nachweis der Säure anwendete, war im Allgemeinen dieselbe, wie bei seinen frühern Versuchen (s. dies. Journ. LX, 255), nur fügte er, um das Abdestilliren nicht zu langwierig zu machen, etwas Phosphorsäure oder Weinsäure zu der zu untersuchenden Flüssigkeit, von denen er vorauszusetzen glaubt, dass sie keine Bildung von Ameisensäure aus den organischen Substanzen veranlassen.

 2) *Ueber die der vegetabilischen Cellulose ähnliche thierische Substanz.*

Von Virchow.

(Compt. rend. Bd. XXXVII, p. 860.)

In einer frühern Note*) habe ich die Entdeckung einer im menschlichen Gehirn und Rückenmark sich findenden eigenthümlichen Substanz mitgetheilt, welche dieselben Reactionen wie die vegetabilische Cellulose giebt. Ich habe nun, um die Entdeckung weiter zu verfolgen, die neue Substanz in der Mehrzahl der gesunden und kranken Gewebe des menschlichen Körpers gesucht, und zwar lange

*) Dies. Journ. LXI, 59.

vergeblich, bis ich sie bei einem seltenen pathologischen Falle, bei einer nur ungenau beschriebenen Milzkrankheit, der sogenannten Wachsmilz wieder beobachtete. Bei derselben sind die Follikeln (Vesikeln, weisse Körperchen), der Milz von der Peripherie nach dem Mittelpunkt hin in eine scheinbar homogene, durchsichtige, grauliche oder gelbliche Masse verwandelt, und gleichen ungefähr gekochten Sagokörnern. Schon lange wusste ich, dass diese Körner aus mikroskopisch-kleinen, ein wenig unregelmässigen, aber vollständig homogenen Körperchen bestehen, welche man als durch Umwandlung der in den Milzfollikeln enthaltenen lymphatischen Zellen gebildet betrachten kann. Unterwirft man diese Körperchen unter dem Mikroskop der Einwirkung chemischer Reagentien, so sieht man, dass sie durch Essigsäure gebleicht werden, und fügt man zu der angesäuerten Masse ein wenig Ferrocyankalium, so erhält man in den Zwischenräumen der Körperchen einen körnigen Niederschlag. Durch heisse Salpetersäure wird die Substanz gelb und auf nachherigen Zusatz von Ammoniak bräunlich gefärbt, welche Färbung offenbar von Xanthoproteinsäure herrührt. Ich glaubte daher, dass diese Körperchen aus einer festen eiweissartigen Substanz beständen. Allein verwundert über die Aehnlichkeit dieser wachsartigen Körperchen der Milz mit den Stärkekörperchen des Gehirns, prüfte ich ihr Verhalten gegen Jod und Schwefelsäure, und erhielt deutlich die lebhaft violette Färbung der Cellulose. Auch erhielt ich die Reaction bei mehreren alten Präparaten unserer pathologischen Sammlung, welche in schwachem Weingeist aufbewahrt worden waren. Die Substanz ist so beständig, dass sie in einer 14 Tage lang in fliessendem Wasser eingeweichten Milz noch unverändert ist.

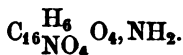
3) Ueber einige Zersetzungsprodukte der Nitrotoluylsäure.

Von Henry Noad.

(Chem. Gaz. Jan. 1854. No. 270, p. 34.)

Indem der Verf. auf seine frühere Abhandlung über die Darstellung der Nitrotoluylsäure $C_{16}H_7NO_4$ verweist und

der vergeblichen Versuche, aus dem Cymol ($C_{20}H_{14}$) eine ähnliche Säure und mit dem Anilin, Toluidin etc. homologe Basen zu gewinnen, gedenkt, beschreibt er die Darstellung und Eigenschaften des Nitrotoluylamids



Dieses Amid geht durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak in eine krystallisirbare Substanz über, welche mit dem Carbamid, Carbanilid Hoffmann's und dem Anilinharnstoff Chancel's homolog ist. Die Eigenschaften zeigen, dass sie der wirkliche Harnstoff der Toluyreihe, eine gut charakterisirte organische Basis ist, deren krystallisirte oxalsaure und salpetersaure Salze qualitativ untersucht sind.

Behandelt man den Toluy-Harnstoff, $C_2^{\overset{H_3}{C_{14}H_7}}N_2O_2$, mit siedender Kalilösung, so entsteht eine neue Säure, $C_{16}H_9NO_4$, welche drei Homologe in der Benzoylreihe hat, nämlich die Anthranil-, Benzamin- und Carbanilinsäure, $C_{14}H_7NO_4$.

Die geringe Menge der zu Gebote stehenden Substanz und die schwierige Darstellungsweise liessen nicht entscheiden, welcher jener Säuren sie entspricht, wahrscheinlich aber ist sie der Carbanilinsäure analog. Die Entscheidung dieser Frage ist interessant, denn wenn sie der Anthranilsäure entspricht, so ist mit ihr ein Weg für die Einführung einer Reihe neuer Substanzen eröffnet, nämlich der eigentlichen Homologen der Salicylreihe und ihrer Derivate.

-
- 4) *Ueber die Zusammensetzung der gelben Verbindung, welche durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Schwefelcyankalium entsteht.*

Von C. Völckel.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 125.)

Bekanntlich ist die Zusammensetzung jenes gelben Körpers noch unentschieden. Der Vf. hat, wie Parnell, früher 3 p. C. Sauerstoff darin gefunden und ihn als

$C_8N_4H_2OS_8$ bezeichnet; Gerhardt und Laurent gaben die Formel $C_6N_3HS_6$; Jamieson endlich fand 6 p. C. Sauerstoff darin. Nun hat der Verf. neue Untersuchungen gemacht. Indem er fand, dass der Sauerstoffgehalt des Körpers durch Kochen mit Wasser zunahm, dabei seine Farbe etwas veränderte und einige Zersetzungsprodukte an das Wasser abgab, glaubte er, dass durch Behandlung mit Wasser erst der Sauerstoffgehalt in die Zusammensetzung eintrete. Er löste also denselben ganz trocken in concentrirter Schwefelsäure, schied ihn durch Wasser wieder aus, wusch ihn mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, trocknete ihn an der Luft und kochte ihn mit absolutem Alkohol aus. Dann ergab die Analyse folgendes Resultat:

			Berechnet nach der	Gerh. u. L.
C	20,20	20,31	20,51	20,45
H	0,09	0,91	0,85	0,66
S		54,26	54,71	53,91
N			23,93	

Formel $C_4N_2HS_4$

Also nahe übereinstimmend mit Laurent's und Gerhardt's Zahlen der Analysen ist die Zusammensetzung jener gelben Verbindung sauerstofffrei; sie unterscheidet sich von Jamieson's Formel nur durch 1 At. H, was letztere enthält, und scheint aus 2 At. Schwefelcyanwasserstoff durch Ausscheidung von 1 Aeq. H entstanden zu sein. $2.C_2NHS_2 = C_4N_2HS_4 + H$. Ob die Verbindung als $C_2NS_2 + C_2NHS_2$ oder als ein Gemenge zu betrachten sei, bleibt dahingestellt.

Anmerk. d. Red. Sämmtlicher Verlust der Analysen, unter denen sich keine directe Stickstoffbestimmung befindet, ist als Stickstoff genommen. Wahrscheinlich hat der Verf. die Zahlen seiner frühern Analysen, oder derer Parnell's, für den Stickstoffgehalt des sogenannten Schwefelcyans hier interpolirt.

5) Pechstein aus dem Trap von Isle Royal

haben Foster und Whitney (Sillim. Amer. Journ., Vol. XVII, Jan. 1854, No. 49, p. 128) untersucht und geben für 100 Th. folgende Zusammensetzung:

Si	62,51
Al	11,47
Fe	11,05
Ca	2,67
Mg	2,11
Na, K	3,03 (aus d. Verlust)
H	7,14

Von Salzsäure wird er unvollkommen angegriffen, selbst pulverisirt. Vor dem Löthrohr schwillt er auf, wird fast weiss und schmilzt dann ohne grosse Schwierigkeit zu einem graulichen Glas.

6) *Das Wasser des grossen Salzsees (Rocky Mountains)*

enthält nach Dr. L. D. Gale (Sillim. Journ. Jan. 1854, Vol. XVII, No. 49, p. 129) bei einem spec. Gew. von 1,17 in 100 Theilen 22,422 feste Bestandtheile und diese bestehen aus:

NaCl	20,196
NaS	1,834
MgCl	0,252
CaCl	Spur

Die Wasser der warmen und heissen Quellen der Salzsee-Stadt hat Gale ebenfalls untersucht und fand:

Im Wasser der warmen Quelle, welches bei 1,0112 spec. Gew. stark nach Schwefelwasserstoff riecht, 1,082 p. C. feste Bestandtheile; die Analyse lieferte:

HS, freier,	0,037454
„ gebundener,	0,000728
Ca C } durch Kochen	0,075000
Mg C } gefällt	0,022770
CaCl	0,005700
Ca S	0,064835
NaCl	0,816600
	<u>1,023087</u>

Die heisse Quelle hat ein spec. Gew. = 1,018 und enthält 1,1454 p. C. feste Bestandtheile.

Die Zusammensetzung in 100 Th ist:

NaCl	0,8052
CaCl	0,1096
CaO	0,0180
MgCl	0,0288
CaS	0,0806
Si	0,0180

7) *Neuer Meteorstein in Tennessee.*

Nach einem Briefe des Prof. J. L. Smith an J. D. Dana (Sillim. Journ. Vol. XVII, No. 49, pag. 131) wurde vor Kurzem in Ost-Tennessee ein Meteorstein von über 60 Pfund schwer gefunden. Es ist eins der interessantesten, weil sich an ihm zum ersten Male in einer Spalte festes *Eisenchlorür* fand. Es ist auch reich an Phosphoreisen und Phosphornickel, wovon hinreichendes Material zur Untersuchung entnommen werden kann. Die näheren Mittheilungen sollen nach beendeter Analyse gemacht werden.

8) *Bereitung von chromsaurem Kali.*

Um zweifach-chromsaures Kali aus Chromeisenstein zu bereiten, glüht J. Booth das Erz in einem Flammenofen im Gemenge mit $\frac{1}{5}$ Kohle, damit sich das Eisenoxydul reducire. Die Masse wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, aus dieser Lösung Eisenvitriol gewonnen und der Rückstand wie gewöhnlich mit Pottasche und Salpeter oder mit blosser Pottasche geschmolzen.

9) *Ueber Melan - Asphalt.*

Von C. M. Wetherill.

(Sillim. Journ. Jan. 1854. Vol. XVII, No. 49, p. 130.)

Dieses Mineral ist von Andern bituminöse Kohle genannt worden und stammt aus Albert-Kohlengrube, Neu-Braunschweig.

Der Verf. giebt an, dass E. Durand aus Philadelphia für die Löslichkeit des Asphalts von Cuba folgende Resultate erhielt:

In Aether	lösliche Theile	34
„ Terpenthinöl „	„	60

Die Substanz von Hillsborough enthielt:

In Aether	löslich	4
„ Terpenthinöl „	„	36
Unlöslicher Rückstand		36

Kannelkohle giebt an Terpenthinöl Nichts ab.

Die Analyse ergab

	für Cuba-Asphalt	für Melan-Asphalt
C	82,670	86,123
H	9,141	9,871
O u. N	8,189	4,906

Der Verf. berechnet daraus die Formel $C_{68}H_{42}ON$, in dessen ist die Substanz, wie ihr Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel zeigt, augenscheinlich ein Gemenge mehrer Körper.

L i t e r a t u r.

Historisch-kritisch Overzigt van de Bepaalingen der Aequivalent-Gewigten van 24 Metalen: (Cadmium, Lood, Koper, Uranium, Bismuth, Kwik, Goud, Platinum, Iridium, Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Titanium, Tantalum, Pelopium, Itmenium, Niobium, Wolframium, Molybdänium, Vanadium, Chromium, Antimonium en Tin.) door L. Mulder, Math. Mag., Phil. Nat. Doct., Leerar aan de Technische School te Utrecht. Utrecht, D. Post. Uiterweer. 1853. 8. 336 S.

Traité de Chemie organique, par M. Charles Gerhardt. 4. Livraison. Paris, Firmin Didot. Meme Maison à Leipzig. 1853.

XLVI.

Ueber die Alkaloide in der Rinde von *Cinchona lancifolia*, Mutis.

Von
Dr. Jul. Bidtel.

(Aus dem Laboratorium des Dr. F. L. Sonnenschein.)

Bekanntlich zeigen verschiedene Chinarinden einen sehr auffallenden Unterschied in dem quantitativen Gehalt der Alkaloide und zwar nicht nur bei verschiedenen Species, sondern auch innerhalb derselben Species. Bestimmte Beziehungen zwischen dem Gehalt an dem einen und andern Alkaloid haben sich bisher noch nicht herausgestellt, aber in Bezug auf das Chinin scheint wenigstens eine gewisse Gesetzmässigkeit zwischen dem Gehalt der Rinde des Stammes und der dickern oder dünnern Zweige stattzufinden. Für solche Vergleiche durch Untersuchungen die nöthigen sichern Anhaltspunkte zu finden, ist wegen der zweifelhaften Aechtheit der Handelsrinden und mangelnden Notizen über ihre Sammlungs- und Behandlungsweisen sehr schwer. Daher schätzte sich der Verf. in besonders günstiger Lage, als er für eine solche Untersuchung durch Herrn Dr. Klotzsch aus dem Königlichen Herbarium in Berlin eine unzweifelhaft ächte *Cinchona*-Species aus der Sammlung des Prof. Dr. Ruiz erhielt.

Dieselbe war bezeichnet:

Cinchona lancifolia, Mutis
(*Cinchona angustifolia*, Ruiz)
Quina Funita ex D. Lopez
Quina narandaja ex D. Mutis
Sta Fe' de Bogota.

Durch eine Bemerkung Weddell's, dass die dünnen Chinarinden, die vorzüglich Cinchonin enthalten, von den jungen Zweigen derselben *Cinchona*arten herrühren, die später gelbe und rothe Rinden mit vorwaltendem Chinin-gehalt liefern, wurde Mitscherlich zu der Annahme

geführt, es entstehe aus dem Cinchonin durch Oxydation Chinin und durch denselben Process aus Chinagerbsäure Chinarothe. Daraus lässt sich alsdann die stufenweise Abnahme des Cinchonins in den Rinden der dicken Zweige und des Stammes und die Zunahme des Chinins erklären.

Der Verf. hat nun an den oben erwähnten authentischen Rinden mit Hinblick auf diese Ansicht die Rinden vom Stamm, von den dickern und dünnern Zweigen jede für sich untersucht, und zwar alle auf dieselbe Methode.

Die Rinde wurde mit destillirtem Wasser besprengt, zerstoßen und bei 100° C. ausgetrocknet. Sie wurde dann mit schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser ausgekocht, die Lösung filtrirt und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Der Rückstand, mit etwas Salzsäure befeuchtet, in mässiger Wärme mit Wasser behandelt, löste sich bis auf das Chinarothe. Das Filtrat davon wurde im Wasserbade zur Extractdicke eingedampft, in heissem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Platinchlorid gefällt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Der mit Alkohol ausgewaschene, bei 100° C. gewogene Platinniederschlag wurde zu einem Theil in angesäuertem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und aus dem Filtrat fällte man die beiden Basen durch Ammoniak und behandelte sie nach dem Trocknen und Wägen mit kochendem Aether, wodurch Chinin gelöst wurde und beim freiwilligen Verdunsten in seidenartigen Krystallen sich ausschied. Das rückständige Cinchonin wurde in Alkohol gelöst und ebenfalls zur Krystallisation gebracht.

Von der Rinde waren 58,458 Grm. in Arbeit genommen und lieferten 4,293 Grm. Platindoppelsalz. Von diesen gaben:

a. 1,3225 Grm. 0,5415 Chinin + Cinchonin, und diese enthielten 0,484 Chinin und 0,0575 Cinchonin.

b. 0,908 Grm. gaben 0,346 Grm. Chinin und 0,036 Grm. Cinchonin.

c. 1,143 „ „ 0,416 „ „ „ 0,052 Grm. Cinchonin.

Daraus ergibt sich in 100 Th.:

	a.	b.	c.
Chinin	2,69	2,80	2,67
Cinchonin	0,32	0,29	0,33

Von der Rinde der dickern Zweige wurden 93,43 Grm. in Arbeit genommen, welche 8,983 Grm. Platindoppelsalz lieferten mit 1,248 Grm. Chinin und 2,55 Grm. Cinchonin, also in 100 Th.:

Chinin	1,33
Cinchonin	2,73

Von der Rinde der dünneren Zweige wurden 36,5 Grm. verarbeitet und gaben 2,515 Grm. Platinsalze, worin 0,374 Grm. Chinin und 0,69 Grm. Cinchonin, also in 100 Th.:

Chinin	1,03
Cinchonin	1,89

Das Gesamtergebnis ist demnach:

Alkaloidgehalt in 100 Th. der Rinde:

	Chinin.	Cinchonin.
des Stammes	2,72	0,313
der dickeren Zweige	1,33	2,73
der dünneren „	1,03	1,89

Aus der Sammlung von Karsten hat der Verf. auch die Rinde von *Henlea rosea* untersucht und darin weder Chinin noch Cinchonin gefunden.

XLVII.

Ueber Aether, welche zwischen der Oenanthyl- und der Methyl-, Aethyl- und Amyl-Reihe stehen, und über die Zusammensetzung des Ricinusöl-Alkohols.

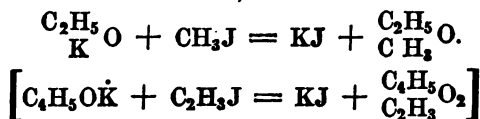
Von

A. W. Willis.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* Jan. 1854. Vol. VI, p. 307, No. 4.)

Nach Williamson kann man die Alkohole betrachten als Wasser, $\frac{H}{H}O$, in welchem 1 At. H durch ein organisches

Radikal, wie Methyl, Aethyl u. s. w. ersetzt ist, und die Aether als Wasser, in welchem beide Atome H so ersetzt sind, z. B. Weinalkohol = $\frac{C_2H_5}{H}O$,*) Weinäther = $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}O$. Ausserdem hat derselbe gezeigt, dass durch Einwirkung von Kaliumalkohol $\frac{C_2H_5}{K}O$ auf die Jodide des Methyls, Amyls u. s. w. intermediäre Aether sich bilden, die verschiedene Radikale enthalten, z. B.



Im Nachstehenden soll nun gezeigt werden, dass analoge intermediäre Aether sich bilden, welche das Radikal *Oenanthyl*, C_7H_{15} , $[C_{14}H_{15}]$ zugleich mit Methyl, Aethyl u. s. w. enthalten.

Ricinusöl-Alkohol.

Für die Darstellung jener Aetherarten ist die Zusammensetzung und Zersetzung des Ricinusöl vom grössten Interesse, denn es steht wahrscheinlich zwischen dem Capron- und Capryl-Alkohol. Bouis, welcher glaubte, es enthalte Caprylalkohol, erklärte dessen Entstehung bei der Destillation des Ricinusöl mit Kali durch folgende Gleichung:



Später wurde mitgetheilt**), dass Bouis bei weiterer Untersuchung gefunden hatte, es sei nicht Capryl-, sondern *Oenanthyl-Alkohol*, $C_7H_{16}O$ $[C_{14}H_{16}O_2]$.

*) Die in dieser Abhandlung angewendeten Atomgewichte sind die Gerhardt'schen, H = 1, O = 16, C = 12, S = 32, Cl = 35,5, J = 126, K = 39, Na = 23. Wir werden in Parenthesen [] eingeschaltet die Formeln nach den bisher üblichen Atomgewichten H = 1, O = 8, C = 6, S = 16 geben.

**) cf. Instit. 1853, p. 257.

Der bei meinen Versuchen angewendete Alkohol war durch Verseifung reinen Ricinusöls mittelst Kalilösung, Aussalzen der Seife, Schmelzen der harten Masse mit ungefähr $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts festen Kalihydrats bis zur Wahrnehmung des Geruchs vom Alkohol und endlich durch Destillation des Gemenges in Parthieen von 5 — 6 Pfund in einer Kupferretorte dargestellt. Bei jeder Destillation wurde ungefähr $\frac{1}{2}$ Pinte eines trüben, nach dem Alkohol riechenden Wassers und dann 9 — 10 Unzen des rohen Alkohols erhalten; dabei wurde sorgfältig die Bildung aller empyreumatischen Zersetzungsprodukte des fettsauren Kalis vermieden.

Das rohe ölige Produkt wurde dann einer fractionirten Destillation wiederholt unterworfen und die Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkt von einander getrennt. Am Schluss blieb in der Retorte eine geringe Menge eines gelben, ölähnlichen Liquidums, welches nicht unzersetzt zu verflüchtigen war, vollkommen neutral reagirte und beim Erkalten fest wurde.

So war des Alkohols grösserer Theil auf den constanten Siedepunkt von 178° C. gebracht und zwar aus drei verschiedenen Bereitungen. Er stellte eine farblose ölige, mit heller Flamme brennende Flüssigkeit dar von eigenthümlichem Geruch, 0,792 spec. Gew. bei $+16,5^{\circ}$ C., Siedepunkt 178° , unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Er bestand im Mittel mehrer Analysen in 100 Th. aus:

	Berechnet.	
C	72,787	72,41
H	13,669	13,79
O	13,544	13,80

Diese Zahlen scheinen demnach es zu bestätigen, dass der Ricinusölalkohol Oenanthyl-, nicht Capryl-Alkohol sei. Damit stimmt auch sein berechneter Siedepunkt, welcher (für je C_2H_2 $19,5^{\circ}$ C. nehmend) $175,9^{\circ}$ sein würde, während der des Caprylalkohols $195,4^{\circ}$ (der des Weinalkohols $78,4^{\circ}$) sein würde. Auch die von Railton bestimmte Dampfdichte stimmt nahe zu mit der Formel des Oenanthylalkohols. Ich schritt daher ohne Weiteres zur Darstellung der Aether.

Dass sie erhalten wurden, ist an sich hinlänglicher Beweis, dass die zu ihrer Bildung angewendete Substanz der 14-Kohlenstoff-Alkohol war. Seit diese Versuche beendet waren, hat Moschnin (s. dies. Journ. LX, p. 207) abweichende Resultate erhalten, die zu beweisen scheinen, dass der Ricinöl-Alkohol wirklich Capryl-Alkohol sei. Ich bedaure, dass ich bisher noch nicht das Glück hatte, die erwünschte Bestätigung der obigen Resultate zu finden. Die Verbrennungen einiger Proben der Flüssigkeit von verschiedenen Siedepunkten, auf dieselbe Art wie oben bereitet, gaben als Zusammensetzung bei einem Siedepunkt von 173—174° C.:

C	71,83
H	12,37
D	15,83

Bei einem Siedepunkt von 175—175,5° C.:

	Berechnet nach $C_7H_{16}O$ [$C_{14}H_{16}O_2$]	
C	72,16	72,41
H	13,42	13,79
O	14,42	13,80

Demnach scheint zu vermuthen, dass der Siedepunkt der reinen Substanz zwischen 175° und 178° liegen mag.

Die meisten Analysen sind sogleich nach der Destillation der Flüssigkeiten ausgeführt, aber auch beim Stehen fand sich eine solche Umänderung, wie Moschnin angiebt. Die Verbrennungen wurden alle mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Ein Versuch wurde gemacht, das reine Barytsalz der entsprechenden Säure darzustellen, indem der Alkohol mit äquivalenten Mengen zweifach-chromsauren Kalis und Schwefelsäure behandelt, beinahe bis zur Trockne abgedampft, mit Baryhydrat neutralisirt und wieder destillirt wurde, um den Alkohol zu entfernen. Nachdem der Ueberschuss von Baryt durch Kohlensäure entfernt war, krystallisirten perlmutterglänzende Schuppen, die zwischen Fliesspapier ausgepresst und im luftleeren Raum getrocknet wurden. So wurden noch drei Mal nach einander Krystalle erhalten.

Die Atomgewichtsbestimmungen der 1sten, 2ten und 4ten Krystallisation zeigten, dass die in Säure übergeführten Parthieen zu viel Sauerstoff aufgenommen und sich zum Theil in Säuren der niedrigeren Reihen, als der gesuchten, umgewandelt hatten. Die Barytsalze gaben folgenden Barytgehalt in 100 Th.:

1stes Salz.	2tes Salz.	4tes Salz.
39,57	41,03	42,95

Oenanthylsaurer Baryt enthält 38,76 p. C., capronsaurer 41,71 p. C. Baryt. Es scheint ungewiss, wie weit diese Oxydationsmethode zur Darstellung reiner Säuren geeignet ist, obgleich sie die Oxydation grosser Mengen Alkohols sehr leicht bewerkstelligt.

Die Dampfdichte des Alkohols wurde ebenfalls bestimmt, fiel aber einstimmig höher aus, als die Rechnung verlangt, nämlich zu 4,57. Dies Resultat führt zu demselben Schluss wie die Verbrennungen, die einen kleinen Ueberschuss an Kohlenstoff und Mangel an Wasserstoff lieferten, nämlich dass der Alkohol mit einer höher oxydirten Substanz verunreinigt war, die sich wahrscheinlich durch Zersetzung des fettsauren Kalis gebildet hatte und dies wird bestätigt dadurch, dass bei Darstellung eines der Aether ein Körper von höherem, schwankenderem Siedepunkt, also von höherem Kohlenstoffgehalt, ausgeschieden wurde.

Auch wurde ein Versuch zur Darstellung des Oenanthyljodids mittelst Phosphor und Jod gemacht. Die schwarze Flüssigkeit, die dabei entstand, war leichter als Wasser und begann, über Kalk und Quecksilber destillirt, bei 126° C. zu sieden, der grösste Theil ging aber erst bei 191—192° C. über. Das heisse farblose Destillat wurde beim Abkühlen schwarz und wieder über Chlorcalcium destillirt ging es meist bei 191—192° über.

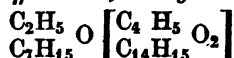
Eine andere ähnlich bereitete Portion wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen, dann mit Kalilösung gekocht und über Chlorcalcium destillirt. Das durch ein Stückchen Phosphor entfärbte Destillat, mit Kali gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, kochte bei ungefähr 196° C.

Setzt man den Siedepunkt des Jodäthyls = 73° C. und den des Jodamyls = 146° C., so muss der berechnete Siedepunkt des Jodönanthyls = $194,5^{\circ}$ sein.

Obgleich bisher noch kein Unterschied zwischen Sorten des Ricinusöl von verschiedenen Quellen bekannt ist, so scheint es doch wahrscheinlich, dass entweder ein solcher wirklich existirt und dass daher die daraus erhaltenen Produkte durch entsprechende Verschiedenheit charakterisirt sind, oder dass in Einklang mit der Behandlungsweise, namentlich in Bezug auf die bei der Verseifung und Destillation angewendeten Mengen des Alkali, manchmal der eine, manchmal der andere Alkohol, oder möglicher Weise ein Gemenge der beiden entsteht, zugleich mit Nebenprodukten verschiedener Zusammensetzung. Ich will nur noch bemerken, dass Bouis und Moschnin ein von dem oben angegebenen etwas verschiedenes Verfahren beobachten, indem sie das Oel direct mit Kali ohne vorläufige Verseifung erhitzen.

Daher kommt es auch wahrscheinlich, dass Bouis bei seiner ersten Untersuchung zur Formel für den höhern und bei seiner zweiten zur Formel für den niedrigern Alkohol gelangte, und dass eine gleiche Verschiedenheit in den Resultaten anderer Beobachter zu bemerken ist.

Neun-Kohlenstoff-Aether, Aethyl-Oenanthyl-Aether



Zuerst versuchte ich diesen Aether durch Einwirkung von Natrium-Oenanthylalkohol, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} \left[\begin{array}{c} \text{C}_4 \text{ H}_5 \text{ O}_2 \\ \text{Na} \end{array} \right] \left[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ONa} \right]$ auf Jodäthyl, so lange noch Wirkung erfolgte, darzustellen; aber es zeigte sich bei neuen Zusätzen von Natrium, dass die Zersetzung unbegrenzt war und der Alkohol oder Aether immer mehr Sauerstoff verlor, wie folgende Zahlen beweisen:

	1.		2.	3.	Die Theorie für
	a.	b.			$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ verlangt:
C	74,74	74,37	76,81	76,65	75,00
H	13,66	13,34	14,70	16,42	13,88
O	11,89	12,28	8,48	6,92	12,11

1. hatte 175—176° C. Siedepunkt und war wie oben angeführt erhalten;
2. war die vorige Flüssigkeit, lange Zeit mit Kalium behandelt;
3. eine ähnliche Portion nach noch längerer Einwirkung.

Ich hielt es für möglich, dass durch sehr lange Einwirkung der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} [$C_{14}H_{14}$] oder der intermediäre C_9H_{18} [$C_{18}H_{18}$] sich bilden könnte; aber nach einigen Stunden wurde die Einwirkung träge und würde wahrscheinlich ganz aufgehört haben, ehe der gewünschte Erfolg nahezu eingetreten.

Nun wiederholte ich den Versuch mit äquivalenten Mengen Oenanthylalkohol, Natrium und Jodäthyl. Letzteres war auf die gewöhnliche Art mittelst Jod und Phosphor bereitet und hatte 73° C. Siedepunkt. Erst wurde die Hälfte des Alkohols mit der Hälfte Natrium behandelt und dann mit der Hälfte Jodäthyl schwach erwärmt. Viel Jodnatrium setzte sich ab und der Geruch des Jodids verschwand. Hierauf wurde mehr Natrium und Jodid zugefügt in kleinen Portionen und so fortgeföhren, bis die Einwirkung vollendet war. Dann wurde die Flüssigkeit ohne Anwendung von Kalium abdestillirt und das Destillat der fractionirten Destillation unterworfen. Es begann bei 137 bis 138° C. zu sieden, bei 177° ging das Meiste über, höher nur noch wenig.

Die so erhaltene Flüssigkeit war farblos, beweglich, roch wie alle Oenanthylverbindungen, jedoch anders wie der Alkohol, brannte mit heller leuchtender Flamme, war unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, hatte 0,791 spec. Gew. bei 16° und 177° C. Kochpunkt. Die Analyse ergab als Zusammensetzung:

Berechnet nach der Formel $C_9H_{20}O$

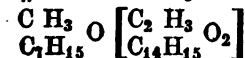
C	75,16	75,00
H	14,44	13,88
O	10,38	11,11

Diese Substanz war also wirklich die gesuchte, der Aethyl-Oenanthyl-Aether.

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach Raiton's Methode in mit Wasserstoff gefüllten Kugeln vorgenommen und ergab Folgendes:

Gewicht der mit trockner Luft gefüllten Kugel, Barometerstand 29,72 Zoll	76,5009 Grm.
Bei 242° C. u. 29,73 Barom. zugeschmolzen.	
Kugel mit dem Dampf bei 20° C. und 29,73 Zoll Barom.	77,2740
Capacität der Kugel	22,1 Cub.-Z.
Rückständiger Wasserstoff bei 21° C. und 29,73 Barom.	0,2 "
Spec. Gew. =	5,095
Berechnetes spec. Gew. =	4,998

Acht-Kohlenstoff-Aether, Methyl-Oenanthyl-Aether



Dieser Aether wurde ganz analog wie der vorige bereitet. Das Jodmethyl hatte 43° C. Siedepunkt. Nach jedem Zusatz des Jodids wurde die Flüssigkeit im Oelbade vom Jodnatrium abdestillirt und das Ganze der fractionirten Destillation unterworfen.

Ein geringer Theil ging unter 154° C. über und noch nach Jodmethyl, zwischen 161,5 und 162,5° ging das Meiste über, dann stieg der Siedepunkt bis 164—166°. Der bei 161,5—162,5° überdestillirte Theil ging fast ganz bei erneuter Destillation zwischen 161 und 162° über, nur wenig zwischen 162—163°.

Die ganze Menge des bei 161—162° Siedenden wurde mit einem kleinen Stück Natrium destillirt, es erfolgte schwache Einwirkung bei gelinder Wärme und darauf ging die Flüssigkeit fast ganz bei 160,5—161° über.

Sie ist farblos, beweglich, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von starkem Geruch, 160,5—161° Siedepunkt und 0,830 spec. Gew. bei 16,5° C. Die Analyse, die sich ungewöhnlich schwer ausführen liess ohne auffällige Ursache, gab folgende Resultate:

Die Formel $C_8H_{18}O$ verlangt:

C	73,280	73,213	73,251	73,846
H	14,243	13,930	14,422	13,846
O	12,477	12,857	12,327	12,308

Ein Antheil der bei $162-164^\circ$ überdestillirten Flüssigkeit gab:

C	74,72
H	13,68
O	11,48

Darnach scheint es, als ob die bei $160,5-161^\circ$ C. zwar die gesuchte Verbindung sei, aber noch nicht ganz rein, wahrscheinlich mit der zuletzt erwähnten ein wenig unreinigt.

Die Dampfdichte der bei $217,5$ und 223° C. zugeschmolzenen Kugeln gab für die bei $160,5-161^\circ$ C. siedende Flüssigkeit $4,23$ und $4,18$ spec. Gewicht, die Rechnung verlangt $4,48$.

Zwölf-Kohlenstoff-Aether, Amyl-Oenanthyl-Aether



Um diesen Aether darzustellen, wurden äquivalente Mengen von Oenanthyl-Alkohol, Jodamyl von 146° C. Siedepunkt und Natrium genommen, sonst dieselben Maassregeln angewendet wie bei den vorigen.

Es schied sich viel Jodnatrium aus, aber die umdestillirte Flüssigkeit lieferte nicht viel von bestimmtem Siedepunkt, am meisten constant schien 210° C.

Als grössere Mengen der fractionirten Destillation unterworfen wurden, begann der Kochpunkt bei 152° , hob sich auf 177° und zwischen $177-180^\circ$ ging ein gutes Theil, anscheinend unzersetzter Alkohol, über. Dann stieg der Siedepunkt auf $219-220^\circ$ und blieb einige Zeit stationär, die letzten Mengen gingen bei 230° über.

Das bei $220-221^\circ$ C. Siedende war farblos, beweglich, von starkem Geruch und brennendem Geschmack, löslich in Aether und Alkohol, nicht in Wasser, brannte mit heller Flamme, war ohne Rückstand flüchtig und von $0,608$ spec.

Gew. bei 20° C. Der berechnete Siedepunkt dieses Aethers (den des $C_3H_8O = 161^{\circ}$ und des $C_9H_{20}O = 177^{\circ}$ genommen) würde 225° sein.

Die Verbrennung gab in 100 Th.:

		Die Rechnung verlangt:
C	76,99	77,42
H	13,78	13,97
O	9,23	8,61

Die Dampfdichte ergab sich zu 6,57, die Rechnung erfordert 6,47.

Dieser Aether bildet sich nicht, wenn man Amyl- und Oenanthyl-Alkohol mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass Oenanthylschwefelsäure entstehen kann; bei geringer Wärme schwärzt sich die Masse und zersetzt sich.

XLVIII.

Ueber die wasserfreien Säuren.

Von

Charles Gerhardt*).

(*Ann. de Chim. et de Phys. Mars* 1853, p. 285.)

Eine der verbreitetsten Hypothesen, die sogar von Vielen als absolute Wahrheit betrachtet wird, ist die Annahme von der Existenz wasserfreier Säuren in allen sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Salzen. Selbst wenn man nicht im Stande ist, eine solche wasserfreie Säure durch wasserabsorbirende Körper aus den sogenannten wasserhaltigen Säuren im isolirten Zustande darzustellen, wie dies z. B. bei der Essigsäure, Benzoësäure

*) Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes wird es gerechtfertigt erscheinen, dass wir den früheren vorläufigen Mittheilungen nun auch die ausführliche Abhandlung des Herrn Gerhardt, welche eine Menge neuer Thatsachen enthält, in vollständiger Uebertragung folgen lassen.

D. Red.

u. s. w. der Fall ist, hält man sich doch für nicht weniger berechtigt, die Existenz einer wasserfreien Säure in den entsprechenden Salzen anzunehmen. Man stützt sich dabei auf die leichte Entstehung einer kleinen Anzahl wasserfreier Säuren, welche den kamphersauren, bernsteinsauren, weinsauren etc. Salzen entsprechen, und welche man einfach durch Einwirkung der Wärme auf die wasserhaltigen Säuren gewinnen kann. Dieselben stimmen hinsichtlich der Mehrzahl ihrer Eigenschaften mit den anorganischen wasserfreien Säuren überein. Ein Blick auf die Liste der organischen wasserfreien Säuren, die man durch Entwässerung erhalten kann, zeigt, dass sie alle den als zweibasisch betrachteten wasserhaltigen Säuren entsprechen.

Es sind folgende:

Wasserfreie Bernsteinsäure	$C_4H_4O_2$
„ Maleinsäure	$C_4H_2O_3$
„ Weinsäure	$C_4H_4O_5$
„ Pyroweinsäure	$C_5H_6O_3$
„ Citraconsäure	$C_5H_4O_3$
„ Milchsäure	$C_6H_{10}O_5$
„ Phtalinsäure	$C_8H_4O_3$
„ Camphersäure	$C_{10}H_{14}O_2$

Von den sogenannten einbasischen Säuren hat man bis jetzt noch keine einzige wasserfrei erhalten.

Nimmt man nach der dualistischen Theorie an, dass alle sogenannten wasserhaltigen Säuren das Wasser fertig gebildet enthalten, so ist es schwer einzusehen, warum den einbasischen Säuren nicht eben so wie den zweibasischen das Wasser entzogen werden kann. Man begreift nicht, warum Bernsteinsäure und Weinsäure leicht wasserfrei erhalten werden können, während Benzoëssäure und Essigsäure dem Einflusse entwässernder Agentien widerstehen.

Auch in anderen Eigenschaften unterscheiden sich beide Classen von Säuren wesentlich von einander. So bilden z. B. die Säuren, welche wasserfrei erhalten werden können, Aethersäuren und Amidsäuren; die anderen nicht.

Der von Laurent und mir aufgestellten Theorie zufolge ist die Unmöglichkeit, einbasische Säuren durch

einfache Entwässerung zu erhalten, die nothwendige Folge der Constitution dieser Säuren; dieselben enthalten unserer Ansicht nach gar nicht ein Atom Wasser, wie die dualistische Theorie annimmt. Wir unterscheiden die einbasischen Säuren gerade dadurch von den zweibasischen, dass nur die letzteren in ihrem Molekül den zur Ausscheidung eines Atoms Wassers nöthigen basischen Wasserstoff besitzen. Diese Verschiedenheit der Constitution tritt durch die Bezeichnungsweise ganz evident hervor, wenn man alle Säuren als Wasserstoffsäuren betrachtet, welche in ihrem Molekül 1, 2 oder 3 Atome durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, je nachdem sie ein-, zwei- oder dreibasische Säuren sind. Hiernach ist selbst das Wasser, H_2O , eine zweibasische Säure, analog dem Schwefelwasserstoff, H_2S , denn man kann im Wasser wie im Schwefelwasserstoff ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzen, und erhält somit ein Metalloxydhydrat, MHO , oder ein Metalloxyd, M_2O . Wenn also H_2O die Zusammensetzung eines Moleküls Wasser repräsentirt, so muss dem Molekül einer einbasischen Säure, z. B. der Benzoësäure, eine Formel zukommen, welche nur ein Atom basischen, d. h. durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthält, während die Formel des Moleküls einer zweibasischen Säure, z. B. der Bernsteinsäure, zwei Atome basischen Wasserstoffs enthalten muss, d. h. so viel, als ein Molekül Wasser enthält.

Benzoësäure	$C_7H_5O_2(H)$
Neutrales benzoësaures Salz	$C_7H_5O_2(M)$
Bernsteinsäure	$C_4H_4O_4(H_2)$
Neutrales bernsteins. Salz	$C_4H_4O_4(M_2)$

Man sieht aus diesen Formeln, dass ein Molekül Benzoësäure nicht wie ein Molekül Bernsteinsäure durch einfache Entwässerung die zu einem Molekül Wasser erforderlichen zwei Atome basischen Wasserstoffs abgeben kann. Die dualistische Theorie giebt von diesen Eigenschaften der einbasischen Säuren keine Rechenschaft, denn sie nimmt in den einbasischen wie in den zweibasischen Säuren das Wasser fertig gebildet an.

Benzoësäure $C_{14}H_5O_3$, HO oder $C_{14}H_{10}O_3$, H_2O

Bernsteinsäure $C_8H_4O_6$, $2HO$ oder $C_8H_8O_6$, $2H_2O$

Wenn es aber der Constitution der einbasischen Säuren widerspricht, dass ein Molekül einer solchen durch Entwässerung wasserfreie Säure giebt, so ist damit noch keineswegs die Existenz von Körpern ausgeschlossen, welche die Elemente von zwei Molekülen einer wasserfreien Säure minus ein Molekül Wasser enthalten; oder mit andern Worten, die Theorie widerspricht nicht der Existenz wasserfreier Säuren, deren Formel die doppelte der einbaschen Säuren wäre und die man auf andere Weise als durch entwässernde Agentien erhalten könnte.

Seit Deville's Entdeckung der wasserfreien Salpetersäure konnte man an der Möglichkeit, die einbasischen Säuren durch geeignete Prozesse wasserfrei darzustellen, nicht mehr zweifeln. Deville und die übrigen Vertreter der dualistischen Theorie verdoppeln nun zwar die Formel der wasserfreien Salpetersäure nicht, sondern schreiben sie einfach NO_5 oder N_2O_5 und die neutralen Salze NO_5MO oder N_2O_5MO ; aber meiner Ansicht nach ist die Formel eines Moleküls wasserfreier Salpetersäure N_2O_5 und die des Moleküls der neutralen salpetersauren Salze NMO_3 . Ich hoffe, die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche werden die schlagendsten Beweise zu Gunsten der letzteren Betrachtungsweise geben. Von denselben ausgehend, ist es mir gelungen, eine allgemeine Methode aufzufinden, welche leicht die wasserfreien Säuren liefert, die den einbasischen Säuren, welche der Essigsäure, Benzoësäure, Cuminsäure etc. ähnlich sind, entsprechen. Durch folgende Betrachtungen bin ich zu dieser Methode geführt worden:

Auf welche Weise man auch die Constitution des Alkohols und Aethers betrachten mag, so besteht doch immer zwischen dem Molekül des Alkohols und dem des Aethers dieselbe Beziehung wie zwischen dem Molekül einer einbasischen Säure und dem der entsprechenden wasserfreien. Die dualistische Theorie drückt dies Verhältniss auf folgende Weise aus:

Alkohol \rightleftharpoons Aethyloxyhydrat \rightleftharpoons $C_4H_{10}O$, H_2O

Aether = Aethyloxyd = $C_4H_{10}O$.

Ich habe zuerst 1842 an diesen Formeln Anstoss genommen und behauptet, dass entweder die Formel des Aethers verdoppelt und die des Alkohols beibehalten, oder die des Alkohols durch 2 dividirt und die des Aethers beibehalten werden muss*); allein mir fehlte der Beweis auf experimentellem Wege, welchen bekanntlich Williamson und Chancel erst in der letzten Zeit gegeben haben.

Da nun durch die Versuche der genannten Chemiker festgestellt war, dass ein Molekül Aether wirklich C_4 , dagegen Alkohol C_2 enthält, so musste, wenn zwischen den einbasischen und den entsprechenden wasserfreien Säuren dieselben Beziehungen stattfinden sollen, die letzteren aus ersteren durch ähnliche doppelte Zersetzungen zu erhalten sein, wie Aether aus Alkohol.

Ich habe den Versuch angestellt, und meine Vermuthung wurde bestätigt. Durch doppelte Zersetzung mittelst der den einbasischen Säuren entsprechenden Chlorüre und ihren Kali- und Natronsalzen habe ich die wasserfreien Säuren dargestellt. Und eben so wie man zusammengesetzte Aether, z. B. den Methyläthyläther, aus dem Kalisalze eines Alkohols und dem Chlorür eines andern bildet, eben so stelle ich zusammengesetzte wasserfreie Säuren dar, indem ich die Chlorüre und die den Säuren entsprechenden Alkoholsalze auf einander wirken lasse.

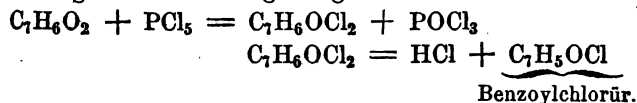
Bereitung der den einbasischen Säuren entsprechenden Chlorüre. Cahours**) hat eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung der Chlorüre mehrerer organischer Säuren angegeben. Er behandelt nämlich die letzteren mit Phosphorchlorid und trennt die gebildeten Chlorüre durch Destillation von dem zu gleicher Zeit entstehenden Phosphoroxychlorür. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar, wenn das fragliche Chlorür einen viel höher liegenden Siedepunkt hat, als das Phosphoroxychlorür; mit grossem Vortheil bedient man sich ihrer zur Bereitung des Chlor-

*) *Revue scientifique tom. X, p. 160.*

**) *Ann. de Chim. et de Phys. 3e série tom. XXIII, p. 337. Dieses Journ. XLV, p. 130.*

benzoyls, Chlorcinnamyls u. s. w., deren Siedepunkte bei 200° und darüber liegen, also hoch genug um das Produkt von dem Phosphoroxychlorür befreien zu können, welches schon bei 110° siedet; allein die flüchtigeren Chlorüre können auf diesem Wege unmöglich rein erhalten werden.

Uebrigens ist die Wirkung des Phosphorchlorids auf die organischen Säuren nicht bloß eine einzige doppelte Zersetzung: sie besteht aus zwei successiven Processen, was die gleichzeitig eintretende Entwicklung von Salzsäuregas beweist. Der Vorgang bei Anwendung von Benzoësäure ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:

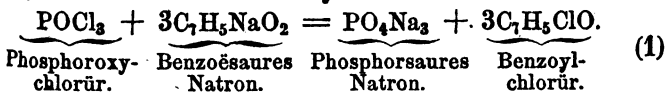


Es scheint sich also eine salzsaure Verbindung des Chlorürs zu bilden, die sich fast sogleich in Salzsäure und Chlorür zersetzt.

Eine Reihe von Betrachtungen, die ich anderwärts auseinandersetzen will, führten mich zu dem Gedanken, dass das Phosphoroxychlorür und nicht das Phosphorchlorid zur Phosphorsäure in demselben Verhältnisse stehe wie das Benzoylchlorür zur Benzoësäure, und dass folglich das Phosphoroxychlorür das wahre *Phosphorylchlorür* sei, und mit den Salzen der organischen Säuren unter Bildung der entsprechenden Chlorüre eine doppelte Zersetzung bewirken müsse. Der Versuch bestätigte dies:

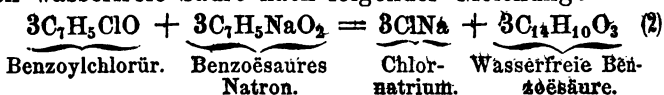
Das Phosphoroxychlorür wirkt auf eine grosse Anzahl von Salzen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch ein, und bildet phosphorsaures Salz und ein flüchtiges Chlorür.

Man erhält so aus benzoësaurem Natron Benzoylchlorür, aus cuminsaurem Cumylchlorür.



Mittelst des Phosphoroxychlorürs lassen sich sowohl die Chlorüre als auch die wasserfreien einbasischen Säuren mit grossem Vortheil darstellen. Jenachdem man es im Ueberschuss oder in geringer Menge auf ein organisches

Salz wirken lässt, erhält man das Chlorür oder die entsprechende wasserfreie Säure. Wendet man es in geringem Ueberschusse an (3 Atom Salz auf 1 Atom Oxychlorür), so tritt die doppelte Zersetzung ein, die durch die Gleichung (1) ausgedrückt ist. Wendet man dagegen einen Ueberschuss des Salzes an (6 Atome Salz auf 1 Atom Oxychlorür), so reagirt das durch die doppelte Zersetzung gebildete Chlorür auf einen neuen Theil des Salzes, und es bildet sich wasserfreie Säure nach folgender Gleichung:



Das Phosphoroxychlorür scheint mir dazu bestimmt zu sein, in Zukunft eins der wichtigsten Reagentien zu werden; ich kenne kein anderes, dessen Wirkung so rein, lebhaft und schnell wäre; und wenn man bedenkt, dass die organischen Chlorüre, die es durch doppelte Zersetzung giebt, auf die Alkohole und Alkalien so energisch einwirken und Aether und Amide bilden, so begreift man, eine wie vielfache Anwendung ihm in Zukunft zu Theil werden wird. Ich habe mir mit Hülfe des Phosphoroxychlorürs mehrere flüchtige Chlorüre dargestellt, die man nach der Cahours'schen Methode nicht erhalten kann, z. B. das Essigsäurechlorür und Buttersäurechlorür; und ohne Zweifel wird man noch viele andere auf diese Weise gewinnen. Einige Versuche, die ich in dieser Hinsicht mit Chancel*) angestellt habe, haben mir die Chlorüre der Sulfobenzidsäure oder Phenylschwefligen Säure, Aethylschwefelsäure u. s. w. geliefert.

Das Phosphorchlorür PCl_3 bewirkt ebenfalls die doppelte Zersetzung mit den Alkalisalzen der Benzoësäure, Essigsäure, Cuminsäure etc. Die Reaction ist wie beim Oxychlorür sehr energisch, und giebt organische Chlorüre und einen Rückstand von phosphorigsaurem Salz; allein abgesehen davon, dass sich das Phosphorchlorür bisweilen mit manchen so gebildeten organischen Chlorüren verbindet, hat

*) *Compt. rend. Tom. XXXV, p. 690.*

es die Unannehmlichkeit, einen Rückstand zu geben, der durch Wärme leicht verändert wird, so dass die destillirten Flüssigkeiten in der Regel kleine Mengen phosphorhaltiger Substanzen enthalten. Ich ziehe daher, sobald die Operation höhere Temperatur erfordert, die Anwendung des Oxychlorürs immer vor.

Unglücklicher Weise ist es nicht leicht sich nach der Wurtz'schen Methode durch directe Einwirkung des Wasserdampfes auf das Chlorid grosse Mengen Oxychlorür darzustellen. Ich habe vergeblich versucht, statt des Wassers Salze mit Krystallwasser anzuwenden, z. B. Alaun, phosphorsaures Natron etc. Die Reaction dieser Salze auf das Phosphorchlorid ist ebenso energisch, wie die des Wassers, so dass man, selbst wenn man mit genau nach Aequivalenten abgewogenen Mengen operirt, immer viel Material verliert, welches als phosphorige Säure entweicht. Endlich habe ich eine Darstellungsweise gefunden, welche sowohl ihrer Einfachheit wegen, als auch wegen der Reaction, die ihr zu Grunde liegt, die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient; sie besteht darin, dass man Phosphorchlorid mit der halben Gewichtsmenge *vollkommen getrockneter* Oxalsäure destillirt.



Man erhält so nur Phosphoroxychlorür während die übrigen Elemente als Salzsäure, Kohlenoxyd und Kohlenensäure in Gasform entweichen; und es bleibt kein Rückstand von Phosphorsäure, wenn der Oxalsäure zuvor alles Krystallwasser entzogen war; diese letztere Bedingung ist jedoch nothwendig zu beachten. Man kann nun zwar statt der Oxalsäure jede andere *zweibasische Säure* anwenden, z. B. Weinsäure oder Bernsteinsäure, allein man behält in diesem Falle einen Rückstand von wasserfreier Weinsäure oder Bernsteinsäure.

Gleich vortheilhaft ist es, das Phosphoroxychlorür aufzufangen, welches man bei der Bereitung des Benzoylchlorürs und analoger Chlorüre (aus den entsprechenden Säuren und Phosphorchlorid) nach der Cahours'schen Methode in grosser Menge erhält. Man braucht nur alles Phosphoroxychlorür, das man bei den verschiedenen Be-

reitungen erhält, zusammen zu thun und es einer nochmaligen Rectification zu unterwerfen, bei welcher man nur den zwischen 110 und 115° übergehenden Theil sammelt. Zur Darstellung des Essigsäurechlorürs kann man sich sogar des Oxychlorürs bedienen, das noch mit Benzoylchlorür gemengt ist, das erst bei höherer Temperatur siedet.

Die einzige aber allerdings bedeutende Unannehmlichkeit, mit welcher die Operation mit allen diesen Chlorüren, verbunden ist, besteht in der schädlichen Einwirkung der Dämpfe der letzteren auf die Respirationswerkzeuge. Es ist schwer sich in allen Fällen gegen das Einathmen derselben hinreichend zu schützen, und man setzt sich ihnen nicht aus, ohne dass es die Lunge empfindet. In der Regel treten die schädlichen Wirkungen erst ein oder zwei Tage, nachdem man sich mit diesen Körpern beschäftigt hat, ein; sie bestehen gewöhnlich in hartnäckiger Bronchitis, der bisweilen mit Blutspucken verbunden ist. Ich habe daher auch aus Gesundheitsrücksichten diese Untersuchungen abbrechen müssen, und konnte mich in dieser ersten Arbeit nur mit den wichtigsten Gliedern dieser neuen Reihe von Körpern beschäftigen; doch behalte ich mir vor, die Untersuchung später weiter auszuführen.

Essigsäurechlorür.

Man bereitet das Essigsäurechlorür leicht, wenn man in eine tubulirte Retorte geschmolzenes essigsaures Kali bringt und Phosphorchlorür zusetzt. Die Reaction ist sehr lebhaft, und das Gemisch erhitzt sich genug, so dass man nicht nöthig hat, äussere Wärme anzuwenden. Man thut wohl die Vorlage, in der man das Destillationsprodukt auffängt, abzukühlen. Auch darf man das Phosphoroxychlorür nur tropfenweise mit Hülfe einer in dem Tubulus der Retorte eingefügten ausgezogenen Trichterröhre zusetzen. Eine oder zwei Rectificationen über neuem durch einige Kohlen erwärmten, essigsauren Kali genügen, um das Produkt von anhängendem Phosphoroxychlorür zu befreien; endlich destillirt man noch einmal mit einem Thermometer, und fängt nur die bei 55° übergehende Flüssig-

keit auf. Man darf die Rectificationen über essigsäurem Kali nicht unnöthiger Weise wiederholen, weil man jedes Mal einen Theil, der in wasserfreie Essigsäure übergeht, verliert. Man überzeugt sich leicht von der Abwesenheit des Phosphoroxchlorürs in dem Essigsäurechlorür, indem man letzteres in Wasser löst, mit Ammoniak sättigt, und schwefelsaure Magnesia hinzusetzt; ist das Essigsäurechlorür rein, so wird die Lösung nicht getrübt.

Wendet man Phosphorchlorür zur Darstellung des Essigsäurechlorürs an, so setzt sich aus dem Destillationsprodukt nach einigen Tagen eine gelblichweisse, äusserst zerfliessliche, krystallinische Masse ab, die sich wie das Phosphorchlorür in Wasser mit Geräusch löst. Dieselbe ist nicht flüchtig ohne Zersetzung, verkohlt in der Hitze und verbreitet Phosphorgeruch. Sie scheint eine Verbindung des Phosphorchlorürs mit Essigsäurechlorür zu sein. Man bedient sich daher zu Darstellung des Essigsäurechlorürs besser des Phosphoroxchlorürs.

Das auf die angegebene Weise bereitete Essigsäurechlorür bildet eine farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, und an feuchter Luft ein Wenig raucht. Ihr erstickender Geruch erinnert zugleich an den der Essigsäure und Salzsäure; ihre Dämpfe reizen die Augen und die Lunge; sie geräth bei 55° ins Sieden, ihre Dichte im flüssigen Zustande ist 1,125 bei 11°.

Die Zusammensetzung des Essigsäurechlorürs wurde durch folgende Analysen bestimmt:

I. 0,515 Grm. Substanz gaben 0,579 Grm. Kohlensäure und 0,1845 Grm. Wasser.

0,266 Grm. Substanz gaben 0,487 Grm. Chlorsilber.

II. 0,302 Grm. Substanz gaben 0,338 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

0,201 Grm. Substanz gaben 0,367 Grm. Chlorsilber.

Diese Resultate führen zu folgenden Zahlen:

	I.	II.
Kohlenstoff	30,66	30,52
Wasserstoff	3,97	3,93
Chlor	45,30	45,17
Sauerstoff	20,07	20,38
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die Rechnung verlangt:

C ₂	24,0	30,57
H ₃	3,0	3,85
Cl	35,5	45,22
O	16,0	20,36
	<u>78,5</u>	<u>100,00</u>

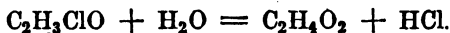
Die vorstehende Formel wurde durch die Dampfdichte des Essigsäurechlorürs bestätigt. Die Resultate des Versuchs waren:

Temperatur der Luft	11°
Atmosphärischer Druck	754 Mm.
Temperatur des Dampfes	180°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,256 Gr.
Capacität des Ballons	270,5 C. C.
Zurückbleibende Luft	10 C. C.
Dichte des Dampfes	2,87

Der Theorie nach hat man:

2 Volumina Kohlenstoffdampf	1,658
3 Volumina Wasserstoff	0,207
1 Volumen Chlor	2,470
1 Volumen Sauerstoff	1,105
	<u>5,440</u>
	2 = 2,72

Wenn man einige Tropfen Essigsäurechlorür in Wasser giesst, so sinken sie anfangs zu Boden, darauf lösen sie sich, indem sie wie das Phosphoroxychlorür in der Flüssigkeit umherhüpfen; dabei bildet sich nur Essigsäure und Salzsäure *).



Setzt man einige Tropfen Wasser zu Essigsäurechlorür, so ist die Reaction so heftig, dass eine wahrhafte Explosion erfolgt.

Ammoniak und Anilin wirken sehr energisch auf Essigsäurechlorür. Mit Anilin erhält man eine neue Verbindung, die ich unter dem Namen *Acetanilid* später beschreiben werde.

Wenn man Essigsäurechlorür mit metallischem Zink

*) Malaguti's Perchloraldehyd (C₂Cl₄O) entspricht offenbar dem Chlorür der Trichloressigsäure, denn, in der That, Wasser wandelt ihn in Salzsäure und Trichloressigsäure um.

in einer geschlossnen Glasröhre gelinde erhitzt, so wird das Metall lebhaft angegriffen, und es bildet sich eine braune theerartige Masse. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich braune Flocken aus (die beim Erhitzen zu einer schmierigen braunen Masse zusammengehen), und zu gleicher Zeit entwickelt sich ein eigenthümlicher ätherartiger Geruch; die wässrige Flüssigkeit enthält Chlorzink.

Schwefelblei und Essigsäurechlorür reagiren lebhaft aufeinander; es destillirt eine farblose Flüssigkeit von sehr übeln, an Katzenurin erinnernden Geruch. Diese Flüssigkeit ist löslich im Wasser; die Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen anfangs weissen, später gelb werdenden Niederschlag. Derselbe wird durch kaustisches Kali geschwärzt. Kocht man die Lösung, in welcher sich der Niederschlag bildete, so entweicht Essigsäure. Der mit heissem Wasser gewaschene und im Wasserbade getrocknete Niederschlag giebt beim Glühen ein weisses Sublimat von Quecksilberchlorür, eine gelbe Substanz, viel Essigsäure (wasserfreie?) und Schwefelquecksilber. Die stinkende Flüssigkeit, welche sich bei Einwirkung des Essigsäurechlorür auf Schwefelblei bildet ist wahrscheinlich Essigsäuresulfür.

Buttersäurechlorür.

Dasselbe wird auf gleiche Weise wie das Essigsäurechlorür bereitet; da es jedoch viel weniger flüchtig als letzteres ist, so muss man die reagirenden Substanzen abwägen, um die Bildung einer zu beträchtlichen Menge wasserfreier Buttersäure zu verhindern. Ich wende 2 Theile vollständig getrocknetes buttersaures Natron (3 Atome) auf ungefähr 1 Theil Phosphoroxychlorür an; dabei ist es gut, das Salz feingepulvert allmählich zu dem Phosphoroxychlorür zuzusetzen; wollte man umgekehrt verfahren und das flüssige Oxychlorür zu dem Salze setzen, so könnte sich sogleich viel wasserfreie Buttersäure bilden, da die Reaction schon in der Kälte sehr lebhaft ist, und jeder Tropfen Oxychlorür einem Ueberschuss von Salz begegnen würde. Man destillirt das Gemenge, nachdem man alles Salz hinzugefügt hat, und rectificirt das Destillat über sehr wenig

buttersaurem Natron bei möglichst niedriger Temperatur, um das Ueberdestilliren der bei dieser Rectification gebildeten wasserfreien Buttersäure zu verhüten.

Das Buttersäurechlorür ist eine farblose, sehr bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und an feuchter Luft etwas raucht. Sein scharfer Geruch erinnert zugleich an den der Buttersäure und Salzsäure; es siedet ohne Veränderung bei ungefähr 95°.

0,333 Grm. Substanz gaben 0,549 Grm. Kohlensäure und 0,201 Grm. Wasser.

0,201 Grm. Substanz gaben 0,269 Chlorsilber.

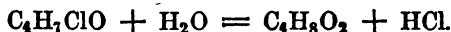
Dies auf Procente berechnet giebt:

Kohlenstoff	44,96
Wasserstoff	6,70
Chlor	33,07
Sauerstoff	15,27
	<hr/>
	100,00

Die Formel C_4H_7ClO verlangt:

C_4	48,0	45,07
H_7	7,0	6,57
Cl	35,5	33,33
O	16,0	15,03
	<hr/>	<hr/>
	106,5	100,00

Wasser zersetzt das Buttersäurechlorür augenblicklich in Buttersäure und Salzsäure.



Die Reaction ist jedoch weniger lebhaft als bei dem Essigsäurechlorür.

Das Buttersäurechlorür wirkt sehr heftig auf Anilin und bildet Salzsäure und eine neue Verbindung; die ich unter dem Namen *Butyranilid* weiter unten beschreiben werde.

Wasserfreie einbasische Säuren (Anhydride der einbasischen Säuren.)

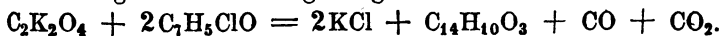
Wasserfreie Benzoësäure oder benzoësaure Benzoësäure.

Die wasserfreie Benzoësäure ist die erste wasserfreie Säure, die ich erhalten habe, als ich das Problem der Constitution dieser Classe von Körpern auf experimentalem Wege zu lösen suchte.

Der Versuch, von welchem meine weiteren Untersuchungen ausgehen, ist folgender. Man mischt getrocknetes

benzoësaures Natron mit der äquivalenten (fast gleichen) Menge Benzoylchlorür und erhitzt das Gemenge in einem Sandbade bis 130° ; es bildet sich eine klare Lösung, und bei einer um einige Grad höheren Temperatur scheidet sich Kochsalz aus. Man lässt das Produkt erkalten, und wäscht es mit kaltem Wasser und etwas kohlensaurem Natron aus, wobei eine weisse Masse zurückbleibt, die vollkommen reine wasserfreie Benzoësäure ist. Die Reaction ist vollständig. Man kann das Produkt krystallisiren lassen, indem man es in wenig heissem Alkohol löst; es setzt sich beim Erkalten als ein Oel ab, welches allmählich in schönen farblosen schiefen Prismen krystallisirt. Doch muss man sich hüten zur Lösung mehr Alkohol anzuwenden, als nöthig ist, um die Säure beim Erkalten sich wieder auscheiden zu lassen, denn bei längerer Berührung mit Alkohol verwandelt sich die wasserfreie Säure in Benzoëäther, so dass man also bei Anwendung überschüssigen Alkohol's Verlust erleiden würde.

Ein ausgezeichnetes Mittel wasserfreie Benzoësäure schnell darzustellen besteht darin, dass man Benzoylchlorür auf neutrales oxalsaures Kali wirken lässt. Man trocknet das Salz vollständig, um ihm sein Krystallwasser zu entziehen, bringt es fein gepulvert in einen Ballon und setzt ungefähr die gleiche Gewichtsmenge Benzoylchlorür hinzu. Darauf erhitzt man den Ballon über der Spirituslampe unter beständigen Umschütteln, damit die ganze Masse möglichst gleichmässig erwärmt wird. Die Reaction ist beendet, wenn der Geruch nach Benzoylchlorür verschwunden ist. Man lässt erkalten, rührt die Masse mit kaltem Wasser an, entfernt das Chlorkalium durch Waschen mit kaltem Wasser (dem man, wenn das Benzoylchlorür Benzoësäure enthalten konnte, etwas Ammoniak zufügt), und krystallisirt aus Alkohol um. Die Reaction, die hierbei vor sich geht, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Von allen Darstellungsweisen ist jedoch ohne Zweifel diejenige die vortheilhafteste, welche auf der Anwendung des Phosphoroxychlorürs beruht; man hat hierbei nicht nöthig sich erst das Benzoylchlorür darzustellen, da sich

dasselbe immer in der ersten Phase der Reaction des Phosphorychlorürs auf ein benzoësaures Salz bildet (s. p. 273). Man bringt in einen Ballon die Menge Oxychlorür, welche man umwandeln will, und setzt allmählich etwas über die fünffache Gewichtsmenge fein gepulverten benzoësauren Natrons zu, indem man den Ballon ununterbrochen schüttelt, damit sich die Reaction, die sogleich beginnt, gleichmässig durch die ganze Masse erstreckt. Darauf erhitzt man den Ballon im Sandbade bis 150°. Die Operation ist beendigt, wenn der Geruch nach Benzoylchlorür verschwunden ist. Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, dem man etwas kohlenensaures Natron oder Ammoniak zugefügt hat.

Stellt man grosse Mengen wasserfreier Benzoësäure dar, so ist es besser dieselbe statt durch Umkrystallisiren durch Destillation zu reinigen. Dazu ist sehr hohe Temperatur erforderlich; es destillirt ein farbloses Oel, welches beim Erkalten erstarrt, und dabei sehr spitze Rhomboëder oder nadelförmige Prismen bildet, die einen sehr schwachen vielleicht von der Zersetzung einer Spur Säure herrührenden Geruch nach bitteren Mandeln besitzen. Die Krystalle, die man durch Umkrystallisiren mit Alkohol erhält, sind glänzender und haben in der Regel einen schwachen Geruch nach Benzoëäther. Auch kann man wie bei dem Schwefel und Wismuth durch Schmelzen schöne Krystalle von wasserfreier Benzoësäure erhalten. Sehr geringe Wärme genügt, sie zu schmelzen; lässt man dann langsam erkalten, und giesst, wenn eine gewisse Menge erstarrt ist, den flüssigen Theil ab, so erhält man Gruppen vollkommen ausgebildeter Krystalle.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

- I. 0,370 Grm. Substanz gaben 1,005 Kohlensäure und 0,1505 Wasser.
- II. 0,347 Grm. mittelst oxalsauren Kalis bereiteter Substanz gaben 0,943 Kohlensäure und 0,140 Wasser.
- III. 0,343 Grm. einer dritten Bereitung gaben 0,940 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.
- IV. 0,300 Grm. einer vierten Bereitung gaben 0,816 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

Diese Analysen führen zu folgenden Zahlen:

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	74,05	74,11	74,41	74,18
Wasserstoff	4,51	4,48	4,51	4,66
Sauerstoff	21,44	21,41	21,08	21,26
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die Berechnung giebt folgende Zahlen:

C ₁₄	168	74,32
H ₄₀	10	4,42
O ₂	48	21,26
	<u>226</u>	<u>100,00</u>

Die wasserfreie Benzoësäure bildet schiefe Prismen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich löslich sind. Die frisch bereitete Lösung verhält sich gegen Reagenspapier vollkommen neutral. Die wasserfreie Benzoësäure schmilzt schon bei 42°. Die unter Wasser geschmolzene Masse bleibt nach dem Erkalten, selbst wenn man schüttelt, lange flüssig. Kochendes Wasser macht sie sauer. Die vollständige Umwandlung der wasserfreien Säure in wasserhaltige verlangt fortgesetztes Kochen, schneller wird sie durch kaustische Alkalien bewirkt.

Ammoniak scheint in der Kälte nicht einzuwirken, beim Erhitzen löst sich jedoch die wasserfreie Säure sogleich; ist die Lösung concentrirt, so scheidet sie beim Erkalten Krystalle von Benzamid aus; nichtsdestoweniger bleibt viel benzoësaures Ammoniak in Lösung.

Anilin ist in der Kälte ebenso wirkungslos, aber eine geringe Temperaturerhöhung genügt zur Lösung des Alkalis; es tritt Wasser aus, und die Masse erstarrt beim Erkalten zu schönen Tafeln von Benzanilid. Die Analyse desselben soll weiter unten mitgetheilt werden.

Die wasserfreie Benzoësäure destillirt bei ungefähr 310° unverändert.

Wasserfreie Zimmtsäure oder zimmtsäure Zimmtsäure.

Dieselbe erhält man leicht ebenso wie die wasserfreie Benzoësäure aus gut getrocknetem zimmtsäuren Natron und Phosphoroxchlorür, und zwar bringt man am besten 6 Theile des erstern mit 1 Theil des letztern zusammen. Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und kohlen-

saurem Natron, trocknet es und löst es in kochendem Alkohol.

Auch habe ich die wasserfreie Zimmtsäure durch Einwirkung von Cinnamylchlorür auf neutrales oxalsaures Kali erhalten.

Die wasserfreie Zimmtsäure setzt sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung als weisses krystallinisches Pulver ab, das aus mikroskopischen Nadeln besteht. Sie ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol; heisser Alkohol löst sie mehr, doch immer nur in geringer Menge auf. Sie schmilzt bei 127° . Heisses Wasser macht sie sauer.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0,256 Grm. Substanz gaben 0,727 Kohlensäure und 0,118 Wasser.
- II. 0,202 Grm. einer andern Bereitung (durch oxalsaures Kali) gaben 0,574 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	77,44	77,42
Wasserstoff	5,11	5,05
Sauerstoff	17,45	17,53
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100,00	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100,00

Die Formel $C_{18}H_{14}O_3$ verlangt:

C_{18}	216	77,69
H_{14}	14	5,03
O_3	48	17,28
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 278	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100,00

Wasserfreie Cuminsäure oder cuminsaure Cuminsäure.

Diese Verbindung erhält man durch denselben Process wie die cuminsaure Benzoësäure (siehe weiter unten), indem man gleiche Theile getrocknetes cuminsaures Natron und Cuminsäurechlorür zusammenbringt. Letzteres stellt man leicht nach der Cahours'schen Methode aus Phosphorchlorid und Cuminsäure dar.

Das bei der Einwirkung des Cuminsäurechlorürs auf cuminsaures Natron gebildete Produkt bildet eine syrupartige Masse, aus welcher man die wasserfreie Cuminsäure mittelst Aether auszieht, indem man wie bei der Dar-

stellung der cuminsäuren Benzoësäure verfährt. Heisses Wasser entfernt nicht immer alles Kochsalz, und die ätherische Lösung ist gewöhnlich milchig und klärt sich auch nicht vollständig; beim Verdunsten setzt sie Kochsalz ab, von der man sie befreit, indem man das Produkt wieder mit Aether behandelt, filtrirt und wieder verdunstet.

Nach der Verflüchtigung des Aethers bildet die wasserfreie Cuminsäure ein dickes, farbloses oder schwach gefärbtes Oel; dasselbe ist geschmacklos, besitzt einen äusserst schwachen Geruch nach dem Aether der fetten Säuren, und gleicht im Aussehen ganz und gar der cuminsäuren Benzoësäure; von letzterer unterscheidet sie sich jedoch dadurch, dass sie mit der Zeit theilweise erstarrt. Das Oel füllt sich allmählich mit kleinen sehr glänzenden Rhomboëdern, ähnlich denjenigen, welche man bei der Krystallisation der wasserfreien Benzoësäure beobachtet, so dass das Oel schon nach 24 Stunden die Consistenz des geronnenen Olivenöles hat.

Auch kann man die wasserfreie Cuminsäure aus cuminsäurem Natron und Phosphoroxchlorür erhalten.

- I. 0,394 Grm. der frisch bereiteten öligen Flüssigkeit gaben 1,119 Kohlensäure und 0,254 Wasser.
- II. 0,317 Grm. derselben zu einer butterartigen Masse geronnenen Substanz gaben 0,899 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	77,43	77,35
Wasserstoff	7,15	7,17
Sauerstoff	15,42	15,58
	100,00	100,00

Die Formel $C_{20}H_{22}O_2$ verlangt:

C_{20}	240	77,42
H_{22}	22	7,10
O_2	48	15,48
	310	100,00

An feuchter Luft füllt sich die wasserfreie Cuminsäure mit glänzenden Blättchen wasserhaltiger Cuminsäure und wandelt sich endlich vollständig in letztere um.

Zerrührt man die wasserfreie, ölige Cuminsäure in

Ammoniak, so geseht sie allmählich und verwandelt sich vollständig in Cuminamid. Weiter unten sollen die Analysen angegeben werden, welche die Identität dieses Produktes mit Field's Cuminamid beweisen.

Cuminsäure Benzoësäure oder benzoësaure Cuminsäure.

Dieselbe bereitet man, indem man 20 Theile getrocknetes cuminsäures Natron mit 15 Theilen Benzoylchlorür in einem Ballon erhitzt. Das Gemisch erhitzt sich sogleich beträchtlich, so dass die ganze Masse schmilzt; es scheint sich demnach anfangs eine einfache Verbindung beider Körper zu bilden. Man erhitzt darauf bis der Geruch nach Benzoylchlorür verschwunden ist, und lässt erkalten. Das Produkt bildet eine syrupartige, dicke, kaum gefärbte, geruchlose Masse. Man erwärmt sie gelinde mit Wasser um das Kochsalz zu lösen. Die cuminsäure Benzoësäure bleibt auf dem Boden des Ballons als ein dickes Oel zurück, das man mit kohlen-säurem Natron und Wasser wäscht. Nachdem man den flüssigen Theil abgegossen hat, schüttelt man das Oel mit Aether, der frei von Alkohol ist, decantirt die ätherische Lösung und setzt sie in einer Schale gelinder Wärme aus bis der Aether und die Feuchtigkeit ausgetrieben sind.

Die so erhaltene cuminsäure Benzoësäure bildet ein wenig flüssiges, farb- und geruchloses Oel, ähnlich einem fetten Oele. Sie kann nicht unzersetzt destillirt werden, sondern bildet bei der Destillation eine butterartige saure Masse, die sich im Retortenhalse verdichtet. Doch scheint sie sich unverändert zu verflüchtigen, wenn man sie in einem offenen Gefässe erhitzt; die Dämpfe, die sie dabei entwickelt sind sehr scharf. Sie ist schwerer als Wasser und mischt sich mit demselben nicht. Ihre Dichte ist 1,115 bei 23°. Bewahrt man sie in feuchtem Zustande lange auf, so wird sie sauer. Alkalien verwandeln sie in ein Gemenge von cuminsäuren und benzoësauren Salzen.

0,3935 Grm. Substanz gaben 1,095 Kohlensäure und 0,219 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	75,89
Wasserstoff	6,18
Sauerstoff	17,93
	<u>100,00</u>

Die Formel $C_{17}H_{16}O_3$ (entsprechend 1 Atom Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ plus 1 Atom Benzoësäure $C_7H_6O_2$ minus 1 Atom Wasser) verlangt:

C_{17}	204	76,12
H_{16}	16	5,97
O_3	48	17,91
		<u>100,00</u>

Zerrührt man die cuminsäure Benzoësäure in Ammoniak, so giebt sie wie die wasserfreie Cuminsäure Cuminamid; zu gleicher Zeit erhält man aber auch Benzamid oder benzoësaures Ammoniak; dasselbe trennt man von dem Cuminamid leicht durch kochendes Ammoniak, in welchem sich letzteres nur in sehr geringer Menge löst.

Zimmtsäure Benzoësäure oder benzoësaure Zimmtsäure.

Dieselbe erhält man analog der cuminsäuren Benzoësäure aus 7 Theilen Benzoylchlorür und 10 Theilen getrocknetem zimmtsäuren Natron als ein der cuminsäuren Benzoësäure ähnliches Oel. Ihre Dichte ist 1,184 bei 23°. Im feuchten Zustande wird sie ebenfalls mit der Zeit sauer. Alkalien verwandeln sie in ein Gemisch von zimmtsäuren und benzoësauren Salzen.

0,317 Grm. Substanz gaben 0,884 Kohlensäure und 0,136 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	76,04
Wasserstoff	4,78
Sauerstoff	19,23
	<u>100,00</u>

Die Formel $C_{16}H_{12}O_3$ (entsprechend 1 Atom Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ plus 1 Atom Benzoësäure $C_7H_6O_2$ minus 1 Atom Wasser) verlangt:

C_{16}	192	76,19
H_{12}	12	4,78
O_3	48	19,03
		<u>100,00</u>

Destillirt man die zimmtsäure Benzoësäure, so zersetzt sie sich vollständig; es gehen ein nach Cinnamon rie-

chendes gelbes Oel und eine in kohlen-saurem Natron lösliche, saure Flüssigkeit über. Das gelbe Oel setzt allmählich Krystalle von wasserfreier Benzoësäure ab. (Die Analyse IV. war mit einem auf diese Weise erhaltenen Produkt angestellt.)

Essigsäure Benzoësäure oder benzoësäure Essigsäure.

Diese Verbindung erhält man leicht, wenn man Essigsäurechlorür auf benzoësäures Natron wirken lässt. Die Reaction ist sehr lebhaft und geht vor sich, ohne dass man nöthig hat zu erhitzen. Das syrupartige, mit Wasser und kohlen-saurem Natron gewaschene Produkt bildet ein Oel, das schwerer als Wasser ist, sich gegen Reagenspapier neutral verhält und einen angenehmen Geruch nach spanischem Wein hat. Man befreit es von Wasser und andern fremdartigen Substanzen, indem man es mit alkoholischem Aether schüttelt und letzteren bei gelinder Wärme abdunstet.

I. 0,3275 Grm. Substanz gaben 0,800 Kohlensäure und 0,150 Wasser.

II. 0,295 Grm. Substanz gaben 0,713 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

Dies auf Procente berechnet giebt:

	1.	2.
Kohlenstoff	60,00	65,89
Wasserstoff	5,08	4,89
Sauerstoff	28,92	29,22
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die Formel $C_9H_8O_3$ (entsprechend 1 Atom Essigsäure $C_2H_4O_2$ plus 1 Atom Benzoësäure $C_7H_6O_2$ minus 1 Atom Wasser) verlangt:

C_9	108	65,85
H_8	8	4,87
O_3	48	29,28
	<u>164</u>	<u>100,00</u>

Kochendes Wasser macht die Verbindung sauer, doch geht die Zersetzung nur langsam vor sich; aber kaustische Alkalien und selbst kohlen-saure bewirken augenblicklich die Bildung von essigsäuren und benzoësäuren Salzen.

Unterwirft man die essigsäure Benzoësäure der Destillation, so beginnt die Flüssigkeit bei 150° zu sieden; doch steigt das Thermometer rasch höher. Es destillirt wasserfreie Essigsäure, während sich der Rückstand gelinde bräunt. Unterbricht man die Destillation bei 280° und lässt den Rückstand erkalten, so geseht er zu einer krystallinischen Masse von wasserfreier Benzoësäure.



Diese Reaction erklärt die Bildung der wasserfreien Essigsäure mittelst essigsäuren Kalis und Benzoylchlorür, die sogleich beschrieben werden soll.

Essigsäure Cuminsäure oder cuminsäure Essigsäure.

Man erhält diese auf dieselbe Weise als die bereits beschriebenen analogen Verbindungen aus cuminsäurem Natron und Essigsäurechlorür.

Sie bildet ein neutrales Oel, das schwerer als Wasser ist, einen angenehmen Geruch nach spanischem Wein hat, und hinsichtlich seiner übrigen Eigenschaften der essigsäuren Benzoësäure sehr ähnlich ist. Alkalien verwandeln es in essigsäure und cuminsäure Salze.

0,465 Grm. Substanz gaben 1,196 Kohlensäure und 0,290 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	70,14
Wasserstoff	6,93
Sauerstoff	22,93
	<hr/>
	100,00

Die Rechnung verlangt:

C ₁₄	144	69,90
H ₁₄	14	6,80
O ₂	48	23,30
	<hr/>	
	206	100,00

Im feuchten Zustande wird die essigsäure Cuminsäure schnell sauer; es bilden sich schöne Tafeln wasserhaltiger Cuminsäure, während das Oel einen Geruch nach Essigsäure annimmt.

0,206 Grm. dieser Tafeln *) gaben 0,551 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

		Cuminsäure.
Kohlenstoff	72,91	73,41
Wasserstoff	7,38	7,34
Sauerstoff	19,71	19,25
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die essigsäure Cuminsäure zersetzt sich bei der Destillation wie die essigsäure Benzoësäure.

Essigsäure Zimmtsäure oder zimmtsäure Essigsäure.

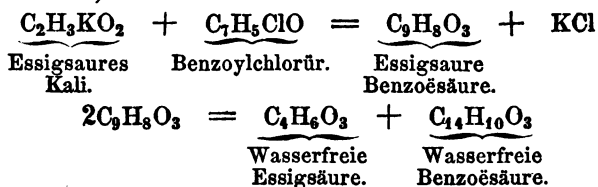
Das Essigsäurechlorür reagirt sehr lebhaft auf das zimmtsäure Natron, und das Gemenge erhitzt sich beträchtlich. Das Produkt riecht stark nach wasserfreier Essigsäure, und es scheint, als ob die bei der Reaction frei werdende Wärme die Zersetzung eines Theils der gebildeten zimmtsäuren Essigsäure bewirke. Diese Verbindung ist übrigens sehr wenig beständig, denn wäscht man das erhaltene Produkt mit kohlen-säurem Natron, so entwickelt sich fortwährend Kohlensäure, und Aether zieht aus der teigartigen Masse nur ein mit Zimmtsäure gemischtes Oel aus. Dies letztere gleicht der benzoësäuren Essigsäure sehr, ist ebenfalls schwerer als Wasser und besitzt fast denselben Geruch; doch war mir es nicht möglich, dasselbe in einem zur Analyse hinlänglich reinen Zustande zu erhalten.

Wasserfreie Essigsäure oder essigsäure Essigsäure.

Es ist weiter oben schon angegeben worden, dass sich die essigsäure Benzoësäure beim Destilliren in wasserfreie Benzoësäure und wasserfreie Essigsäure zersetzt. Lässt man die Temperatur nicht über 150° steigen, so condensirt sich in der Vorlage nur wasserfreie Essigsäure.

*) Die Tafeln wurden einfach zwischen Löschpapier ausgepresst; sie enthielten noch eine Spur Oel (cuminsäure Essigsäure), wie sich beim Lösen in kalter kohlen-säurer Natronlösung ergab. Daher der geringe Verlust an Kohlenstoff.

Diese Umwandlung giebt Rechenschaft über eine anfangs seltsam scheinende Bildungsweise der letztern wasserfreien Säure. Erhitzt man Benzoylchlorür mit überschüssigem essigsäurem Kali, indem man ersteres tropfenweise zu letzterem setzt, so destillirt wasserfreie Essigsäure, die man durch einmaliges Rectificiren über einer neuen Portion von essigsäurem Kali in vollkommen reinem Zustande erhält. Bei dieser Reaction bildet sich offenbar zunächst essigsäure Benzoësäure und Chlorkalium, und bei der erhöhten Temperatur, bei welcher diese doppelte Zersetzung vor sich geht (Benzoylchlorür und essigsäures Kali wirken nicht in der Kälte auf einander, wie Essigsäurechlorür und benzoësäures Kali), zersetzt sich die essigsäure Benzoësäure in wasserfreie Essigsäure (essigsäure Essigsäure) und wasserfreie Benzoësäure (benzoësäure Benzoësäure):



Den Beweis, dass die Reaction in dieser Weise vor sich geht, liefert die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von benzoësäurem oder vielmehr zweifach-benzoësäurem Kali in dem Rückstande, welches Salz als secundäres Produkt durch die Einwirkung der wasserfreien Benzoësäure auf das überschüssige essigsäure Kali gebildet wird. Rührt man den in der Regel gefärbten Rückstand mit Wasser an, so erhält man eine unlösliche oder wenigstens sehr schwer lösliche Masse, welche sich, nachdem sie gewaschen und getrocknet, in viel kochendem Alkohol löst, und daraus beim Erkalten in schönen farblosen, perlmutterglänzenden Tafeln abscheidet. Dieselben sind sauer, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten; die Lösung in Alkalien wird durch Benzoësäure und Mineralsäuren gefällt.

0,365 Grm. dieser Krystalle gaben 0,109 schwefelsaures Kali; dem entsprechen 13,4 p. C. Kalium.

Die Formel des zweifach-benzoësauren Kalis $C_{14}H_{11}KO_4$
 $= C_7H_5KO_2, C_5H_6O_2$ verlangt 13,8 p. C. Kalium.

Diese Darstellungsweise ist sehr vortheilhaft, wenn es gilt, sich schnell vollkommen reine wasserfreie Essigsäure zu bereiten; in grossen Quantitäten wird sie jedoch besser mittelst Phosphoroxychlorür dargestellt. Man kann dazu unreines Phosphoroxychlorür anwenden, das man bei der Bereitung des Benzoylchlorürs aus Phosphorchlorid und Benzoësäure nebenbei erhält. Ich verfähre wie bei der Bereitung des Essigsäurechlorürs, indem ich das Oxychlorür tropfenweise zu geschmolzenem essigsäuren Kali setze; aber anstatt die erste, ohne künstliche Wärme übergehende Flüssigkeit zu sammeln, giesse ich sie wiederholt zurück, bis das Destillat frei von Chlorür ist. Drei bis vier Rectificationen sind übrigens hinreichend, und der Process geht vollständig vor sich, wenn man genug essigsäures Kali anwendet. Da sich die wasserfreie Essigsäure mit dem essigsäuren Kali verbindet, und diese Zersetzung erst bei ziemlich hoher Temperatur zersetzt wird, so verlangen die Réctificationen grössere Hitze als die Darstellung des Essigsäurechlorürs. Zuletzt destillirt man das Produkt allein, beseitigt die geringe unter $137,5^\circ$ übergehende Menge der Flüssigkeit (wasserhaltige Essigsäure, Essigsäurechlorür) und sammelt nur den bei dieser Temperatur destillirenden Theil. Bei diesem Verfahren erhielt ich aus 400 Grm. essigsäurem Kali und 150 Grm. rohen, etwas benzoylchlorürhaltigem Phosphoroxychlorür etwa 100 Grm. wasserfreier Essigsäure.

Die Darstellung der wasserfreien Essigsäure mittelst Phosphorchlorür ist ebenfalls sehr leicht. Man setzt letzteres tropfenweise zu geschmolzenem essigsäuren Kali (1 Theil Chlorür zu etwas mehr als der doppelten Menge des essigsäuren Salzes). Anfangs destillirt, ohne dass man nöthig hat zu erwärmen, Essigsäurechlorür, welches noch mit etwas Phosphorchlorür gemischt ist; man erhält so ungefähr halb so viel Essigsäurechlorür, als Phosphorchlorür angewendet wurde. Dann aber ist es nöthig zu erhitzen, und es destillirt, als wasserfreie Säure, die kein Chlorür mehr enthält, ungefähr das Drittel des angewendeten

Phosphorchlorürs. Allein das Produkt enthält noch Spuren einer phosphorhaltigen Substanz, die von der Zersetzung des phosphorigsauren Rückstandes herrührt. Es fällt zwar salpetersaure Silberlösung nicht sogleich, letztere nimmt aber eine bräunliche Färbung an und setzt nach einiger Zeit braune Flocken ab. Auch besitzt die so gewonnene wasserfreie Essigsäure einen schwachen Knoblauchgeruch. Durch eine nochmalige Rectification über essigsauerm Kali erhält man sie rein.

Die wasserfreie Essigsäure bildet eine vollkommen farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, und hat einen äusserst starken Geruch, der dem der wasserhaltigen Säure zwar ähnlich aber stärker ist, und zugleich an den Geruch der Weissdornblüthen erinnert. Ihre Dichte ist 1,073 bei 20,5°, also offenbar gleich der des Essigsäurehydrats $C_2H_4O_2 + aq$ im Maximum der Dichtigkeit. Sie siedet constant bei 137,5° bei 750 Mm. Druck. Ihr Dampf reizt die Augen sehr bedeutend.

Sie vermischt sich nicht sogleich mit Wasser; setzt man sie zu Wasser, so fällt sie in ölartigen Tropfen auf den Boden, die sich nach längerem Schütteln oder bei gelindem Erwärmen lösen.

Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0,358 Grm. mittelst Benzoylchlorür bereitete Säure gaben 0,615 Kohlensäure und 0,193 Wasser.
 II. 0,303 Grm. mittelst Phosphoroxychlorür bereiteter Säure gaben 0,521 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	46,87	46,89
Wasserstoff	5,95	5,87
Sauerstoff	47,18	47,24
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die Rechnung verlangt:

C_2	48	47,05
H_4	6	5,88
O_3	48	47,07
	<u>102</u>	<u>100,00</u>

Zur Controle wurde die Dampfdichte bestimmt und erhalten:

Temperatur der Luft	11°
Druck der Atmosphäre	753 Mm.
Temperatur des Dampfes	240°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,285 Grm.
Capacität des Ballons	288,5 C.-C.
Zurückbleibende Luft	15 C.-C.

Dichte des Dampfes 3,47.

Eine andere Bestimmung gab dieselben Zahlen.

Der Theorie nach hat man:

4 Vol. Kohlenstoffdampf	3,316
6 „ Wasserstoffgas	0,414
3 „ Sauerstoffgas	3,315
	<hr/>
	7,045
	<hr/>
	2 = 3,52

Man sieht, dass zwischen der Dampfdichte der wasserfreien Essigsäure und der der wasserhaltigen dieselbe Beziehung stattfindet wie zwischen der Dampfdichte des Aethers und der des Alkohols:

2 Vol.		2 Vol.
$\overbrace{C_4H_6O_3}$	wasserfreie Essigsäure	$\overbrace{C_4H_{10}O}$ Aether
$C_2H_4O_2$	wasserhaltige „	C_2H_6O Alkohol.

Die wasserfreie Essigsäure verwandelt sich an feuchter Luft in Hydrat, man muss sie daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahren. Mit Anilin zusammengebracht erhitzt sie sich stark, das Produkt geseht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von *Acetanilid*. Es bildet sich kein Anilinsalz, wenn man die wasserfreie Säure in geringem Ueberschusse anwendet.

Rauchende Schwefelsäure erhitzt sich mit der wasserfreien Essigsäure, dabei entweicht Kohlensäure und es bildet sich eine Doppelsäure, deren Bleisalz gummiartig ist.

Kalium reagirt sehr heftig auf die wasserfreie Säure; es entwickelt sich ein Gas, das sich jedoch nicht entzündet, wenn man das Kalium in sehr kleinen Stücken zugesetzt hat, und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse von Nadeln. Diese bestehen aus einem wasserfreien sauren essigsauren Salze, das ich sogleich beschreiben werde.

Ein drittes Produkt, das sich bei dieser Reaction bildet, ist eine sehr angenehm ätherartig, dem Essigäther ähnlich

riechende Substanz. Ihr Geruch dringt neben dem der wasserfreien Essigsäure in dem durch Einwirkung des Kaliums krystallisirten Rückstande vollkommen durch, besonders wenn man diesen Rückstand zur Entfernung der überschüssigen Säure mit kohlensaurem Natron sättigt. Letztere bildet dann eine obenaufschwimmende ölige Flüssigkeit, und verschwindet erst nach langem Schütteln. Mir schien es, als ob die genannte riechende Substanz, welche wahrscheinlich ein in Wasser lösliches Oel ist, die Lösung der wasserfreien Säure sehr verzögerte.

Zink verhält sich, wenn es in feinen Körnern zugesetzt wird, wie Kalium, doch wirkt es weniger lebhaft, und nur beim Erwärmen im Wasserbade. Das Gas, das ich vorläufig durch eine kaustische Kalilösung leitete, war geruchlos und entzündlich, und das Verbrennungsprodukt fällte Kalkwasser nicht; es war also nur Wasserstoffgas. Der Rückstand enthielt ein lösliches Zinksalz, das sich in mikroskopischen Krystallen auf dem Metall abgesetzt hatte. Beim Sättigen der überschüssigen wasserfreien Säure mit kohlensaurem Natron bemerkt man die Gegenwart der schon erwähnten riechenden Substanz; fängt man endlich das Gas direct auf, ohne es mit Kalilösung zu waschen, so besitzt es in hohem Grade diesen Aethergeruch, brennt mit bläulicher Flamme und sein Verbrennungsprodukt fällt dann Kalkwasser.

Die Wirkung des Zinks ist leider zu wenig energisch und wird nach einiger Zeit durch das in überschüssiger wasserfreier Säure unlösliche Salz gehemmt, das sich auf der metallischen Oberfläche ansetzt. Es würde von Interesse sein, diese Einwirkung der Metalle auf wasserfreie Essigsäure zu untersuchen.

Wasserfreies zweifach-essigsäures Kali. Ich habe soeben ein Salz erwähnt, das sich bei der Einwirkung des Kaliums auf wasserfreie Essigsäure bildet. Dasselbe Salz erhält man auch, wenn man geschmolzenes essigsäures Kali in der Siedhitze in wasserfreier Essigsäure löst. Es scheidet sich beim Erkalten in farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln aus, die weniger zerfliesslich sind als neutrales essigsäures Kali. Befreit man das Salz durch

Auspressen von der überschüssigen wasserfreien Säure, und trocknet es über Schwefelsäure, so hält es sich an nicht zu feuchter Luft einige Stunden. Legt man das zweifach- und das einfach-essigsäure Kali neben einander, so zerfließt letzteres fast sogleich, während ersteres viel länger trocken bleibt. Nichtsdestoweniger wird auch das zweifach-saure Salz allmählich feucht, und zerfließt endlich ganz und gar. Erhitzt man es in trockenem Zustande, so entweicht wasserfreie Essigsäure und vollkommen reines neutrales, essigsäures Kali bleibt zurück.

0,364 Grm. Substanz gaben 0,212 schwefelsaures Kali, d. i. 26,10 p. C. Kalium.

Die Formel des wasserfreien zweifach-essigsäuren Kalis (neutrales essigsäures Kali, verbunden mit wasserfreier Essigsäure)

$2C_2H_3KO_2, C_4H_6O_2$ verlangt 26,17 p. C. Kalium.

Wasserfreie Buttersäure oder buttersaure Buttersäure.

Dieselbe erhält man leicht, indem man 4 Theile getrocknetes buttersaures Natron mit 2 Theilen Phosphoroxychlorür zusammenbringt; man verfährt übrigens wie bei der Bereitung der wasserfreien Essigsäure, und setzt das Oxychlorür tropfenweise zu dem buttersauren Natron. Nach beendigter Reaction destillirt man, lässt das Destillat ein zweites Mal über buttersaures Natron gehen, um das nicht umgewandelte Buttersäurechlorür zu entfernen, und rectificirt es endlich, indem man nur den bei 190° übergehenden Theil auffängt. Die früher destillirenden Portionen enthalten etwas wasserhaltige Buttersäure, deren Bildung fast nicht vermieden werden kann, da das buttersaure Natron ein zerfliessliches Salz ist.

Auch erhält man wasserfreie Buttersäure, wenn man 5 Theile Benzoylchlorür mit 8 Theilen getrockneten buttersauren Natron in einer Retorte zusammenbringt. Sie destillirt, wenn man das Gemisch sogleich erhitzt. Man reinigt sie, indem man sie zuerst über buttersaurem Natron und dann für sich rectificirt.

Die wasserfreie Buttersäure ist eine farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit; ihre Dichte ist

0,978 bei 12,5°; ihr starker Geruch ist nicht unangenehm wie der der wasserhaltigen Buttersäure, und erinnert an den des Buttersäureäthers; sie siedet ungefähr bei 190°.

0,445 Substanz gaben 0,990 Kohlensäure und 0,356 Wasser.

Daraus berechnen sich folgende Zahlen:

Kohlenstoff	60,67
Wasserstoff	8,87
Sauerstoff	30,46
	<hr/>
	100,00

Die Formel $C_8H_{14}O_3$ verlangt:

C_8	96	60,76
H_{14}	14	8,86
O_3	48	30,38
	<hr/>	<hr/>
	158	100,00

Zur Controle wurde die Dampfdichte bestimmt und erhalten:

Temperatur der Luft	12,5°
Druck	761 Mm.
Temperatur des Dampfes	263°
Capacität des Ballons	331,5 C.-C.
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,715 Grm.
Zurückbleibende Luft	16 C.-C.
Dichte des Dampfes	5,38.

Die Rechnung verlangt:

8 Vol. Kohlenstoffdampf	6,632
14 „ Wasserstoffgas	0,936
3 „ Sauerstoffgas	3,315
	<hr/>
	10,883
	<hr/>
	2 = 5,44

Feuchtigkeit verwandelt die wasserfreie Buttersäure allmählich in Hydrat. Setzt man sie zu Wasser, so vermischt sie sich nicht sogleich wie die wasserhaltige, sondern schwimmt als farbloses Oel auf demselben.

Mit Anilin erhitzt sie sich und bildet *Butyranilid*, das weiter unten beschrieben werden soll.

Verschiedene wasserfreie Säuren.

Wasserfreie Valeriansäure ist von Chiozza nach meiner Methode dargestellt worden. Man erhält sie aus 6 Pro-

portionen valeriansaurem Kali mit einer Proportion Phosphoroxchlorür; es bildet sich ein dickes Oel, welches mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit Aether behandelt ein sehr bewegliches, helles Oel giebt; dasselbe ist leichter als Wasser und siedet ungefähr bei 215°. Frisch bereitet besitzt die wasserfreie Valeriansäure einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Verreibt man sie aber zwischen den Händen, so theilt sie diesen einen mehrere Tage anhaftenden Geruch nach Valeriansäure mit. Ihr Dampf reizt die Augen und erregt Husten. Durch kochendes Wasser wird sie nur langsam, schnell aber durch Alkalien in Hydrat verwandelt.

Chiozza hat auch valeriansaure Benzoësäure aus Benzoylchlorür und valeriansaurem Kali erhalten. Es bildet ein Oel, das schwerer als Wasser ist, sich gegen Reagenspapier neutral verhält und dessen Geruch dem der wasserfreien Valeriansäure fast vollkommen gleich ist. Ihr Dampf ist beissend und macht die Augen thränen. Alkalien verwandeln sie in valeriansaures und benzoësaures Salz. Durch Destillation wird sie in wasserfreie Benzoësäure und wasserfreie Valeriansäure zersetzt; doch ist die Zersetzung nicht vollkommen, wie bei der essigsauren Benzoësäure *).

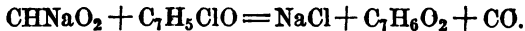
Endlich hat Chiozza mittelst der wasserfreien Valeriansäure auch *Valerianilid* dargestellt. (Siehe weiter unten.)

Wasserfreie Ameisensäure. Dieselbe habe ich nicht isoliren können. Mischt man getrocknetes und gepulvertes ameisensaures Natron mit Benzoylchlorür, so entsteht in der Kälte fast keine Einwirkung. Das Gemisch erwärmt sich etwas und beide Körper scheinen sich einfach zu verbinden. Erhitzt man jedoch gelinde, so ist die Reaction sehr lebhaft. Es tritt eine bedeutende Gasentwicklung ein, und in dem Retortenhals sublimiren Nadeln von Benzoësäure. In der Vorlage condensirt sich durchaus keine Flüssigkeit, und der vollkommen weisse Rückstand enthält

*) Später hat Chiozza noch mehrere wasserfreie Säuren, unter andern wasserfreie Caprylsäure und Pelargonsäure dargestellt.

nur Chlornatrium und freie Essigsäure, die man durch Waschen mit kaltem Wasser isoliren kann. Das entweichende Gas ist reines Kohlenoxydgas.

Folgende Gleichung giebt den Vorgang an:



Wahrscheinlich bildet sich anfangs durch doppelte Zersetzung Chlornatrium und ameisensaure Benzoësäure, welche letztere sich im Entstehungsmoment in Benzoësäure und Kohlenoxydgas zersetzt.

Der Rückstand entwickelt einen starken Geruch nach Ameisensäure, der jedoch von einer secundären Einwirkung der Benzoësäure auf überschüssiges ameisensaures Natron herzurühren scheint.

Mischt man ameisensaures Natron mit wasserfreier Benzoësäure, und erhitzt gelinde, so sublimirt wasserhaltige Benzoësäure, und es entwickelt sich Kohlenoxydgas. Das Gemisch riecht stets stark nach Ameisensäure.

Wasserfreie Nitrobenzoësäure. Man gewinnt dieselbe leicht aus 8 Theilen getrocknetem, nitrobenzoësauren Natron und 1 Theil Phosphoroxychlorür. Man erhitzt das Gemisch in einem kleinen Ballon auf 150°, bis der Geruch nach Nitrobenzoyl verschwunden ist. Das Produkt lässt beim Waschen mit kaltem Wasser eine weisse Masse zurück, die in Alkohol und Aether fast unlöslich ist und weniger leicht schmilzt, als die Nitrobenzoësäure. Die wasserfreie Nitrobenzoësäure verwandelt sich jedoch schon beim Waschen zu leicht in Hydrat, als dass sie in einem zur Analyse hinreichend reinen Zustande erhalten werden könnte.

Nitrobenzoësaure Benzoësäure. Dieselbe ist beständiger als die wasserfreie Nitrobenzoësäure; man erhält sie leicht aus 5 Theilen Benzoylchlorür und 7 Theilen getrockneten nitrobenzoësauren Natron. Die Reaction geht vor sich, wenn man gelinde erwärmt. Das Produkt ist in der Hitze syrupartig, erstarrt aber beim Erkalten. Man erwärmt es mit wenig Wasser, um die Masse wieder zu erweichen, und die Lösung des Kochsalzes zu beschleunigen, wäscht mit kohlensaurem Natron und löst den getrockneten pulverigen Rückstand in sehr wenig heissem Alkohol, aus

welchem sich die nitrobenzoësaure Benzoësaure beim Erkalten krystallmisch ausscheidet.

Wasserfreie Salicylsäure. Dieselbe erhält man wie die übrigen wasserfreien Säuren aus Phosphoroxychlorür und salicylsaurem Natron; doch ist die Reaction nicht so vollständig, wie bei den andern Salzen; denn, selbst wenn man genau äquivalente Mengen (1 Prop. Oxychlorür auf 6 Prop. salicylsaures Natron) anwendet, beobachtet man immer eine Salzsäureentwicklung, die durch eine secundäre Reaction veranlasst wird.

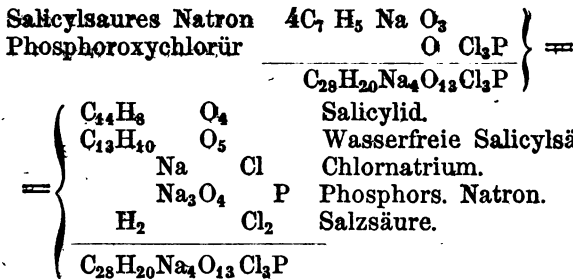
Das Produkt, das sich bildet, ist äusserst hart und schwer aus dem Gefäss zu bringen; beim Erhitzen mit Wasser verwandelt es sich in eine klebrige, zähe Masse, die erst nach längerer Zeit wieder fest wird. Dieselbe löst sich theilweise in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten als dickes Oel wieder aus, das nach längerem Stehen nicht fest wird; es ist wasserfreie Salicylsäure, $C_{14}H_{10}O_5$, wie sich aus seinem Verhalten gegen Alkalien, die es leicht in salicylsäure Salze verwandeln, schliessen lässt. Kochender Aether löst sie auch und scheidet sie beim Erkalten als zähe Masse wieder aus. Kochendes Wasser macht sie sauer.

Der in kochendem Alkohol unlösliche Theil der zähen Masse ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung sehr merkwürdig und erklärt die Salzsäureentwicklung bei Einwirkung des salicylsauren Natrons auf Phosphoroxychlorür. Socoloff hat in meinem Laboratorium einige Versuche mit diesem Körper vorgenommen und mir Folgendes darüber mitgetheilt. Es bildet in trockenem Zustande ein weisses amorphes Pulver, das von kochendem Wasser nicht angegriffen wird, in kochendem Aether unlöslich und in kochendem Alkohol sehr wenig löslich ist. Es schmilzt beim Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse erstarrt.

0,394 Grm. Substanz gaben 0,996 Kohlensäure und 0,130 Wasser, woraus sich ergibt:

		Berechnet.
Kohlenstoff	68,9	70,0
Wasserstoff	3,6	3,3

Dies entspricht der Formel $C_{14}H_8O_4$, d. i. 1 Atom wasserfreie Salicylsäure minus 1 Atom Wasser. Diese Formel erklärt auch die bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorürs auf salicylsaures Natron eintretende Entwicklung von Salzsäure. Denn man hat:



Bisher war nur von der Milchsäure bekannt, dass sie zwei Anhydride gäbe; die ebenerwähnte neue Verbindung entspricht offenbar dem Lactid von Pelouze und Jules Gay-Lussac; man kann sie Salicylid nennen. Sie wird von einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron nicht, von kochendem Ammoniak langsam angegriffen. Kalilösung verwandelt sie jedoch schnell in salicylsaures Kali. Die Lösung in Kali wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, das schwefelsaure Kali durch Alkohol gefällt, die überstehende Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Alkoholgeruchs abgedampft, dann durch Salpetersäure gefällt. Der Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; es entstand ein weisser Niederschlag von salicylsaurem Silber.

Aus 0,429 Grm. des im Sandbad getrockneten Salzes erhielt Socoloff 0,188 Silber, entsprechend 43,8 p. C. Die Rechnung verlangt 44,1 p. C.

Man würde vielleicht das eigentliche *Salicylchlorür**) aus Phosphoroxychlorür und salicylsaurem Alkali erhalten, wenn man ersteres im Ueberschuss anwendet und vermeidet, dass sich das Gemisch zu sehr erhitzt.

*) Der von Piria so benannte Körper ist offenbar Chlorosalicylhydrür.

Socoloff hat beobachtet, dass sich die Masse, wenn man Phosphorchlorür tropfenweise zu salicylsaurem Natron setzt, beträchtlich erhitzt und viel Salzsäure entwickelt, während man zugleich viel Phenylhydrat erhält. Die bei der Destillation aufgefangene Flüssigkeit bildet ein chlof-haltiges Oel, aus welchem Wasser eine kleine Menge Salicylsäure ausfällt; dieses zum grössten Theil aus überschüssigem Phosphorchlorür bestehende Oel enthält wahrscheinlich eine gewisse Menge Salicylchlorür.

Salicylsäure Benzoësäure. Dieselbe kann man aus Benzoylchlorür und salicylsaurem Natron erhalten; sie bildet eine klebrige, schwer zu reinigende Masse, die durch kochendes Wasser sogleich in ein Gemisch von Benzoësäure und Salicylsäure umgewandelt wird. Aether löst sie. Die Zersetzung, welche die salicylsäure Benzoësäure in der Wärme erleidet, verdient beschrieben zu werden. Sie liefert in der That ausser einigen in kaustischem Kali löslichen Produkten einen unlöslichen Körper, welcher alle Eigenschaften der von Ettling bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kupfers erhaltenen Verbindung besitzt*). Derselbe schwimmt als farbloses Oel obenauf, wenn man das bei Einwirkung der Wärme auf salicylsäure Benzoësäure erhaltene Produkt mit kochender Kalilösung behandelt; dieses Oel geseht beim Erkalten und krystalisirt aus kochendem Alkohol in Form kleiner Nadeln, die ungefähr bei 70° schmelzen, und deren Geruch dem des Geranium ähnlich ist.

0,360 Grm. dieser Nadeln gaben 1,050 Kohlensäure und 0,164 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	79,53
Wasserstoff	5,05
Sauerstoff	15,42
	<hr/> 100,00

Die Formel $C_{14}H_{10}O_2$ verlangt:

C_{14}	168	80,00
H_{10}	10	4,76
O_2	32	15,24
	<hr/> 210	<hr/> 100,00

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, p. 89.

Geschmolzenes Kali verwandelt obige Verbindung unter Wasserstoffentwicklung in benzoësaures Kali; sie repräsentirt also das eigentliche Benzoyl.

Salicylsaure Essigsäure. Salicylsaures Natron und Essigsäurechlorür wirken schon in der Kälte lebhaft auf einander ein. Das Gemisch wird anfangs flüssig, erhärtet aber nach einigen Augenblicken vollständig. Rührt man das Produkt mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron an, so löst sich Alles unter Aufbrausen. Die Lösung ist eine Folge der durch die alkalische Flüssigkeit sogleich bewirkten Zersetzung der salicylsauren Essigsäure in Salicylsäure und Essigsäure. in der That wurde aus dieser Flüssigkeit durch Salpetersäure eine krystallinische Säure niedergeschlagen, die gewaschen, mit Ammoniak neutralisirt und durch salpetersaures Silber gefällt salicylsaures Silber gab.

0,510 Grm. dieses Salzes gaben 0,222 Silber; dies entspricht 43,53 p. C. Silber. Das salicylsaure Silber enthält 44,1 p. C.

Einwirkung des Ammoniaks und des Anilins auf die einbasischen wasserfreien Säuren.

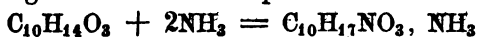
Laurent hat zuerst auf exacte Weise die Einwirkung des Ammoniaks und überhaupt der Alkalien auf wasserfreie Säuren formulirt. Er hat gezeigt, dass eine wasserfreie Säure immer 2 Atome Ammoniak absorhirt, und das Ammoniumsalz der entsprechenden Amidsäure bildet. So giebt z. B. wasserfreie Camphersäure mit trockenem Ammoniak camphaminsaures Ammoniak. Als Laurent diese Regel angab, kannte man nur die den zweibasischen Säuren entsprechenden wasserfreien Säuren; es war also von Wichtigkeit, zu prüfen, ob diese Regel auch auf die einbasischen wasserfreien Säuren anwendbar sei, da man bisher noch von keiner Säure dieser Classe eine Amidsäure erhalten hatte.

Meine Untersuchungen zeigen, dass sich der eigenthümliche Charakter der einbasischen Säuren auch in dem Verhalten der ihnen entsprechenden wasserfreien Säuren gegen die Alkaloide ausspricht. Man erhält in der That

nur neutrale Amide, wenn man Ammoniak oder Anilin auf die in dieser Abhandlung beschriebenen wasserfreien Säuren wirken lässt. Diese wasserfreien Säuren absorbiren ebenso 2 Atome Ammoniak oder Anilin, wie die von Laurent untersuchten; aber anstatt, wie diese letzteren, ein einziges Produkt zu geben, spalten sie sich und bilden Wasser und zwei Atome neutrales Amid.

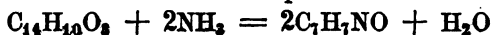
Folgende Beispiele werden den Unterschied deutlicher machen:

Ein Atom wasserfreie Camphersäure plus 2 Atome Ammoniak geben 1 Atom camphaminsaures Ammoniak.



Camphaminsaures Ammoniak.

Ein Atom wasserfreie Benzoësäure plus 2 Atom Ammoniak geben 2 Atome Benzamid plus 1 Atom Wasser.



Benzamid.

Dies ist ein neues charakteristisches Merkmal, um einbasische Säuren von zweibasischen zu unterscheiden.

Benzanilid. Dasselbe habe ich vor einigen Jahren aus Benzoylchlorür und Anilin erhalten; auch aus wasserfreier Benzoësäure gewinnt man es sehr leicht, wenn man sie heiss in Anilin löst. Bei dieser Reaction beobachtet man das Freiwerden des Wassers sehr gut. Man wendet einen sehr geringen Ueberschuss von Anilin an, wäscht das Produkt mit schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser und krystallisirt das Benzanilid durch Lösen in kochendem Alkohol um.

0,202 Grm. Benzanilid gaben 0,585 Kohlensäure und 0,1025 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	Berechnet.
Kohlenstoff 78,98	79,19
Wasserstoff 5,63	5,58

Acetanilid. Diese Verbindung war noch nicht dargestellt; man erhält sie leicht mittelst wasserfreier Essigsäure und mittelst Essigsäurechlorür.

Das Essigsäurechlorür erhitzt sich beim Zusammenkommen mit Anilin beträchtlich; jeder Tropfen, der auf das ölige Alkali fällt, verursacht ein ähnliches Geräusch, wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Das Gemisch gerinnt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; diese wäscht man mit kaltem Wasser, um das salzsaure Anilin auszuziehen, und lässt den Rückstand durch Lösen in kochendem Wasser krystallisiren; beim Erkalten scheiden sich sehr schöne Blätter von Acetanilid aus. Wendet man zur Darstellung dieses Produkts unreines Anilin an, so sind die Krystalle in der Regel roth gefärbt; man entfärbt sie leicht, indem man sie trocknet und in kochendem Wasser wieder löst. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge einer braunen, öligen Masse zurück, von der die Färbung der Krystalle herrührte.

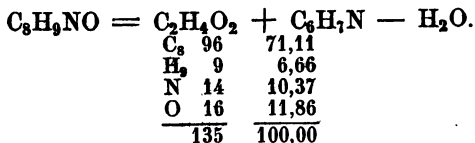
Wasserfreie Essigsäure erhitzt sich gleichfalls mit Anilin, das Produkt erstarrt beim Erkalten. Man reinigt es wie das vorige.

- I. 0,306 Grm. der mit wasserfreier Essigsäure bereiteten Substanz gaben 0,800 Kohlensäure*) und 0,188 Wasser.
 0,202 Grm. Substanz gaben 18,5 C. C. Stickstoff bei 12° und 754,5 Mm. Druck.
- II. 0,298 Grm. der aus Essigsäurechlorür bereiteten Substanz gaben 0,7775 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	71,29	71,15
Wasserstoff	6,81	6,74
Stickstoff	10,84	„

Die Resultate stimmen mit der Formel:



*) Es war vergessen worden, metallisches Kupfer in die Verbrennungsröhre zu bringen, daher der geringe Ueberschuss an Kohlenstoff.

Das Acetanilid bildet farblose glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in kochendem aber wie auch in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich sind. Es schmilzt bei 112° , und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es destillirt ohne Veränderung.

Kochende Kalilösung greift es kaum an, aber beim Schmelzen mit Kali entweicht sogleich Anilin.

Butyranilid. Dieses ist ebenfalls ein neues Anilid, das man sowohl mit wasserfreier Buttersäure als auch mit Buttersäurechlorür erhält. Ich habe es aus einem Gemisch beider dargestellt. Das Anilid erhitzt sich in Berührung mit diesen Körpern und das Produkt erstarrt beim Erkalten. Versetzt man dasselbe sogleich mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser, um das überschüssige Anilin zu entfernen, so scheidet sich ein gewöhnlich gefärbtes Oel ab, das bisweilen ein oder zwei Tage flüssig bleibt; es erstarrt jedoch, wenn man es heftig schüttelt. Krystallisirt man das Produkt durch Lösen in verdünntem kochendem Alkohol um, so erhält man es in schönen perlmutterglänzenden Tafeln.

0,205 Grm. Substanz gaben 0,553 Kohlensäure und 0,149 Wasser.

0,206 Grm. Substanz gaben 15,5 C.-O. Stickstoff bei 13° und 757 Mm. Druck.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	73,56
Wasserstoff	8,06
Stickstoff	8,80
Sauerstoff	9,56
	<hr/>
	100,00

Die Formel $C_{10}H_{13}NO$ d. i. $C_4C_8O_2 + C_6H_7N - H_2O$ verlangt:

C_{10}	120	73,62
H_{13}	13	7,96
N	14	8,56
O	16	9,84
	<hr/>	
	163	100,00

Das Butyranilid ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 90° und destillirt unverändert.

Kochende Kalilösung verändert es nicht, beim Schmelzen mit Kali entweicht Anilin.

Valerianilid. Chiozza hat diese neue Verbindung aus Anilin und wasserfreier Valeriansäure erhalten. Sie krystallisirt in sehr schönen glänzenden rechteckigen langen Blättchen, die bei 115° schmelzen, in kochendem Wasser wenig in Alkohol und Aether aber leicht löslich sind. Bei einer Temperatur über 220° destillirt das Valerianilid zum grossen Theil ohne sich zu zersetzen. Wehrt es sich aus der alkoholischen Lösung ausscheidet, bleibt es oft mehrere Stunden flüssig, erstarrt jedoch sogleich beim Schütteln. Gegen Kali verhält es sich wie die vorhergehenden Anilide.

Seine Formel ist $C_{11}H_{15}NO$.

Cuminamid. Man hat schon oben gesehen, dass sich wasserfreie Cuminsäure und die cuminsäure Benzoesäure unter der Einwirkung des Ammoniak in Cuminamid verwandeln.

In Folgendem findet man die analytischen Beweise für die Identität des so erhaltenen und des von Field beschriebenen Cuminamids:

0,163 Grm. Substanz gaben 0,438 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	73,28	73,62
Wasserstoff	8,00	7,97

Das analysirte Cuminamid besass alle Eigenschaften der von Field beschriebenen Verbindung.

Theoretische Schlüsse.

Ich glaube durch die angegebenen Versuche die Allgemeinheit zweier innig verbundener Reactionen nachgewiesen zu haben, welche die Bildung zweier ganz verschiedener Classen von organischen Körpern veranlassen. Diese beiden durch Phosphoroxchlorür (oder Phosphorchlorür) bei Gegenwart von Salzen einbasischer Säuren bedingten Reactionen liefern je nach dem Mischungsverhältnisse bald *organische Chlorüre*, die hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften den sogenannten elektro-negativen mineralischen Chlorüren, wie den Chlorüren von Bor, Silicium, Arsen etc., gleichen, bald *wasserfreie Säuren*, die mit den wasserfreien Mineralsäuren in der Eigenschaft über-

einstimmen, unter Aufnahme der Elemente von Wasser Säurehydrate zu bilden. Jeder einbasischen organischen Säure entsprechen hiernach ein Chlorür und eine wasserfreie Säure, deren Bildung eben so leicht und oft noch leichter ist, als die ihres Aethers und ihres Amids. Die rasche und reine Reaction, durch welche diese Chlorüre und wasserfreie Säuren gebildet werden, macht ihre Anwendung bei Darstellung der Aether und Amide in vielen Fällen sehr vortheilhaft.

Noch habe ich einige theoretische Beziehungen anzugeben, in welchen die in dieser Abhandlung beschriebenen Körper zu schon bekannten Verbindungen stehen.

Was zunächst die wasserfreien Säuren betrifft, so habe ich mehr als zur Genüge bewiesen, dass sie die Constitution, die man ihnen gewöhnlich zuschreibt, nicht besitzen. Anstatt sie durch Entwässerung darzustellen, erhält man sie durch doppelte Zersetzung ebenso leicht und schnell wie Chlorsilber durch Fällen einer Kochsalzlösung mit salpetersaurem Silberoxyd. Und die wasserfreien Doppelsäuren, essigsäure Benzoësäure, benzoësäure Cuminsäure, die hinsichtlich ihrer Reactionen und Bildungsweise mit den einfachen wasserfreien Säuren vollkommen übereinstimmen, kann man durchaus nicht im Sinne der dualistischen Theorie formuliren, und als Verbindungen betrachten, in welchen die eine wasserfreie Säure die Rolle der Säure die andere die Rolle der Base spielt.

Es giebt eine sehr einfache Weise diese Verbindungen zu formuliren, um die Art ihrer Entstehung deutlich zu machen. Man darf nur die Theorie der Aether auf sie anwenden, so wie dieselbe in den letzten Jahren seit Williamson's und Chancel's Entdeckungen vom Gesichtspunkte der Typentheorie aus modificirt worden ist.

Meine Versuche vernichten in der That das Privilegium, das die unter dem Namen „Alkohole“ bekannten Verbindungen bis jetzt noch zu geniessen schienen, und das in der Eigenschaft bestand, sich mit allen Säuren zu verbinden und mit ihnen ebensoviele Aether zu bilden, wie ein Metalloxyd Salze mit ihnen bildet. Mit einem Alkohol und hundert Säuren konnte man hundert Aether bilden. Aus

den in dieser Abhandlung angegebenen Thatsachen geht aber hervor, dass man aus einer einbasischen, organischen Säure und hundert andern ähnlichen Säuren hundert wasserfreie Säuren darstellen kann, die hinsichtlich der Art und Weise ihrer Entstehung und Zersetzung mit den Aethern vollkommen übereinstimmen. Unter der Einwirkung der Alkalien nehmen die Aether die Elemente von Wasser auf und regeneriren den Alkohol und die Säure aus denen sie entstanden sind; ebenso nehmen die genannten wasserfreien Säuren unter gleichen Umständen die Elemente von Wasser auf und regeneriren die beiden wasserhaltigen Säuren, aus welchen die wasserfreien Säuren gebildet waren. Die Analogie ist also in dieser Beziehung vollständig, und man wird sich nicht weigern können, die wasserfreien Säuren, wie ihre Analoga, die Aether, zu formuliren.

Ich schreibe den sogenannten *rationellen* Formeln, durch welche man die molekulare Constitution chemischer Verbindung ausdrückt, überhaupt keine allzu grosse Wichtigkeit zu; denn sie sind nur Ausdrücke einer relativen Wahrheit, welche in einer mehr oder weniger vollständigen Weise eine gewisse Anzahl Umwandlungen zu einander in Beziehungen setzen. Nichtsdestoweniger halte ich derartige Formeln für sehr nützlich, denn sie üben einen sehr günstigen Einfluss auf den Fortschritt der Wissenschaft aus, insofern sie von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus gefasst werden, und sie sich gut unter einander anknüpfen. Für die Aether sind mehrere mehr oder minder sinnreiche Theorien aufgestellt worden; gleich namhafte Chemiker haben sie vertreten oder bekämpft; allein man kann nicht sagen die Theorie von Dumas sei richtiger als die Liebig'sche; man kann nicht behaupten, die Annahme eines Doppeltkohlenwasserstoffs sei besser oder weniger gut als die Aethyltheorie. Meiner Ansicht nach sind beide Theorien richtig, insofern jede von ihrem Standpunkte aus gewisse Umwandlungen in Beziehung setzt; sie widersprechen sich nicht, nur hebt die eine besonders hervor, was die andere in den Hintergrund treten lässt; die eine betrachtet dasjenige als Hauptsache, was die

ardere als Nabensache ansieht. Man wird also weder die eine noch die andere unrichtig nennen können; der einzige Einwand, den man gegen sie hervorbringen kann, ist, dass sie nur auf *eine* Classe von Verbindungen oder Reactionen beschränkt sind, dass ihnen Allgemeinheit fehlt; an und für sich als partielle Theorien sind sie untadelhaft, aber in Beziehung auf andere Theorien, die der Amide, Radicale u. s. w., genügen sie nicht.

Ich bin weit entfernt, Ansichten zu gering zu schätzen, welche der neuern Wissenschaft den mächtigsten Impuls ertheilt haben; allein wie alle Ideen und alle Theorien dem Gesetze des Fortschritts unterworfen sind, und sich allmählich erweitern und modificiren müssen, so scheint mir der Augenblick gekommen, mit den neuen Entdeckungen die ältesten Theorien zu vereinigen, die sich auf die Aether und andere organische Gruppen beziehen. Es ist ein Entwurf, den ich versucht, und den Andere ohne Zweifel verbessern und vervollkommen werden.

Abgesehen von den Aethern und Alkoholen zählt gegenwärtig die Chemie zu den durch gemeinsame Eigenschaften wohl charakterisirten Gruppen die Säuren, die Amide, die Alkalien, die Aldehyde, gewisse Kohlenwasserstoffe und der Acetone. Auf Verbindungen dieser Art muss ich meine Betrachtungen beschränken, da die übrigen organischen Körper noch zu wenig allgemeine Data darbieten, um hier Berücksichtigung zu finden.

Zunächst ist es nöthig, die Aufmerksamkeit auf den Begriff „*der Reihe*“ zu richten, einen Begriff, welcher meiner Ansicht nach in Zukunft die Grundlage aller theoretischen Speculationen der Chemiker bilden muss. Nach den alten Ansichten sind die Körper entweder electropositiv oder electronegativ; sie treten entweder als Säure oder als Base auf. Eine solche absolute Trennung scheint mir nicht der Wahrheit gemäss; denn die Natur setzt nicht in den Körpern gewisse Eigenschaften anderen Eigenschaften entgegen, wie wir in der Sprache den sauern Eigenschaften die basischen entgegensetzen.

Der Chemiker geräth in Verlegenheit, wenn er den intermediären Körpern, wie der arsenigen Säure, oder dem

Antimonoxyd, die sowohl als Säuren, als auch als Basen auftreten können, ihre Stelle anweisen soll; und diese Verlegenheit beweist, dass zwischen den sauren und basischen Eigenschaften kein absoluter Gegensatz stattfindet; ein und derselbe Körper kann beide vereinigen, es besteht nur ein relativer Gegensatz zwischen ihnen, ein Unterschied des Mehr oder Weniger. Das was uns veranlasst, zu sagen, es bestehe zwischen zwei Körpern, wie zwischen Kali und Schwefelsäure ein Gegensatz der Eigenschaften, liegt in der beträchtlichen Entfernung der Stellungen, die diese beiden Körper *in einer und derselben Reihe* einnehmen, liegt darin, dass das Kali und die Schwefelsäure die entgegengesetzten Enden einer und derselben Reihe bilden. Der Gegensatz tritt nicht mehr hervor, wenn man, anstatt diese äussersten Schlussglieder isolirt zu betrachten, das Kali zunächst mit einem ihm näher liegendem Gliede, z. B. der Thonerde vergleicht, dieses wieder mit einem dritten, z. B. dem Antimonoxyd, dieses mit einem vierten, wie der arsenigen Säure und dieses letzte endlich mit der Schwefelsäure. Ebenso verhält es sich in der organischen Chemie. Viele Körper scheinen auf den ersten Blick nichts gemein zu haben und doch gehören sie derselben homologen Reihe an, und besitzen gleiche Constitution. Ein schlagendes Beispiel gewähren in dieser Hinsicht die Ameisensäure und die Stearinsäure; die eine ist eine kaustische Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt und einen durchdringenden Geruch besitzt, während die andere eine fettige, feste, geruchlose, in Wasser unlösliche und nicht im Geringsten kaustische Substanz ist. Gewiss scheinen diese Eigenschaften entgegengesetzt; allein man muss bedenken, dass fünfzehn Glieder zwischen die Ameisensäure und Stearinsäure treten, dass die nächste Stelle neben der Ameisensäure die Essigsäure einnimmt, welche beide Säuren früher oft verwechselt worden sind; auf die Essigsäure folgt die Propionsäure, auf diese folgen die Buttersäure, die Valeriansäure etc.; alle diese Glieder, die anfangs, wie die Ameisensäure, flüssig, flüchtig und mit Wasser mischbar sind, verlieren allmählich ihre Flüssigkeit, Flüchtigkeit und Löslichkeit in Wasser; und diese

Abnahme der Eigenschaften, die von einem Gliede zum nächstfolgenden kaum merklich ist, tritt um so deutlicher hervor, je weiter von einander entfernte Glieder man vergleicht. Wenn man nun sieht, wie sich die Eigenschaften dieser Glieder nach und nach regelmässig ändern; wenn man sieht, wie sie nach bestimmten Gesetzen abnehmen oder zunehmen, in der Weise, dass, wenn man für die Ameisensäure irgend eine dieser Eigenschaften = 1 setzt, dieselbe für die Essigsäure = 2, für die Propionsäure = 3, für die Caprinsäure = 10, für die Stearinsäure = 17 wird, u. s. w.: so muss man zugestehen, dass es nicht ein Gegensatz der Eigenschaften ist, der die Ameisensäure von der Stearinsäure trennt, sondern der weite Zwischenraum, der zwischen den Stellen liegt, welche beide Glieder in einer und derselben Reihe einnehmen. Zwischen der Ameisensäure und der Essigsäure ist die Entfernung nur = 1, zwischen der Ameisensäure und Stearinsäure ist sie = 16. Die Zeit liegt nicht mehr fern, in welcher die Wissenschaft mit derselben Präcision die Entfernung zwischen dem Kali und der Schwefelsäure wird messen können.

Die organischen Verbindungen in Reihen zu bringen, d. h. die Gesetze zu bestimmen, nach welchen sich die Eigenschaften ändern, wenn man in einem gegebenen Typus ein Element oder eine Gruppe von Elementen für andere Elemente substituirt: dies ist das Ziel des philosophischen Chemikers. Die tausend Verbindungen, die er im Laboratorium darstellt, sind für ihn ebenso viele Glieder, die ihm zur Construction von Reihen dienen. Bei dem gegenwärtigen unvollkommenen Zustande der Wissenschaft bedarf man noch vieler Glieder; allein später wird die Kenntniss gewisser Reihen die directe Untersuchung vieler anderer Glieder entbehrlich machen, und man wird die Eigenschaften derselben mit derselben Sicherheit voraussagen können, mit welcher man die Eigenschaften des Propionalkohols und des Valerianalkohols würde angeben können, wenn sie auch noch nicht dargestellt wären.

Bei dem gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft können die organischen Verbindungen auf 3 oder 4 Typen zurückgeführt werden, welche fähig sind, ähnliche Reihen-

wie die der Ameisensäure und Stearinsäure, des Kalis und der Schwefelsäure zu geben; diese Typen sind:

Wasser	H_2O
Wasserstoff	H_2
Chlorwasserstoffsäure	HCl
Ammoniak	H_3N

Indem diese Typen ihren Wasserstoff gegen gewisse Gruppen austauschen, bilden sie Säuren, Alkohole, Aether, Hydrüre, Radicale, organische Chlorüre, Acetone, Alkalien.

Die durch jeden Typus gebildete Reihe hat ihre entgegengesetzten Enden, die man die positive oder linke und die negative oder rechte Seite nennen kann. Eine organische Gruppe, welche an die Stelle des Wasserstoffs tritt, wird, wenn sie selbst auf der positiven Seite steht, Verbindungen geben, die auf derselben Seite stehen; die Gruppen: Methyl CH_3 , Aethyl C_2H_5 , Amyl C_5H_{11} werden zum Beispiel durch diese Substitution Alkohole geben, die dem Wasser ähnlich sind, Aldehyde oder Radicale, die dem Wasserstoff ähnlich sind, Aether, die der Chlorwasserstoffsäure ähnlich sind, Alkalien, die dem Ammoniak ähnlich sind. Die angeführten Gruppen gleichen in der That dem Kalium oder anderen sogenannten electropositiven Metallen; die Oxyde (Alkohole) und die Alkalien, welche sie bilden, verhalten sich wie Basen, so dass sie fähig sind, sich mit Säuren, die am andern Ende der Reihe stehen, zu verbinden.

Andere organische Gruppen, z. B. das Cyan CN , das Acetyl C_2H_3O das Benzoyl C_7H_5O , liefern, wenn sie in den angeführten Typen an die Stelle des Wasserstoffs treten, Verbindungen, die von den durch Wasserstoff gebildeten Verbindungen entfernter sind als die vorhergehenden, die weiter auf der rechten Seite, nach dem negativen Ende hin ihre Stellung finden. Die durch diese Gruppen gebildeten Verbindungen gleichen mehr der Schwefelsäure als dem Kali.

Folgende Tabelle wird meine Ansicht klarer machen:

	Linkes oder positives Ende.	Mittelglieder.	Rechtes oder negatives Ende.
Typus Wasser $\frac{H}{H} O$	$C_2H_5 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O$ Alkohol. $C_2H_5 \left. \begin{array}{l} \\ C_2H_5 \end{array} \right\} O$ Aether. $C_2H_5 \left. \begin{array}{l} \\ C_2H_5 \end{array} \right\}$ Aethylmethyläther	$C_2H_5 \left. \begin{array}{l} \\ C_2H_5 O \end{array} \right\} O$ Essigäther	$C_2H_5 O \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O$ Essigsäure $C_2H_5 O \left. \begin{array}{l} \\ C_2H_5 O \end{array} \right\} O$ wasserfr. Essigs. $C_2H_5 O \left. \begin{array}{l} \\ C_7H_7 O \end{array} \right\} O$ essigs. Benzoes.
Typus Wasserstoff $\frac{H}{H}$	$C_2H_5 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$ Aethylhydrür $C_2H_5 \left. \begin{array}{l} \\ C_2H_5 \end{array} \right\}$ Aethyl	$CH_3 \left. \begin{array}{l} \\ C_2H_5 O \end{array} \right\}$ Aceton	$C_2H_5 O \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$ Aldehyd. $C_2H_5 O \left. \begin{array}{l} \\ C_2H_5 O \end{array} \right\}$ Acetyl.
Typus Chlorwasserstoffsäure $\frac{H}{Cl}$	$C_2H_5 \left. \begin{array}{l} \\ Cl \end{array} \right\}$ Chlorwasserstoffäther		$C_2H_5 O \left. \begin{array}{l} \\ Cl \end{array} \right\}$ Essigsäurechlorür.
Typus Ammoniak $\frac{H}{H} N$	$C_2H_5 \left. \begin{array}{l} \\ H \\ H \end{array} \right\} N$ Aethylamin $C_2H_5 \left. \begin{array}{l} \\ C_2H_5 \\ H \end{array} \right\} N$ Diäthylamin $C_2H_5 \left. \begin{array}{l} \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} N$ Triäthylamin		$C_2H_5 O \left. \begin{array}{l} \\ H \\ H \end{array} \right\} N$ Acetamin.

Man ersieht aus dieser Tabelle, in welcher man die Repräsentanten der bis jetzt bekannten Hauptarten findet, dass von dem Gesichtspunkte der Reihe der Typen aus, dieselbe Theorie auf die Aether, wie auf die Alkalien, auf Radicale, wie auf die Aldehyde, auf die Alkalien wie auf die Amide angewendet werden kann.

Der Typus *Wasser* bildet, wenn die Hälfte seines Wasserstoffs durch eine Kohlenwasserstoffgruppe CH_3 , C_2H_5 etc. vertreten wird, einen Alkohol; wird der ganze Wasserstoff durch eine solche Gruppe ersetzt, so entsteht der entsprechende Aether.

Vertauscht derselbe Typus die Hälfte seines Wasserstoffs mit einer Gruppe, die zugleich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, so entsteht eine einbasische wasserhaltige Säure, ähnlich der Essigsäure. Werden die

beiden Atome Wasserstoff des Wassers durch dieselbe Gruppe ersetzt, so entsteht die entsprechende wasserfreie Säure. Williamson hat schon dieselbe Zusammenstellung gemacht, deren Exactheit gegenwärtig durch meine Versuche vollständig bewiesen zu sein scheint. Wenn endlich das eine Atom Wasserstoff des Wassers durch eine Kohlenwasserstoffgruppe wie Aethyl oder Methyl vertreten wird, das andere aber durch eine sauerstoffhaltige Gruppe, die der in einer einbasischen Säure enthaltenen Gruppe ähnlich ist, so entsteht der Aether der Säure.

Der Typus *Wasserstoff* kann dieselben Substitutionen als der Typus Wasser erfahren, und ebenso viele Verbindungen bilden.

Die dem Sumpfgas ähnlichen, unter dem Namen *Hydriere* bekannten Verbindungen stehen offenbar zum Wasserstoff in demselben Verhältniss als die Alkohole zum Wasser. Die Radikale Aethyl und Methyl entsprechen den Aethern dieser Alkohole. Die Aldehyde verhalten sich zum Wasserstoff wie die einbasischen Säuren zum Wasser; das Acetyl, Benzoyl und die anderen sauerstoffhaltigen Radikale sind die den wasserfreien Säuren entsprechenden Glieder; die Acetone endlich repräsentiren, wie schon Chancel angegeben hat, die Aether der Aldehyde, und sind mithin für den Wasserstoff, das, was die Aether der einbasischen Säuren für das Wasser sind.

Der Typus *Chlorwasserstoffsäure* bildet eines Theils Chlorwasserstoffätherarten, d. h. Chlorüre, die den Chlorüren von Kalium und andern elektropositiven Elementen ähnlich sind, wenn Kohlenwasserstoffgruppen substituirt werden; anderen Theiles bildet er elektronegative Chlorüre, die den einbasischen Säuren entsprechen, wie Essigsäurechlorür oder Benzoylchlorür, wenn die in den einbasischen Säuren enthaltenen Gruppen substituirt werden.

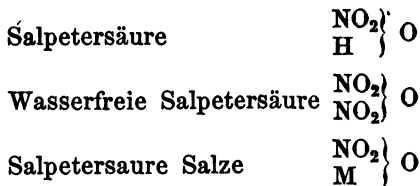
Der Typus *Ammoniak* endlich bildet Alkalien, die fähig sind, sich mit den Säuren zu verbinden oder Amide, die sich mit den Basen (Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd etc.) verbinden, jenachdem der Wasserstoff des Ammoniaks durch Gruppen, die Basen bilden (Alkohole, organische Oxyde), oder durch Gruppen, die organische Säuren

bilden, vertreten wird. Den dem Ammoniumoxydhydrat ähnlichen Körpern entsprechen am andern Ende der Reihe die Amidsäuren.

Man sieht aus dieser Uebersicht, wie sehr die allgemeine Theorie der organischen Verbindungen durch die Anwendung des Begriffs der Reihe vereinfacht wird. Man erschrickt nicht mehr über die Zahl und Verschiedenheit der Verbindungen, denn anstatt nach unzusammenhängenden Specialtheorien formulirt zu sein, zufolge deren man sie Aether, Amide, Alkalien oder Säuren nennt, werden sie zu ebenso vielen Gliedern einer Reihe, und ihre Eigenschaften können nach der Stelle, die sie in der Reihe einnehmen, im Voraus beurtheilt werden. Was übrigens ohne Zweifel zu Gunsten eines solchen Systems entscheidet, das ist die Aehnlichkeit in der Art der Bildung und Zersetzung, die sich bei allen Körpern ausspricht, welche in dem System enthalten sind. Der Versuch beweist in der That, dass die organischen Verbindungen fast immer durch doppelte Zersetzungen, wie man dieselben in der Mineralchemie beobachtet, gebildet werden. Wenn man diese Verbindungen auf eine kleine Anzahl aus der Mineralchemie entlehnter Typen (Wasserstoff, Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak), bezieht, so vereinfacht man offenbar das Studium der organischen Chemie, weil man dann nur die einfachsten Principien der Wissenschaft anzuwenden hat.

Noch ein Wort bevor ich schliesse. Ein berühmter deutscher Chemiker hat geglaubt, die organische Chemie als *die Chemie der zusammengesetzten Radikale* definiren zu können. Setzt er dabei voraus, die Mineralchemie sei die Chemie der einfachen Radikale, so stimme ich dem nicht bei. Denn viele Mineralsäuren enthalten in gleicher Weise wie die organischen zusammengesetzten Radikale. Abgesehen von den Wasserstoffsäuren des Schwefels, Selens, Tellurs, der Kieselerde, der Borsäure, den Wasserstoffsäuren des Fluor, Chlor, Brom und Jod und der phosphorigen Säure enthalten alle Säuren von Metalloiden sauerstoffhaltige Gruppen, die dem Acetyl, Benzoyl u. s. w. ähnlich sind. Die Salpetersäure und salpetersauren Salze

enthalten z. B. offenbar die Gruppe NO_2 und können auf den Typus *Wasser* bezogen werden:



Ich werde übrigens Gelegenheit haben, diese Frage, die alle Aufmerksamkeit verdient, weiter zu verfolgen.

XLIX.

Ueber das Vorkommen von Zink im Pflanzenreich.

Von

Braun.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Es ist bekannt, dass die Galmeihügel Rheinpreussens und des angrenzenden Belgiens eine eigenthümliche Flora besitzen; namentlich wird der Besucher dieser Gegenden durch ein der *Viola tricolor* verwandtes Veilchen überrascht, das seine zahlreichen, schön gelben Blüten in ununterbrochener Folge vom Frühling bis zum späten Herbste entfaltet und in der Gegend von Aachen (bei Stollberg, Hergenrath, auf dem Altenberg u. s. w.) allgemein unter dem Namen des Galmeiveilchens, in der dortigen Volkssprache Kelmesveilchen oder Kelmesblume, bekannt ist. Lejeune hat dieses Veilchen in seiner *Revue de la Flore de Spaa* (1824, p. 49) unter dem Namen *Viola calaminaria* als eigene Art unterschieden, es aber später (im *Compendium Flor. Belg.* 1828) selbst wieder als *Viola lutea* (Smith) bezeichnet. Ebenso betrachten Koch und andere Autoren dasselbe wohl mit Recht als Abart der *Viola lutea* (Smith)

oder *grandiflora* (Huds), eifert Art, die sich von *Viola tricolor* hauptsächlich durch fadenförmige unterirdische Ausläufer, durch welche sie den Winter überdauert, unterscheidet. Von *Viola lutea* der Alpen und Voralpen, so wie von der in den hohen Vogesen auf Granit und Syenitboden vorkommenden Form derselben, welche Spach *Viola (Mnemon) elegans* genannt hat, unterscheidet sich das Galmeiveilchen übrigens wenigstens im Habitus bedeutend, indem seine Stengel mehr niederliegend und am Grunde sehr vielfach verzweigt (daher *V. lutea var. multicaulis* Koch), auch die Blüten im Allgemeinen weniger gross sind. Ich will mich übrigens auf die schwierige Frage, ob das Galmeiveilchen als eigene Art betrachtet werden kann, oder nicht, hier nicht weiter einlassen; die Veilchen aus der Gruppe der *Viola tricolor* bieten dem systematischen Botaniker, ob sie gleich in neuester Zeit ein Gegenstand vielfacher Bearbeitung geworden sind, wegen ihrer ausserordentlichen Wandelbarkeit viele Schwierigkeiten, so dass der richtige Mittelweg zwischen der Vereinigung aller unter *Viola tricolor* und der Unterscheidung sehr zahlreicher Arten, wie sie Jordan versucht hat, schwer zu finden ist.

In Gesellschaft der *Viola calaminaria* finden sich noch mehrere andere für die genannten Galmeihügel charakteristische Pflanzen, von denen ich namentlich *Alsine verna*, *Armeria vulgaris* und *Thlaspi alpestre* (*Thl. calaminare* Lejeune) anführen will, Pflanzen, die, wenn auch in jener Gegend den Galmeihügeln eigenthümlich, doch in vielen anderen Gegenden auf galmeifreiem Boden wachsen.

Die Blütenfarbe von *Viola lutea (grandiflora)* der Alpen und Vogesen wechselt vom dunkelsten Violett durch mancherlei Abstufungen und Mischungen bis zum reinsten Gelb, während die Blüten der *V. calaminaria*, wenigstens in der Gegend von Aachen, fast immer gelb sind, bald dunkler, fast bis ins Dottergelbe, bald leichter weissgelb. Nur an den Grenzen des Galmeigebietes finden sich hier und da Exemplare mit heilvioletten oder bläulichen oder gelb und bläulich gemischten Blüten, welche von Kältenbach in seiner Flora des Aachener Beckens als Bastarde des Galmeiveilchens und der gewöhnlichen *Viola tricolor*,

welche allerdings auf bebautem Land in der Nähe vorkommt, betrachtet werden. Merkwürdig war es mir übrigens, auch eine ächte *Viola calaminaria* mit dunkelvioletter Blüthe zu erhalten, die von meinem Bruder Max bei Blankenrode im Kreise Warburg, im östlichen Theile Westfalens, auf Galmeiboden, und zwar auch dort in Gesellschaft der *Alone verna*, gefunden wurde.

Die am Altenberge wohnenden Bergbeamten versicherten mich, dass das Galmeiveilchen in den Gärten nicht cultivirt werden könne, ohne auszuarten und dem gemeinen dreifarbigen Veilchen ähnlich zu werden. Wahrscheinlich bezieht sich jedoch dieser vermeintliche Uebergang bloss auf eine Veränderung der Blütenfarbe, worüber bereits eingeleitete Culturversuche im hiesigen botanischen Garten Aufschluss geben werden.

Das an den Galmeigehalt des Bodens geknüpfte Vorkommen der *Viola calaminaria*, welches so constant ist, dass selbst bergmännische Versuche auf die blosse Anzeige dieses Veilchens mit Erfolg unternommen worden sind, veranlasste mich bei meiner Anwesenheit in Aachen im Herbste vorigen Jahres Herrn Victor Monheim daselbst, der als Mineralog und Chemiker rühmlichst bekannt ist, zu einer chemischen Untersuchung dieser Pflanze, mit namentlicher Prüfung derselben auf etwaigen Zinkgehalt, aufzufordern. Herr Monheim war so freundlich, meinem Wunsche nachzukommen und theilte mir im November v. J. den nachfolgenden Bericht über eine in seinem Laboratorium und unter seiner Aufsicht von Herrn Friedrich Bellingrodt ausgeführte chemische Untersuchung des erwähnten Veilchens mit, welche ich der physik.-mathem. Classe mit den eigenen Worten des Herrn Bellingrodt vorzulegen um Erlaubniss bitte, und aus welcher sich unzweifelhaft ergibt, dass den bisher bekannten 18 Elementen, welche in den Bau der Pflanze eingehen, das Zink als 19tes beizufügen ist.

„Von Herrn Victor Monheim wurde mir der Auftrag, die *Viola lutea calaminaria*, welche auf den Halden der Zinkgruben und deren Umgebung, so wie auf den Feldern

und Wiesen, die von dem Wasser der Galmeiwäschen erreicht werden, vorkommt, auf Zinkgehalt zu untersuchen.

Zu dem Zwecke wurde die theilweise noch blühende Pflanze im Monat October auf den Halden des Altenberges bei Aachen und in der nächsten Umgebung dieses bedeutenden Zinkwerkes gesammelt.

Das frische, unzerschnittene Kraut mit den Wurzeln wurde, um die adhären den Erdtheilchen vollständig zu entfernen, so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe, 16 bis 18 Stunden mit salzsäurehaltigem Wasser macerirt, nichts Unorganisches an die verdünnte Säure abgab. Kraut und Wurzeln wurden dann fein zerkleinert, mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure während 12 Stunden im Dampfbade digerirt, und nachdem die Pflanzensubstanz von der Flüssigkeit getrennt, der Auszug mit chloresurem Kali behandelt. Aus dem entfärbten Auszug wurde nun, durch Ammoniak im Ueberschuss, Thonerde, organische Substanzen, und das Eisen theilweise gefällt.

Der in dem Filtrate durch Schwefelammonium bewirkte Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, und mit Ammoniak das Eisen vollständig ausgeschieden. Ein Theil der abfiltrirten Flüssigkeit wurde mit Kalilauge gekocht, wo sich Spuren von Mangan abschieden. (Der Manganniederschlag wurde durch Schmelzen mit kohlen saurem Natron und Salpeter auf Platinblech durch die grüne Färbung als solcher constatirt.)

In dem Filtrate wurde durch Schwefelwasserstoffwasser das *Zink* evident nachgewiesen.

Ein anderer Theil der von dem Eisenoxydniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wurde direct mit Schwefelammonium gefällt, der getrocknete Niederschlag im Platintiegel geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet, wieder geglüht, das Ganze mit verdünnter Essigsäure behandelt, und aus der essigsäuren Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser das *Zink* gefällt.

Aus einem andern Theile des von den äusseren Unreinigkeiten befreiten Krautes wurde der Saft abgepresst, und auch darin, nach oben angegebenen Verfahren, das *Zink* deutlich nachgewiesen.“

L.

Ueber die Zusammensetzung der Asche von Kartoffelknollen.

Von

Dr. J. Moser,

Professor der Chemie und Physik an der k. k. höhern landwirthschaftlichen Lehranstalt zu Ungarisch-Altenburg.

(Im Anzuge a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. Bd. XL III. Heft. Octbr.)

Die untersuchten zwei Sorten von gesunden Kartoffelknollen stammten aus der Lombardie.

Die Einäscherung der sorgfältig gereinigten, zerschnittenen und in Steinguttiegeln verkohlten Knollen geschah nach Dr. Strecker's Angabe in der Muffel bei möglichst niedriger Temperatur, wodurch eine wohl nicht völlig kohlenfreie Asche erzielt wurde, dagegen aber auch kein Verlust an Chloriden u. s. w. eintreten konnte. Die letzten Antheile der Kohle in der Asche liessen sich weder durch fortgesetzte Einwirkung einer sehr gelinden Rothglut in der Muffel, noch durch Anwendung stärkerer Glühhitze über der Spirituslampe entfernen; und weil in letzterem Fall immer ein auf Verluste an Chloriden und Schwefelsäure deutendes Zusammenbacken der Asche eintrat, so wurde die rückständige Kohle bei der Asche gelassen, und ihre Menge durch Zurückwägen bestimmt.

Die Asche wurde mit verdünnter Salpetersäure bei 50—60° C. über eine Stunde digerirt, und die rückständige Kohle auf einem kleinen Filtrum gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Im Filtrate wurden Chlor, Schwefelsäure und Kieselsäure auf die gewöhnliche Art abgeschieden. Zur Bestimmung der Phosphorsäure, welche in der Ueberschuss an Alkalien enthaltenden Asche nur als dreibasige Säure vorkommt, wurde der in den Laboratorien von Liebig, Fresenius u. A., derzeit bei der Analyse von Pflanzenaschen verfolgte Gang gewählt, welcher sich auf die Unlöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxydes

[$2\text{Fe}_2\text{O}_3$, 3PO_5], so wie des oxalsauren Kalkes in Essigsäure, und auf die Löslichkeit des phosphorsauren Calcium- und Magniumoxydes in derselben Säure stützt. Es wurde deshalb das von der abgeschiedenen Kieselsäure erhaltene Filtrat erhitzt, mit Ammon fast neutralisirt und dann mit essigsaurem Ammon im Ueberschusse versetzt, um das phosphorsaure Eisenoxyd abzuscheiden. Ist die Flüssigkeit hinreichend *verdünnt* und heiss, so hat man nicht zu besorgen, dass mit dem phosphorsauren Eisenoxyde auch ein Theil der phosphorsauren alkalischen Erden sich abscheidet, was stets erfolgt, wenn die Flüssigkeit concentrirt ist. Das essigsaure Filtrat vom phosphorsauren Eisenoxyd wurde zur Abscheidung des Kalkes mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammon versetzt und der Niederschlag nach 24 Stunden filtrirt. Das Filtrat, welches noch freie Essigsäure enthalten muss, gab mit Ammon übersättigt die Magnesia sammt einem Theil der Phosphorsäure; der noch im Filtrat enthaltene Rest der Phosphorsäure wurde durch schwefelsaure Magnesialösung (die mit Chlorammonium versetzt ist), ausgefällt.

Zur Trennung der überschüssig zugesetzten schwefelsauren Magnesia von den Alkalien diente essigsaurer Baryt; die Alkalien wurden als Chloride durch Platinchlorid getrennt, und ward auch das Chlornatrium durch direkte Wägung bestimmt, so dass nur die Kohlensäure aus dem Verluste zu berechnen kam; übrigens wurden auch direkte Kohlensäurebestimmungen gemacht, deren Ergebnisse mit den berechneten gut stimmend — unter den Resultaten — folgen.

Bezüglich der rückständigen Kohle ist noch zu erwähnen, dass dieselbe, nachdem ihr Gewicht bestimmt war, sammt dem Filter eingeäschert wurde. Die geringe Menge dieser meistens lichtgrauen und sandfreien Asche wurde derjenigen Flüssigkeit zugesetzt, die behufs der Kieselsäureabscheidung eingedampft wurde.

Resultate der Analyse:

1. Gehalt an Wasser und an Trockensubstanz.

Die Knollen der Sorte Nr. I enthielten in 100 Theilen:

76,027 p. C. Wasser und
23,973 „ „ Trockensubstanz.

Die Knollen der Sorte Nr. II enthielten in 100 Theilen:

80,135 p. C. Wasser und
19,865 „ „ Trockensubstanz.

2. Aschengehalt der Knollen.

Derselbe beträgt (nach Abzug der Kohle)

bei Nr. I 1,039 p. C. der frischen oder 4,334 p. C. der
trockenen Substanz.

„ „ II 1,151 „ „ „ „ oder 5,798 p. C. der
trockenen Substanz

Wird von diesen Zahlen noch der Gehalt der Aschen an Kohlensäure abgerechnet, um aus der nachfolgenden Zusammenstellung (3) die Erschöpfung des Bodens an Mineralsubstanz direkt berechnen zu können, so ergibt sich ein

Aschengehalt nach Abzug der Kohlensäure:

bei Nr. I von 0,919 p. C. der frischen oder 3,846 p. C. der
trockenen Substanz

„ „ II „ 1,045 „ „ „ „ oder 5,178 p. C. der
trockenen Substanz.

**3. Procentische Zusammensetzung der Asche
(mit Ausschluss der Kohlensäure).**

In 100 Theilen Asche sind enthalten:

	bei Nr. I.	bei Nr. II.
Chlorkalium	1,098	4,110
Chlornatrium	2,914	3,085
Kaliumoxyd	66,561	63,550
Eisenoxyd	0,792	0,453
Kalk	1,592	1,803
Magnesia	3,662	4,261
Phosphorsäure	17,548	18,578
Schwefelsäure	4,559	3,920
Kieselsäure	1,345	0,237
Mangan	Spuren.	Spuren.
	<hr/>	<hr/>
	100,071	99,997

Durchschnittl. Kohlensäuremenge 10,91 p. C. 10,34 p. C. der Asche.

Alle diese Zahlen sind ein Mittel von mindestens je zwei gut stimmenden Daten. Bezüglich der sub 1 und 2 angeführten ist zu erwähnen, dass die Knollen ungeachtet des weiten Transportes ganz frisch aussahen, dass also die Bestimmungen über den Wassergehalt wenigstens nahezu richtig sind.

Dem äussern Ansehen nach unterschieden sich diese Knollen nur dadurch, dass Nr. I eine etwas hellere Schale hatte; bei Nr. II zeigten sich im Innern blassrothe Ringe.

Beide Sorten gehören zu den feinschaligen Kartoffeln. Während des Winters wurden die Knollen in einem eben-erdigen etwas feuchten Locale aufbewahrt, erhielten sich daselbst ganz frisch, und hatten sämtliche Knollen gegen Ende März reichlich Keime getrieben.

Zur Vergleichung der Resultate sind die eben angeführten Analysen mit denen von Boussingault, Way und Herapath in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt. Bei der Abhängigkeit der Resultate von den Methoden der Untersuchung erschien es wichtig, die Daten der zwei letztgenannten Analytiker aufzuführen, weil sie mehrere Untersuchungen anstellten, die wenigstens unter sich vergleichbar sind oder sein sollen. Boussingault's Arbeit wurde mit aufgenommen, weil sie am häufigsten citirt und zu weitem Berechnungen benutzt wird.

Tabelle I.

Analytiker:	Boussingault.		Way.				Herapath.				Moser.			
	Gedüngter Boden.	I.	Gut gedüngter Boden.		Permanente Kartoffelernte.	Wechselnde Kartoffelernte.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
			II.	III.										
Culturverhältnisse:														
Fortlaufende Nr. der Analysen:														
Aschen-(der frischen gehalt (d. trockn. Subst. Die Asche enth. in 100 Th.:	0,93	3,90	0,76	1,27	1,08	1,302	1,060	1,270	1,095	0,88	1,039	1,151	1,039	1,151
Chlorkalium	6,59	—	8,15	4,12	2,21	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	—	1,098	4,110	2,914	3,085
Chlornatrium	56,50	56,50	2,46	56,03	56,79	69,68	65,82	70,59	69,98	2,45	2,914	3,085	3,662	4,261
Kali	0,58	0,58	46,97	?	0,95	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	62,11	66,561	63,550	66,561	63,550
Natron	2,09	2,09	?	?	?	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0,792	—	0,792	0,453
Eisenoxyd	6,29	6,29	3,32	5,46	3,06	2,97	1,84	4,96	5,0	3,30	1,592	1,803	1,592	1,803
Magnesia	13,16	13,16	13,57	10,46	7,79	6,49	5,49	5,01	2,11	3,50	3,662	4,261	3,662	4,261
Phosphorsäure	8,27	8,27	11,95	15,99	18,40	17,22	20,83	14,89	14,36	20,67	17,548	18,578	17,548	18,578
Schwefelsäure	6,52	6,52	6,43	5,60	2,69	3,61	6,00	4,32	7,53	7,94	4,559	3,920	4,559	3,920
Kieselsäure	12,610	12,610	7,15	2,34	8,11	Spuren	Spuren	0,163	Spuren	Spuren	1,345	0,237	1,345	0,237
Sauerstoffmenge der Alkalien u. alkal. Erden	12,610	12,610	14,353	15,261	13,911	15,365	13,902	15,421	14,158	12,892	13,225	13,019	13,225	13,019
Verhältniss d. Phosphors. zum Sauerst. d. Alkalien und alkalischen Erden	1 : 0,96	1 : 0,96	1 : 1,20	1 : 0,95	1 : 0,76	1 : 0,89	1 : 0,67	1 : 1,03	1 : 0,98	1 : 0,62	1 : 0,75	1 : 0,70	1 : 0,75	1 : 0,70

) Ohne Zweifel sind diese Knollen — nach dem Zustande der Bodencultur in der Lombardie zu schliessen — auf frisch gedüngten oder wenigstens gut bearbeiteten Aeckern gezogen worden.

Die in dieser Tabelle neben einander stehenden Zahlen zeigen auffallende Verschiedenheiten sowohl in der Aschenmenge als auch in der Qualität und Quantität der Aschenbestandtheile. Wie die vorletzte Querspalte ausweist, ist der Versuch, diese Verschiedenheiten wenigstens bezüglich der Basen in eine Uebereinstimmung zu bringen, nicht sehr günstig ausgefallen; ein Gleiches ist der Fall in Bezug auf das in der letzten Querspalte angeführte Verhältniss der Phosphorsäure zum Sauerstoff der Alkalien und alkalischen Erden.

Die Verschiedenheiten obiger Angaben in den qualitativen und quantitativen Verhältnissen von Chlorkalium, Chlornatrium und Kieselsäure finden wohl darin eine Erklärung, dass die im Boden sich entwickelnden Knollen von den leicht löslichen Chloriden der Alkalien, je nachdem diese in grösserer oder geringerer Menge vorhanden sind, auch wechselnde Mengen aufnehmen, während die Kieselsäure ebensowohl auf diese Art, sowie überdem noch als zufällige Verunreinigung in die Asche gelangen kann; es wird daher der Schluss nicht gewagt sein, dass diese Bestandtheile in der Asche der Kartoffelknollen nicht zu den *wesentlichen* gehören, ein Aehnliches dürfte vom Eisenoxyd, dessen Menge von aussen gegen innen (wie ich mich mehrfach überzeugte) beträchtlich abnimmt. Lässt man nun diese als nicht wesentlich zu betrachtenden Bestandtheile der Asche aus den in der Tabelle I. angeführten Analysen weg, und berechnet dann aus dem Reste wieder die procentische Zusammensetzung der Asche, so ergeben sich die in der Tabelle II. zusammengestellten Zahlen:

Tabelle II.

	Bous-singault		Way				Herapath					Moser	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	X.	XI.
Kali	65,46	57,02	59,90	63,32	69,68	65,82	70,75	69,98	63,68	70,87	68,89	70,87	68,89
Natron	—	—	—	1,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalk	2,42	4,04	5,84	3,41	2,97	1,84	4,97	5,0	3,39	1,69	1,96	3,89	1,96
Magnesia	7,29	16,54	11,18	8,68	6,49	5,49	5,03	2,11	3,59	3,89	4,62	18,72	4,62
Phosphorsäure	15,25	14,56	17,09	20,52	17,22	20,83	14,92	14,36	21,20	18,72	20,17	18,72	20,17
Schwefelsäure	9,58	7,84	5,99	3,00	3,61	6,00	4,33	7,53	8,14	4,85	4,26	4,85	4,26
Sauerstoffmenge der Alka- lien u. alkalischen Erden	14,725	17,453	16,314	15,477	15,365	13,902	15,449	14,158	13,222	14,076	13,470	14,076	13,470

Durch diese Umrechnung werden die quantitativen Angaben der einzelnen Analytiker über das Kaliumoxyd und die Phosphorsäure bedeutend näher gerückt, während das *relative* Verhältniss des Kali zu Kalk und Magnesia, so wie das der letzteren zwei unter sich dasselbe bleibt. Die Unterschiede in der Sauerstoffmenge der Basen werden noch zufällig grösser, weil sie proportionirt mit den eliminirten Zahlen steigen; das Verhältniss der Phosphorsäure zum Sauerstoff der Basen bleibt dagegen wieder dasselbe, wie in der Tabelle I. Wenn auch diese letzte Tabelle noch beträchtliche Differenzen ausweist, so dürften die darin zusammengestellten Zahlen doch Anhaltspunkte zu quantitativen Mischungsverhältnissen geben, behufs der Ausführung von synthetischen Versuchen, die uns über die, die Aschen der Pflanzen betreffenden Fragen wohl nur allein genügenden und sichern Aufschluss geben können.

LI.

Untersuchung von Ackererden aus dem Banate.

Von

Rudolph Ritter von Hauer.

(Im Auszuge aus dem Jahrb. d. k. k. geologischen Reichsanstalt.
3. Jahrg. 1852. IV. Vierteljahr. S. 81.)

Die durch ihre ausserordentliche Ertragsfähigkeit für landwirthschaftliche Culturpflanzen aller Art, insbesondere für Cerealien und Oelfrüchte, so sehr berühmten Bodenarten des Banates haben schon lange den Wunsch nach einer wissenschaftlichen Untersuchung derselben rege gemacht. Der Verf. hat eine solche im Laboratorio der k. k. geologischen Reichsanstalt ausgeführt.

Die Erden wurden an verschiedenen weit von einander entlegenen Punkten des Banates mit grosser Sorgfalt ge-

sammelt, und waren daher wohl geeignet, ein Bild von der Bodenbeschaffenheit dieses Landstriches zu geben. Die Aufsammlung geschah in der Umgebung folgender Orte zur Zeit des Frühjahrsanbaues von ungedüngtem Boden:

Von Mitrovitz in Syrmien, Peterwardeiner Regiments-Bezirk.

Von Zombor und von Theresiopel im Bacser Comitate, wo besonders Weizen, Gerste und Mais gebaut werden.

Von Foen und von Toba, zwischen Hatzfeld und Gross-Kikinda, im Torontaler Comitate, an welchem letzterem Ort besonders Reps gedeiht.

Von Lippa und von Zsebely im Temescher Bezirk.

Von jedem dieser Punkte wurden Proben von drei Erdschichten eingesendet, und zwar 1) die oberste, unter der Bearbeitung des Pfluges stehende, die Ackerkrume bis auf eine Tiefe von sechs Zoll, der gewöhnlichen Tiefe der dortigen Bearbeitung; 2) die nächst tiefere, der Untergrund bis auf eine Tiefe von zwei Fuss; 3) eine noch tiefere, bis zu fünf und sechs Fuss Tiefe. Bei allen Sorten war entsprechende Rücksicht auf die Quantität genommen (von jeder 10 bis 20 Pfund), so dass man eine ziemlich richtige Durchschnittsbeschaffenheit derselben ermitteln konnte. Sämmtliche Erdproben wurden, jede für sich, der chemischen Analyse unterzogen, wobei hauptsächlich der von Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse angegebene Gang zur Untersuchung der Bodenarten befolgt wurde; doch habe ich mir hierbei einige Abweichungen erlaubt, namentlich in Bezug der Wasserauszüge und der Bestimmung der organischen Substanzen, die die Analyse bedeutend vereinfachen und dem Zwecke einer Bodenuntersuchung genügen dürften.

In Betreff der in Wasser löslichen Substanzen einer Ackererde unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass sie zunächst als die wichtigsten Bestandtheile derselben erscheinen, aber in den vorliegenden Analysen bin ich doch auf eine Bestimmung derselben nicht eingegangen, aus dem Grunde, weil die Quantität der in Wasser löslichen Theile sehr variabel ist, und ihre Ermittlung ungenügende Resultate liefert, denn es werden dadurch doch nicht alle

den Pflanzen zugänglichen Nahrungsstoffe nachgewiesen, indem in der Natur die Aufschliessung der Bodenbestandtheile durch Vermittlung noch anderer Agentien stattfindet, als des destillirten Wassers, so z. B. der unlöslichen kohlen-sauren Salze und der Silicate durch Vermittlung der Kohlensäure. Es wurden deshalb keine besondern Was-serauszüge gemacht, sondern die in Wasser löslichen Theile zugleich mit den in Säuren löslichen bestimmt.

Ebenso schien es mir genügend, eine annähernde Bestimmung der organischen Substanzen im Ganzen zu geben, ohne auf eine Detail-Untersuchung der einzelnen Humusbestandtheile, als der mannigfaltigen Humussäuren, Wachs, Harz, Kohle u. s. w. einzugehen, da einerseits der Antheil, den diese Zersetzungsprodukte an der Ernährung der Pflanzen nehmen, noch nicht gehörig festgestellt ist, andererseits aber die Humusbestandtheile in fortwährender Veränderung begriffen sind, so dass eine genaue Analyse derselben nur für einen ganz kurzen Zeitraum richtig sein kann. Die Bestimmung der organischen Bestandtheile geschah durch vorsichtiges Glühen der bei 100° C. getrockneten Erde.

Als der wichtigste Theil erschien die Bestimmung der in Säuren löslichen Bestandtheile, gleichsam der Vorrathskammer an mineralischen Nahrungsstoffen, die durch allmähliche Zersetzung der Pflanze zugeführt werden. Hierzu wurden etwa 70 bis 80 Grm. der feingepulverten Erde in Salzsäure gelöst, gekocht, vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt und das Filtrat unter Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockne abgedampft, sodann in Wasser und etwas Salzsäure gelöst und von der ungelöst gebliebenen Kieselerde abfiltrirt. Der unlösliche Rückstand wurde mit Schwefelsäure gekocht, welche aber gewöhnlich nur noch etwas Kieselerde auflöste.

Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit den Waschwassern gemischt, dann abgewogen und in zwei Theile getheilt, A und B.

A) wurde mit Salmiak, dann mit Ammoniak versetzt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag wurde nach dem Waschen in Salzsäure gelöst, dann mit Aetzkali wieder

gefällt, eine Stunde lang gekocht und die Thonerdelösung von dem ungelöst gebliebenen Eisenoxyd heiss abfiltrirt und gewaschen. Das Filtrat wurde dann mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak und Schwefelammonium die Thonerde gefällt. Eben so wurde der Eisen-Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt.

Im Filtrat vom Eisen- und Thonerde - Niederschlag wurde die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Magnesia mit phosphorsaurem Natron bestimmt.

B) diente zur Bestimmung der Alkalien. Nach Ausfällung der übrigen Basen, mit Ausnahme der Magnesia, wurde die Lösung zur Trockne verdampft und bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze geglüht; der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Magnesia durch Zusatz von Aetzbaryt niedergeschlagen und filtrirt. Im Filtrat wurde der überschüssige Baryt durch kohlen-saures Ammoniak entfernt; die Flüssigkeit sodann mit etwas Salzsäure versetzt und abermals abgedampft und geglüht. Die geglühte Masse wurde gewogen und gab die Gesammtmenge der an Chlor gebundenen fixen Alkalien; sie wurde dann in Salzsäure und Weingeist gelöst und mit Platinchlorid das Kali bestimmt. Als Controlbestimmung wurde hierbei mehrmals die von Dr. List*) vorgeschlagene Methode zur indirekten Bestimmung von Kali und Natron neben Magnesia angewendet, und hierbei ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten, aus denen das Mittel gezogen wurde.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah mittelst des von Fresenius angegebenen Apparates. Die Bestimmung wurde gewöhnlich zwei Mal gemacht, und daraus das Mittel gezogen.

Besondere Quantitäten von je etwa 10 Grm. dienten zur Bestimmung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum und des Chlors mittelst salpetersaurem Silberoxyd; endlich eine Quantität von etwa 30 Grm. zur Bestimmung der

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 117.

Phosphorsäure. Diese geschah mit molybdänsaurem Ammoniak nach der von Sonnenschein*) angegebenen Methode. Da der Phosphorsäure-Niederschlag sich bei grösserer Menge von Phosphorsäure wieder löst, und das molybdänsaure Ammoniak wirklich nur sehr geringe Mengen niederschlägt, so gebrauchte ich die Vorsicht, die zu prüfende Lösung abzuwägen und zu einer beträchtlichen Menge des mit Salzsäure sauer gemachten Reagens so lange unter Erwärmen von ihr zuzusetzen, bis ein deutlicher Niederschlag entstand, der dann auf die verbrauchte Menge der Flüssigkeit, und von dieser auf die Gesamtmenge berechnet wurde.

Zur genaueren Prüfung der in Säuren unlöslichen Rückstände wurden diese bei einigen Bodenarten mit kohlen-saurem Natron geschmolzen, und hauptsächlich auf Phosphorsäure und Alkalien untersucht, welche Bestandtheile jedoch nicht in bedeutend grösserer Menge als in dem löslichen Antheile des Bodens auftreten; Kali wurde nirgends über 2, Natron nicht über 1,2 p. C. und Phosphorsäure nicht über 0,4 p. C. gefunden; die Kieselerde beträgt zwischen 56 und 78 p. C., das Uebrige ist Thonerde, Eisenoxyd und Kalkerde.

Neben der chemischen Analyse wurde ferner besondere Rücksicht auf die Ausmittlung der physikalischen Eigenschaften der Erdarten genommen, deren grösser Einfluss auf das Wachsthum und Gedeihen der Pflanzen immer mehr anerkannt wird, wie z. B. aus den vortrefflichen Werken von Wolff**) und Fraas***) zu ersehen ist. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften, als specifisches Gewicht, absolutes Gewicht im nassen und trocknen Zustande, die Fähigkeit, eine grössere oder geringere Quantität Wasser in sich aufzunehmen, gewöhnlich mit dem Namen der wasserfassenden Kraft bezeichnet, ferner die Quantität des an die lufttrockne Erde gebundenen Wassers

*) Dies. Journ. Bd. LIII, S. 342.

**) Die naturgesetzlichen Grundlagen des Ackerbaues, I. Band, S. 276 u. a. a. O.

***) Geschichte der Landwirthschaft, IV, S. 198.

(hygroskopischen Wassers), wurden nebst den übrigen Eigenschaften, die sich nicht in Zahlen ausdrücken lassen, grösstentheils nach den von Schübler angegebenen Methoden ermittelt.

Was das äussere Ansehen der Erden betrifft, so ist die Farbe derselben bei den obersten Schichten eine ziemlich verschiedene; je nach der Menge der organischen Bestandtheile erscheint sie mehr oder weniger dunkelgrau und braun, einige werden nach dem Befeuchten mit Wasser fast ganz schwarz, wie z. B. die von Toba, Zombor und Theresiopel. Die dunkle Farbe hält oft bis weit in den Untergrund an, und selbst bei 5 und 6 Fuss Tiefe findet man oft noch zahlreiche feine Wurzelfasern. Fast alle Erden fühlen sich etwas rauh an, wenn man sie zwischen den Fingern reibt; der Sand besitzt aber eine solche Feinheit, dass selbst mit der Loupe eine Unterscheidung der einzelnen Körner kaum möglich ist. Grössere Steine fehlen durchaus; nur in der Ebene zwischen Gross-Kikinda und Temesvár zeigen sich erratische Findlinge von Gneiss, oft bis in ziemliche Tiefen, über deren ursprünglichen Fundort aber noch keine Untersuchungen vorliegen. Dagegen kommen hie und da in den tieferen Lagen kleine Concretionen von kohlen saurem Kalk vor, und in den untersten Schichten von Toba und Tombor finden sich zahlreiche kleine Süsswasserschnecken.

Die Consistenz ist bei den meisten eine nicht sehr bedeutende, die Schollen sind gewöhnlich leicht zerdrückbar, zerfallen sehr leicht im Wasser und setzen sich darin schnell zu Boden, wobei die gröbereren Gemengtheile ein blättriges, lettenartiges Ansehen annehmen. Die tieferen Schichten sind gewöhnlich bündiger, Thon oder Kalk herrscht vor, ihre Farbe geht daher mehr ins lichtgraue, gelbliche und blaue, oft sind sie roth gefleckt von Eisenoxyd. Bei einigen finden sich grössere Knollen von sehr fettem blauen Thon.

Werden die Erden mit Wasser begossen, so nehmen sie dies unter Zischen auf; sie zeigen dann deutlichen Thongeruch und bekommen beim Trocknen Sprünge.

Eine merkwürdige Eigenschaft ist die, dass sich Thon und Sand in den unlöslichen Rückständen durch Schlämmen nicht trennen lassen. Trotz sorgfältig angestellter und wiederholter Versuche mittelst des Schulze'schen Schlämm-Apparates konnte es nicht gelingen, eine Trennung dieser beiden Bestandtheile zu Stande zu bringen, und es konnten höchstens gröbere und feinere Gemengtheile geschieden werden. Diese Erscheinung ist um so auffallender, da auch einige von den, wegen ihrer hohen Fruchtbarkeit berühmten sogenannten Schwarzerden (Tscherno-sem) des südlichen Russlands, die von Prof. Schmidt*) untersucht wurden, ein ganz ähnliches Verhalten zeigen. Unter dem Mikroskope lassen sich in diesen Rückständen fast nur kleine Quarkörner mit wenigen Glimmer- und Feldspaththeilchen unterscheiden, und doch ist der äussere Charakter der Bodenarten mehr übereinstimmend mit Thon- und Lehm-boden, als mit Sandboden. Bloss die Erden von Foen machen hievon eine Ausnahme, da diese eine bedeutend grössere Menge von Glimmertheilchen enthalten.

Im Folgenden sind nun die gefundenen Zahlen-Resultate näher auseinander gesetzt; die in Zahlen angegebenen physikalischen Eigenschaften beziehen sich auf den Obergrund, sonst ist mit A der Obergrund, mit B der Untergrund, mit C die unterste Schichte bezeichnet. Die Alkalien bei B sind an Chlor gebunden berechnet.

I. Mitrovitz in Syrmien, Peterwardeiner Regiments-Besirk.

Sandiger Lehm, gleichförmig und tiefgründig, gelbbraun, die unterste Lage ein gelblicher Kalkmergel.

Specifisches Gewicht = 2,51.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 69 Pfund.

„ „ „ nass 81 „

Wasserfassende Kraft = 64,3 p. C.

*) Dies. Journ. Bd. XLIX, S. 128.

Hygroskopisches Wasser A. B. C.
 3,87 p.C. 3,11 p.C. 2,82 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde
 sind enthalten:

Organische Bestandtheile	4,84	3,93	2,30
Kohlensäure	0,83	1,76	11,78
Kieselsäure	0,92	0,83	0,74
Phosphorsäure	0,04	Spur	Spur
Chlor	Spur	—	—
Eisenoxyd	8,10	14,30	17,11
Thonerde	4,02		
Kalkerde	1,85	3,53	14,43
Magnesia	0,04	0,05	0,08
Kali	0,19	0,14	0,11
Natron	0,24		
Unlöslicher Rückstand	79,44	74,51	59,67
	100,51	99,05	98,91

II. Maria-Theresiopel, Bacser Comit.ät.

Kräftiger humoser Thonboden, sehr gleichförmig und tiefgründig, Farbe dunkelgrau und braun.

Specifisches Gewicht = 2,16.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 67 Pfund.

„ „ „ nass 94 „

Wasserafassende Kraft = 59,1 p. C.

Hygroskopisches Wasser A. B. C.
 3,50 p.C. 2,93 p.C. 2,98 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde
 sind enthalten:

Organische Bestandtheile	8,91	5,53	3,73
Kohlensäure	2,85	5,42	6,86
Kieselsäure	0,21	0,55	0,32
Phosphorsäure	0,13	0,13	0,14
Schwefelsäure	0,36	0,13	0,09
Chlor	0,04	Spur	Spur
Eisenoxyd	3,88	7,93	17,00
Thonerde	2,16		
Kalkerde	3,07	7,25	8,30
Magnesia	Spur	Spur	—
Kali	0,16	0,09	0,03
Natron	0,17		
Unlöslicher Rückstand	76,36	72,10	71,03
	98,30	99,13	99,45

III. Zombor, Bacser Comit.ät.

Humoser, sandiger Lehmboden, gleichförmig und tiefgründig, die Unterlage thonig und kalkig, Farbe dunkelgrau.

Specifisches Gewicht = 2,13.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 58 Pfund.

„ „ „ nass 86 „

Wasserfassende Kraft = 58 p. C.

	A.	B.	C.
Hyroskopisches Wasser	3,21 p.C.	2,59 p.C.	1,82 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde
sind enthalten:

Organische Bestandtheile	7,39	4,55	2,81
Kohlensäure	4,02	6,79	9,97
Kieselsäure	0,72	1,14	0,50
Phosphorsäure	0,23	0,14	0,07
Schwefelsäure	0,04	0,08	0,06
Chlor	0,13	Spur	—
Eisenoxyd	5,35)	7,74	15,95
Thonerde	1,45)		10,98
Kalkerde	5,56	8,94	14,28
Magnesia	0,17	0,14	0,59
Kali	0,10)	0,59	10,06
Natron	0,07)		Spur
Unlöslicher Rückstand	73,27	69,09	63,77
	98,50	99,20	99,58

IV. Toba, Torontäler Comit.

Humoser Lehmboden von fast schwarzer Farbe, der Untergrund ist ein gelblich-grauer Mergel von vorwaltend thoniger Beschaffenheit.

Specifisches Gewicht = 1,79.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 62 Pfund.

„ „ „ nass 84 „

Wasserfassende Kraft = 68,2 p. C.

	A.	B.	C.
Hyroskopisches Wasser	5,23 p.C.	2,92 p.C.	3,83 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde
sind enthalten:

Organische Bestandtheile	9,55	2,03	1,85
Kohlensäure	0,39	9,13	6,48
Kieselsäure	0,17	0,25	0,27
Phosphorsäure	0,07	0,08	0,14
Schwefelsäure	0,04	0,06	0,39
Eisenoxyd	5,23)	10,29	15,84
Thonerde	2,82)		1,85
Kalkerde	1,81	10,67	8,60
Magnesia	0,07	0,03	0,36
Kali	0,22)	1,05	10,23
Natron	0,41)		Spur
Unlöslicher Rückstand	79,72	65,91	72,67
	100,20	99,50	98,68

V. Foen, Torontaler Comit.

Humoser Thonboden, fast schwarz, gleichförmig und tiefgründig, die Unterlage ein sandiger Mergel von grau-blauer und gelblicher Farbe.

Specifisches Gewicht = 2,18.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 61 Pfund.

" " " " nass 81 "

Wasserfassende Kraft = 64,9 p. C.

	A,	B.	C.
Hyroskopisches Wasser	5,26 p.C.	4,19 p.C.	2,55 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde
sind enthalten:

Organische Bestandtheile	7,42	4,50	3,29
Kohlensäure	0,34	0,41	3,49
Kieselsäure	0,35	0,21	1,00
Phosphorsäure	0,03	Spur	Spur
Chlor	Spur	Spur	—
Eisenoxyd	2,95	6,96	13,71
Thonerde	3,14	10,65	10,65
Kalkerde	0,63	0,45	5,89
Magnesia	0,52	0,69	1,72
Kali	0,20	10,07	10,07
Natron	0,11	0,37	10,04
Unlöslicher Rückstand	83,57	86,02	78,48
	99,26	100,51	98,34

VI. Zsebely, Temescher Bezirk.

Humoser Thonboden, tiefgründig und gleichförmig dunkelgrau, die unterste Schichte ein gelblicher, fester, thoniger Boden.

Specifisches Gewicht = 2,27.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 71 Pfund.

" " " " nass 83 "

Wasserfassende Kraft 60,6 p. C.

	A.	B.	C.
Hyroskopisches Wasser	3,92 p.C.	2,75 p.C.	2,74 p.C.

In 100 Th. wasserfr. Erde:	A.	B.	C.
Organische Bestandtheile	8,62	6,03	3,61
Kohlensäure	0,38	0,48	3,06
Kieselsäure	0,55	0,45	0,81
Phosphorsäure	Spur	Spur	Spur
Schwefelsäure	Spur	Spur	Spur
Eisenoxyd	2,82}	5,98	4,69
Thonerde	1,18{		1,91
Kalkerde	0,40	0,54	5,24
Magnesia	0,03	0,12	0,09
Kali	0,09}	0,22	0,18
Natron	0,15{		0,16
Unlöslicher Rückstand	84,40	85,11	78,65
	98,62	98,93	98,40

VII. Lippa, Temescher Bezirk.

Sandiger Lehmboden, sehr gleichförmig, gelblichbraun, gegen die Tiefe zu in ungleichförmigen Thon und Letten übergehend.

Specifisches Gewicht = 2,14.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 61 Pfund.

„ „ „ „ nass 72 „
Wasserfassende Kraft 46,1 p. C.

Hyroskopisches Wasser A. B. C.
3,00 p. C. 4,57 p. C. 4,28 p. C.

In 100 Th. wasserfreier Erde
sind enthalten:

Organische Bestandtheile	4,83	3,55	3,29
Kohlensäure	Spur	Spur	0,17
Kieselsäure	0,27	0,59	0,14
Phosphorsäure	0,04	0,03	—
Chlor	Spur	—	—
Eisenoxyd	3,75}	8,77	4,75
Thonerde	0,73{		3,60
Kalkerde	0,18	0,07	0,16
Magnesia	0,10	0,06	0,04
Kali	0,05}	0,11	0,08
Natron	0,03{		0,06
Unlöslicher Rückstand	89,23	86,23	86,61
	99,21	99,41	98,90

Ausser den in den vorstehenden Analysen angeführten Bestandtheilen finden sich zuweilen auch noch Spuren von Eisenoxydul, das aber seiner geringen Menge wegen von keiner Bedeutung ist, und daher nicht besonders bestimmt wurde. Eben so ist Mangan nur in Spuren vorhanden. Stickstoff liess sich gewöhnlich in den oberen Schichten nachweisen, indem befeuchtetes rothes Lakmuspapier, beim Glühen der Erde darüber gehalten, schwach gebläut wurde.

Betrachtet man die angeführten Analysen etwas näher, so ergibt sich, vielleicht mit Ausnahme der grossen Menge an organischen Bestandtheilen, keine besondere Veranlassung, die hohe Ertragsfähigkeit der Bodenarten auf ihre chemische Zusammensetzung allein zu gründen; es sind zwar alle zur Constitution eines fruchtbaren Ackerbodens erforderlichen Bestandtheile vorhanden; allein eben jene Bestandtheile, denen man eine besonders günstige Wirkung auf die Vegetation zuzuschreiben pflegt, nämlich Kali, Natron und Phosphorsäure; treten nicht in dem Maasse auf, wie z. B. in den Schwarzerden von Russland, worin die Analysen von Prof. Petzholdt*) an fixen Alkalien bis zu 17 p. C. und an Phosphorsäure bis zu 3 p. C. (auf 100 Theile der in Salzsäure löslichen Substanzen berechnet) nachweisen. Die geringe Menge an den genannten Substanzen darf jedoch nicht befremden; wenn auch in der procentischen Zusammensetzung ihre Quantität nicht bedeutend erscheint, so ist doch der Boden hinreichend versehen, um noch für eine lange Reihe von Jahren die Pflanzen damit zu versorgen; denn gesetzt, es wäre durchschnittlich nur 0,01 p. C. Phosphorsäure vorhanden, so würde dies bei einer Tiefe der den Wurzeln zugänglichen Erdschichte von nur einem Fuss, doch noch für ein Joch 1700 Pfund Phosphorsäure betragen; da aber nach den Zusammenstellungen von Fresenius**) durch eine mittlere Weizenernte dem Boden etwa 20 Pfund Phosphorsäure auf ein Joch entzogen werden, so würde die vorhandene Quantität noch für 85 Ernten ausreichen.

Ferner ist es durchaus nicht festgestellt, dass die Pflanzen auf einem alkalienreichen Boden mehr Alkalien aufnehmen, als auf einem solchen, der diese Bestandtheile in geringerer Menge enthält. Die in dieser Beziehung in neuerer Zeit gemachten Versuche sprechen alle dagegen, insbesondere geht aus den von Daubeny***) im botani-

*) Dies. Journ. Bd. LI, 1.

**) Lehrbuch der Chemie für Landwirthe u. s. w. S. 288.

***) *Quart. Journ. of the Chem. Soc.* V, 9 und dies. Journ. Bd. 66. Seite 236.

schen Garten zu Oxford angestellten Versuchen mit Gerste, die er auf verschiedenen künstlich zubereiteten Bodenarten erzog, hervor, dass die Aschenzusammensetzung der Pflanzen eine ziemlich constante sei, und ein Uebermass dieses oder jenes Nahrungsstoffes nicht assimilirt werde. Ist einmal die entsprechende Quantität an Nahrungsstoffen vorhanden, so kommt es weiter nur auf die Form an, in der sie den Pflanzen geboten werden.

Es scheinen demnach, abgesehen von den vortheilhaften Einflüssen des Klimas und der Lage, hauptsächlich die besonders günstigen physikalischen Eigenschaften die Güte unserer vorliegenden Bodenarten zu bedingen. Die grosse Menge an organischen Substanzen, deren Hauptwirkung doch auch nur eine mechanische ist, und die dadurch bedingte grössere Erwärmungsfähigkeit des Bodens, der hohe Grad von Gleichförmigkeit bis tief in den steinlosen Untergrund, der den Pflanzen gestattet, ihre Wurzeln ohne Hinderniss in beträchtliche Tiefen zu senden, woraus wieder eine grössere Aufnahmefähigkeit für die mineralischen Bestandtheile hervorgeht, und das günstige Verhalten bezüglich der Wasseraufnahme, dürften als Hauptfactoren der Fruchtbarkeit dieser Bodenarten anzusehen sein.

LII.

Ueber den Gluten des Weizens.

Von

E. Millon.

(*Compt. rend. XXXVIII, p. 12.*)

In den Jahren 1848 und 1849 habe ich durch die Untersuchung mehrerer in der Umgegend von Lille erbauter Weizensorten nachgewiesen, dass das Mehl derselben hinsichtlich des Glutengehaltes grossen Schwankungen unterworfen ist. Die Weizensorten waren alle von bestem

Ansehen, sie waren von sorgfältigen Landwirthen geerntet und aufbewahrt worden, und ich hatte über ihren Ursprung vollständigen Nachweis. Sie wurden im Laboratorium gemahlen; das Mehl kam fast sogleich zur Untersuchung und über den Ursprung des Produkts war ein Zweifel unmöglich.

Unter den an Gluten armen Sorten erwähne ich zuerst eine rothe englische, welche nicht mehr als 6 p. C. trocknen Glutens lieferte. Der Gluten sammelte sich mit einiger Schwierigkeit, allein die Resultate der Bestimmung gaben durchgängig Zahlen zwischen 5,7 und 6,3 p. C. Der Stickstoffgehalt war nicht in gleichem Verhältniss verringert; er entsprach 10,3 p. C. Gluten oder richtiger eiweissartigem Stoff.

Eine andere Probe rothen englischen Weizens, die ich vergleichsweise analysirte, hatte normalen Glutengehalt, und es war mir damals unmöglich, einen Unterschied zwischen der 6 p. C. und der 10 p. C. Gluten enthaltenden Sorte anzugeben.

Im Jahre 1852 erhielt ich von Roy (*inspecteur de colonisation*) einige Proben, welche das Hauptprodukt algierischer Cultur repräsentirten. Eine dieser zu Guyotville erbauten Proben zeichnete sich durch die Grösse des Kornes aus und war ein zarter Weizen von der besten Sorte. Es gelang mir nicht, Gluten aus dem Mehle auszuziehen, denn obgleich ich die Operation wiederholt mit grösster Vorsicht ausführte, erhielt ich doch immer nur einen brüchigen Teig, welcher auf dem feinsten Siebe mit einem möglichst dünnen Wasserstrahl behandelt, anstatt des Glutens eine trockne zerreibliche Substanz hinterliess. Diese vom Gluten dem Ansehen nach so verschiedene Substanz betrug 4,8 p. C. vom Mehl. Der Stickstoffgehalt des Weizens war ziemlich stark und entsprach 11,5 p. C. Gluten oder vielmehr eiweissartiger Substanz.

Zur Bestimmung der verschiedenen in dem Weizen enthaltenen Bestandtheile war alles Material verwendet worden, und ich konnte mir kein neues verschaffen, bis ich zur Ernte 1853 wieder eine bedeutende Quantität

(Probe No. 1.) desselben zu Guyotville erbauten Weizens erhielt, der übrigens auf dem Markte sehr gesucht war.

Ich besitze gegenwärtig fast 10 Kilogramm. Die Prüfung auf Gluten gab ein dem früheren gleiches Resultat, ich erhielt 3,5 p. C. derselben zerreiblichen Substanz.

Bei genauerer Prüfung der Körner fand ich endlich, dass dieselben, obgleich sie auf den ersten Anblick völlig gleichartig schienen, zwei verschiedene Varietäten enthielten. Es fand sich unter ihnen eine Anzahl Körner (Probe No. 2), welche zwar von gleicher Form wie die übrigen, aber auf der Oberfläche glasirt waren und einen fast hornartigen Bruch hatten. Ich sammelte dieselben für sich und bestimmte ihren Glutengehalt, was sehr leicht geschah; er betrug 11,8 p. C. vom Mehl.

Ich sammelte auch die anderen weisseren, im Innern mehligeren Körner; ihr Mehl gab keine Spur Gluten.

Dieser Weizen bestand also aus einer sehr kleinen Menge sehr glutenreicher und einer sehr grossen Menge vollkommen glutenfreier Körner.

Diese bedeutende Verschiedenheit hinsichtlich des Stickstoffgehalts ist mit einer solchen Aehnlichkeit der Form verbunden, dass alle Körner, die glutenreichen wie die glutenfreien, wie aus einer Form gegossen erscheinen. Oft findet man sogar an einem Korne die eine Hälfte hornartig, die andere dagegen nicht hornartig, also die eine reich, die andere arm an Gluten.

Ich kam nun auf die Idee, dass diese Beschaffenheit des Weizens von Guyotville vielleicht bei allen weichen Weizen sich finde, und untersuchte daher einen weichen Weizen von Algier (Probe No. 3.), der jedoch seiner Natur nach dem Weizen von Guyotville ganz entgegengesetzt war und fast nur aus glasirten Körnern bestand; von diesen suchte ich die weniger glasirten und weniger hornartigen aus, die im Innern ziemlich mehlig waren (Probe No. 4.) und bestimmte den Glutengehalt beider Proben.

Die Probe No. 3. gab 14,9 p. C. Gluten.

„ „ No. 4. „ 9,5 „ „

Derselben Untersuchung wurde eine Sorte (*tuzelle*) von Aix unterworfen, deren ganze Masse glasirt war; sie ent-

hielt 13,5 p. C. Gluten; die nicht hornartigen und halb mehligten Körner, die ausgesucht worden waren, enthielten nur 10,3 p. C.

Die zuerst erwähnte rothe englische Sorte, die in der Umgegend von Lille erbaut war, musste eine grosse Menge mehligter, glutenfreier Körner enthalten; es verhielt sich ohne Zweifel eben so mit den andern von mir untersuchten nordischen Weizensorten, deren Glutengehalt 8 p. C. nicht überstieg.

Der Weizen von Guytville, der zwei Jahre hintereinander in einer durch ihren Getreidebau berühmten Gegend erbaut war, liess keinen Zweifel über die fortdauernde Existenz glutenfreien Weizens mehr übrig. Die Abnahme des Glutengehaltes in den Weizenarten von verschiedenem Ursprung scheint mir auch eine nothwendige Folge der angeführten Thatsachen. Diese Weizensorten liefern nothwendig Mehlsorten von entsprechender Qualität. Es kann sich daher treffen, dass das frischeste und beste Mehl in Fällen, die ich als Ausnahmen betrachten will, die aber vielleicht ziemlich häufig vorkommen, nicht mehr als 7, 8 oder 9 p. C. Gluten enthält. Dies ist für die Untersuchung von der grössten Wichtigkeit. Ich habe einen sehr gewissenhaft erstatteten Bericht in Sachen einer Beschlagnahme von Mehl unter den Händen gehabt. Bei genauer Erwägung sowohl des Berichts als auch anderwärts eingezogener Erkundigungen glaube ich annehmen zu müssen, dass das geringe Deficit an Gluten, welches durch die Sachverständigen constatirt war, in der Natur des Weizens selbst lag. Nichtsdestoweniger wurde auf eine starke Geldstrafe, Confiscation des Mehls und Gefängnisstrafe der Verkäufer erkannt.

Diese Unterscheidung in glutenarmen und glutenreichen Weizen gewährt noch insofern einen Vortheil, als letzteres einen Zusatz von Maismehl, Kartoffelmehl und vielleicht noch anderen ähnlichen Substanzen besser verträgt. Die Brodbereitung geht mit einem Gemisch, das letztere Substanzen in bedeutender Menge enthält, leicht vor sich, sobald das Weizenmehl reich an Gluten ist. In-

sofern hat der harte Weizen, in welchem aller Stickstoff durch kräftigen Gluten repräsentirt ist, den Vorzug vor allen weichen Weizensorten.

Noch muss ich hinzufügen, dass der Gluten nicht unentbehrlich zur Brodbereitung ist. Ich habe Brod aus Mehl von glutenfreiem Weizen aus Guyotville dargestellt. Der Teig knetet sich schwerer, ist kurz und geht weniger gut, allein doch noch ziemlich regelmässig. Dieses Brod hat beim Kauen etwas Eigenthümliches; es haftet wie sehr trocknes und altbacknes Brod am Gaumen. Es scheint, als ob der Gluten unabhängig von seinen übrigen Eigenschaften dazu beitrüge, den Bissen gleitend zu machen.

LIII.

Ueber die Zusammensetzung des Weizens.

Von

E. Millon.

(*Compt. rend. XXXVII, p. 85.*)

Bei meinem dreijährigen Aufenthalt in Lille und unter der gütigen Mitwirkung der vorzüglichsten Landwirthe dieser Stadt und ihrer Umgebung konnte ich mit Leichtigkeit die Hauptvarietäten des Weizens analysiren, den man in der Umgegend erbaut. Nirgends vielleicht ist diese Cultur der Gegenstand interessanterer und erfolgreicherer Beobachtungen gewesen. Aufgeklärte Besitzer verwenden daselbst die grösste Sorgfalt auf die Wahl und Erneuerung ihrer Samen; sie ziehen Boden, Dünger, Fruchtwechsel, Erträgnisse mit in Rechnung; und Mehrere von ihnen haben über diesen wichtigen Gegenstand Arbeiten veröffentlicht, die wohl verdienen, in der allgemeinen Geschichte des Weizens eine Stelle einzunehmen. An sie habe ich mich gewendet, um die Proben, die ich analysirt habe, zu erhalten.

Die ersten Resultate wichen zu wenig von den allgemeinen Angaben Peligot's ab, als dass ich es für nothwendig oder auch nur für nützlich hätte halten können, sie zu veröffentlichen; und vielleicht würde ich mich nie dazu entschlossen haben, hätte ich nicht während eines ziemlich langen Aufenthalts in Algier neue Beobachtungen über diesen Gegenstand gemacht. Der Contrast der beiden Culturen und Klimata, der natürliche Gegensatz der Produkte und einige neue Beobachtungen, welche sich aus der Vergleichung ergeben, haben mein Interesse so erhöht, dass ich die vollständige Tabelle der bei meinen Analysen erhaltenen Zahlen veröffentliche; und wie vielfältig sie auch scheinen mögen, so halte ich sie doch noch nicht für hinreichend. Ich habe die feste Absicht eine noch grössere Zahl von Analysen auszuführen, um gewisse Gesichtspunkte über die Natur und die Art der Weizen fest zu stellen, und dann bestimmte Schlüsse ziehen zu können. Gegenwärtig kann ich nur Vermuthungen aussprechen, die noch zahlreichere und erfolgreichere Versuche verlangen.

Die analytischen Methoden, die ich anwendete sind meistens dieselben, deren ich mich schon früher bei ähnlichen Arbeiten zur Bestimmung des Wassers, der Salze, des Fettes, der Holzfaser und des Stickstoffs bedient habe. Sollten einige derselben unvollkommen erscheinen, so muss man bedenken, dass sie nur zur Vergleichung dienende Zahlwerthe liefern sollen; und indem man die Unterschiede durch eine Zahl ausdrückt, wird die Vergleichung erleichtert. Wenn es nun gefährlich ist, diese Ziffern so zu betrachten, als ob sie absolute Wahrheit ausdrückten, so ist doch nicht minder gefährlich die angewendete Methode fallen zu lassen, und eine andere anzuwenden, die ebenfalls mangelhaft und oft noch mangelhafter ist als die erste. Bei den Untersuchungen eines so variirenden Naturprodukts, wie der Weizen ist, kommt es besonders auf den Zusammenhang, die grosse Anzahl der Versuche und auf Aehnlichkeit der Operationen an. In jedem Falle darf man, wenn irgend ein neuer Gang der Analyse die Arbeit vereinfacht, abkürzt oder genauer macht, denselben nur nach

vorhergegangener hinreichender Vergleichung mit dem alten Wege befolgen.

Die Bestimmung des Glutens hat mir, zusammengestellt mit der Bestimmung des Stickstoffs, vorzügliche Anzeichen von der innern Natur der Weizensorten gegeben; ich habe auch schon interessante Beziehungen zwischen dem Gewicht des feuchten und des trockenen Glutens gefunden. Ohne weiter auf die Einzelheiten der Regel einzugehen, welche ich zur Bestimmung des Glutens in diesen beiden Zuständen befolgte, erwähne ich nur, dass sich der Gluten bei der Temperatur des kochenden Wassers schwer trocknen lässt, und dass er sich im Oelbade bei 135° zersetzt, während das Mehl, aus welchem er hervorgeht, noch bei 160° unzersetzt bleibt.

Schon lange wünschte ich die Dichte des Weizens zu bestimmen, und seit 1849 hat Izarn diese Bestimmung mittelst des Voluminometers mit einigen von mir analysirten Weizensorten ausgeführt. Ich gebe hier ohne Weiteres die Zahlen an, die ich von ihm erhalten habe.

In den beiden folgenden Tabellen findet man die Weizensorten aus dem Norden (Tabelle I) und aus Algier (Tabelle II), die ich analysirt habe:

Angabe der Weizensorten.	Wasser.		Asche.		Holzfaser.		Fett.		Stickstoff.		Stickstoff auf Eiweiss berechnet.		Trockner Gluten.		Dichte.		
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	Durch Ausdehnung.	Durch Zusammenpressung.	p. C.	p. C.		
No. 1. Spanischer Weizen; der aus Spanien gekommene Samen wurde seit 8 Jahren ohne Erneuerung gebaut; der Weizen war weich; die Körner weiss und gross;	16,5	1,51	1,80	1,56	1,936	12,06	9,9	1,388	1,383								
No. 2. Englischer rother Weizen; der in England gekaufte Samen wurde seit 3 Jahren zu Fives gebaut; der Weizen war weich und sehr ins Rothe gefärbt	17,1	1,44	1,74	1,59	1,659	10,35	6,0	"	"								
No. 3. Anderer englischer rother Weizen; der Weizen war weich und sehr roth	17,1	1,53	1,93	"	1,929	12,05	10,2	1,388	1,403								
No. 4. Bartweizen (<i>blé barbu</i>); Körner weich und weiss	17,1	1,70	1,88	1,70	1,885	11,78	9,1	1,372	1,379								
No. 5. Anderer Weizen (<i>blé blauzé</i>); weiche weisse Körner deren Samen von Castres bei Bailleul genommen war	17,0	1,64	1,80	1,63	1,736	10,80	8,7	"	"								
No. 6. Anderer Weizen (<i>blé blauzé</i>), dessen Korn im Jahr vorher zu Castres geerntet war	17,1	1,47	1,71	1,80	1,637	10,23	8,2	1,390	1,379								
No. 7. Anderer Weizen (<i>blé duré</i>); Varietät des weichen Weizens, dessen Korn aus England kam	17,7	1,37	2,00	1,47	2,084	13,02	12,3	1,372	1,342								
No. 8. Wunderweizen (<i>blé de miracle</i>); dieser Weizen, dessen Reife in dem Departement nicht sicher ist, war zufällig gebaut worden; runzelige Hülsen; etwas hornartiger Bruch	"	"	1,78	"	1,975	12,34	11,72	1,402	1,396								
No. 9. Weicher, weisser Weizen, ähnlich dem <i>blé blauzé</i> , der auf Neuseeland erbaht war, feste Körner und etwas hornartiger Bruch																	

Taf. I. Weizensorten, die im Jahre 1848 in der Umgegend von Lille (Norden) erbaht wurden.

No. 1. Spanischer Weizen; der aus Spanien gekommene Samen wurde seit 8 Jahren ohne Erneuerung gebaut; der Weizen war weich; die Körner weiss und gross;
 No. 2. Englischer rother Weizen; der in England gekaufte Samen wurde seit 3 Jahren zu Fives gebaut; der Weizen war weich und sehr ins Rothe gefärbt
 No. 3. Anderer englischer rother Weizen; der Weizen war weich und sehr roth
 No. 4. Bartweizen (*blé barbu*); Körner weich und weiss
 No. 5. Anderer Weizen (*blé blauzé*); weiche weisse Körner deren Samen von Castres bei Bailleul genommen war
 No. 6. Anderer Weizen (*blé blauzé*), dessen Korn im Jahr vorher zu Castres geerntet war
 No. 7. Anderer Weizen (*blé duré*); Varietät des weichen Weizens, dessen Korn aus England kam
 No. 8. Wunderweizen (*blé de miracle*); dieser Weizen, dessen Reife in dem Departement nicht sicher ist, war zufällig gebaut worden; runzelige Hülsen; etwas hornartiger Bruch
 No. 9. Weicher, weisser Weizen, ähnlich dem *blé blauzé*, der auf Neuseeland erbaht war, feste Körner und etwas hornartiger Bruch

	Dichte.		Angabe der Weizensorten.													
	Durchsam- mungs- pres- sungs-	Durchzu- sammen- pres- sungs-	Trockner C.	Gluten.	Stickstoff auf 100 Weizen berechnet.	p. C.	Stickstoff.	p. C.	Fett.	p. C.	Holzfasern.	p. C.	Asche.	p. C.	Wasser.	p. C.
<i>Taf. II. Weizensorten, welche 1852 und 1853 in der Umgegend von Alger und unter benachbarten Breitengraden geerntet wurden.</i>																
No. 10.	—	—	9,0	11,15	1,785	1,88	1,70	1,80	1,370	Zu Chéragas geernteter Weizen; weiche und weisse Körner mit mehligem Bruch; sehr wenig Körner mit hornartigem Bruch						
No. 11.	—	—	4,8	9,92	1,588	2,14	1,40	1,44	12,23	Zu Guyotville erbaunter Weizen; die Körner waren gross, sehr in der Breite entwickelt, weich, weiss, von mehligem Bruch; einige Körner hatten einen halb-hornartigen Bruch. 1852						
No. 12.	—	—	0,0	—	—	—	—	—	—	Derselbe Weizen wie der letztere; erhalten aus der vorhergehenden Saat; weiche, von den halbharten gesonderte Körner						
No. 13.	—	—	11,8	—	—	—	—	—	—	Derselbe Weizen; halbharte, von den weichen abge-sonderte Körner						
No. 14.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Zu Guytoville erbaunter Weizen; ein wenig rothe, weiche Körner, die mit einer grossen Menge halb-harter Körner gemischt waren; man erinnere sich der Probe (<i>tuzeille</i>) von der Provence						
	—	—	12,52	11,71	1,874	1,98	1,84	1,75	13,01							

Angabe der Weizensorten.	Wasser.		Asche.		Holzfaser.		Fett.		Stickstoff.		Stickstoff auf Eiweiss berechnet.		Trockner Gluten.		Dichte.	
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	Durch Ausdehnung.	Durchzusammensetzung.
No. 15. Zu Guyotville erbanter Weizen, ähnlich No. 14, weniger entwickelt; weiche Körner mit einer grossen Menge harter Körner	13,19	1,70	2,18	1,88	1,909	11,93	12,37	—	—	—	—	—	—	—	—	—
No. 16. Weicher Weizen von Mitidja, kleine und lange Körner einige halbhart	12,60	2,09	2,35	2,07	1,972	12,32	11,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
No. 17. Anderer Weizen von Mitidja; grosse Menge halbharter Körner	—	—	—	—	2,435	15,21	14,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
No. 18. Harter Weizen, roth und voluminös, von der Provinz Oran	12,01	1,77	1,80	2,03	2,141	13,38	14,87	—	—	—	—	—	—	—	—	—
No. 19. Harter Weizen, weiss und voluminös, von der Provinz Constantine	12,15	1,77	1,58	2,10	2,088	13,05	13,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—
No. 20. Harter Weizen von Mitidja	12,67	2,10	2,10	2,03	2,210	13,81	16,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—
No. 21. Weizen, erbaut in Lagouot, lange und voluminöse, halbharte Körner, gemengt mit weichen Körnern	—	—	—	—	2,031	12,69	11,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—
No. 22. Weizen von Odessa	—	—	—	—	2,729	17,04	17,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Betrachtet man die Bestimmung eines jeden Bestandtheils für sich, so bemerkt man Folgendes:

Wasser. Die Menge des Wassers, welche die Weizen unter dem Einflusse der Wärme verlieren hängt hauptsächlich von der Temperatur und der Feuchtigkeit der Atmosphäre, ausserdem aber auch von der Natur des Kornes ab. Zahlreiche Versuche, die ich hier nicht angebe, haben mir gezeigt, dass der weiche Weizen ungefähr 1,5 p. C. Wasser mehr als der harte enthält; und der Weizen, dessen Perisperm glatt und dünn ist, enthält merklich weniger Wasser als der, dessen Perisperm dick und faltig ist. Ich begnüge mich mit diesen allgemeinen Angaben; die Beziehungen des Wassers und Weizens, mit denen ich mich lange beschäftigt habe, bilden einen unerschöpflichen und in praktischer Hinsicht äusserst fruchtbaren Gegenstand; doch gehört derselbe nicht hierher.

Aschen. Die durch Einäscherung des Weizens erhaltenen Salze schwanken in den nordischen Sorten nur zwischen 1,37 und 1,70 p. C. in den algierschen zwischen 1,44 und 2,10 p. C. Es ist jedoch möglich, dass diese Differenz auf der Sorgfalt beruht, mit welcher der nordische Weizen gereinigt wird; in Algier wird der Weizen auf dem Boden durch Maulessel oder Pferde ausgetreten, und dabei kann leicht Staub durch den Wind auf die Körner geführt, und somit das Gewicht ihrer Asche vermehrt werden.

Holzfasern. Die Menge derselben schwankt in den nordischen Weizensorten zwischen 1,71 und 2,00 p. C. in denen des Südens dagegen zwischen 1,40 und 2,35 p. C., in beiden aber steht sie mit dem Volumen der Körner und der Dicke der Hülsen in Verhältniss; je kleiner das Korn, um so grösser ist der Gehalt an holzigen Bestandtheilen.

Fette Bestandtheile. Die Menge der in Aether löslichen Substanz beträgt für den nordischen Weizen 1,41 bis 1,80 p. C. für den südlichen 1,88 bis 2,10 p. C. Die fette Materie, die auch die aromatische mit fortreisst, zeigt unter den Weizensorten einer und derselben Breite wenig Verschiedenheit; allein die Sorten des Südens sind reicher an derselben und dies stimmt damit überein, dass das Brod

aus Mehl von hartem Weizen, wie bekannt einen vorzüglichen Geschmack besitzt.

Stickstoff und Gluten. Der Stickstoffgehalt der verschiedenen in der Umgegend von Lille erbauten Sorten differirt sehr wenig, er schwankt zwischen 1,637 und 1,929 p. C. entsprechend 10,23 und 12,05 eiweissartiger Substanz. In den südlichen Sorten schwankt dagegen der Stickstoffgehalt von 1,588 p. C. (weniger Stickstoff als in dem stickstoffärmsten Weizen des Nordens), bis 2,729 p. C. Der Gehalt an eiweissartiger Substanz schwankt fast vom Einfachen bis auf das Doppelte. Noch bedeutender sind die Schwankungen des Glutengehalts, welcher ganz verschwinden kann.

Ich werde später bei der Classification der Weizensorten auf die Zahlen zurückkommen, die ich bei Bestimmung des Gluten und Stickstoffgehalts erhalten habe. Wunderbar ist es, dass die Sorten aus der Umgegend von Lille (No. 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7) sehr wenig von einander abweichen; die chemische Zusammensetzung erlaubt kaum sie von einander zu unterscheiden. Dagegen sind die Weizensorten der südlichen Gegenden durch Verschiedenheit sowohl der äussern Eigenschaften als auch ihrer Zusammensetzung charakterisirt. Das Klima vermag in Afrika nicht, die zahlreichen Varietäten des Weizens, die daselbst fortgepflanzt werden, auszugleichen oder einander näher zu bringen.

LIV.

Ueber die getrockneten Caffeeblätter von Sumatra, die daselbst und auf benachbarten Inseln statt Thees oder Caffeebohnen angewendet werden.

Von

J. Stenhouse.

(Philos. Magaz. 1854. Jan. Vol. VII. No. 42. p. 21.)

Die untersuchten Kaffeeblätter waren in Sumatra unter Leitung von N. M. Ward bereitet und bestanden aus

den mit Stielbruchstücken untermischten Blättern des Caffeebaums. Sie waren sehr stark geröstet, daher von tief brauner Farbe und etwas empyreumatischem Geruch. In dieser Beziehung waren sie dem Paraguaythee sehr ähnlich, der bekanntlich aus Blättern und Zweigen von *Ilex parag.* auf ähnliche Art bereitet wird.

Mit siedendem Wasser digerirt lieferten die Caffeeblätter eine dunkelbraune Infusion, an Geschmack und Farbe einer Mischung von Thee- und Kaffee-Infusion ähnlich, und durch Zusatz von Milch entstand daraus ein ganz erträgliches Getränk. Die Einführung jener gerösteten Blätter würde daher für die ärmere Classe Europas ein sehr wohlfeiles Ersatzmittel (das Pfund weniger als 2 Pence) für Thee und Kaffee liefern dessen Wohlgeschmack durch Rösten bei niedrigerer Temperatur sich bedeutend vermehren würde.

Die Caffeeblätter enthalten, wie man erwarten konnte, die beiden charakteristischen Bestandtheile der Caffeebohnen, Thein oder Caffein und Caffeesäure. Das Caffein wurde auf die bekannte Art aus der Flüssigkeit, welche von den Bleiniederschlägen abfiltrirt und ihres Bleis durch Schwefelwasserstoff entledigt war, in braunen Krystallen erhalten, die durch Umkrystallisiren nahezu farblos wurden.

Die Menge des Theins betrug 1,25—1,15 p. C., der Stickstoffgehalt in den Blättern überhaupt 2,118—2,165 p. C. Guter schwarzer Thee enthält 2,13—1,97 p. C. Thein, Paraguaythee 1,23 p. C. und Caffeebohnen 0,8—1 p. C. Also sind die Kaffeeblätter etwas reicher an Thein als Caffeebohnen und enthalten ziemlich eben so viel als Paraguaythee. Dazu mögen sie noch durch zu starkes Rösten von ihrem Caffeingehalt etwas verloren haben, und man kann letztern wohl zu $1\frac{1}{2}$ p. C. anschlagen.

Das ausgezogene Thein wurde der Analyse nicht unterworfen, weil es alle die charakteristischen Merkmale besass, die dem reinen Thein zukommen.

Die Caffeesäure war in den Blättern ebenfalls in grösserer Quantität enthalten, als in den Bohnen. Sie giebt mit Bleizucker einen dunkelgelben Niederschlag und scheint unkrystallisirbar zu sein. Da sie Leitlösung nicht

fällt, so kann sie nicht zu den Gerbstoffen gerechnet werden, wie dies wohl manchmal geschieht. Sie scheint vielmehr der Chinasäure analog zu sein, denn sie giebt mit Schwefelsäure und Braunstein behandelt Chinon. Dies lässt sich leicht folgendermassen darthun: man kocht Caffee mit etwas gelöschtem Kalk, dampft das Filtrat zur Syrupconsistenz und vermischt die Flüssigkeit in einer Retorte mit dem vierfachen Gewicht Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure mit dem gleichen Maass Wasser verdünnt. Die Wärme, welche die Schwefelsäure beim Zusatz erzeugt, ist hinreichend, um die grösste Menge des Chinons überzudestilliren. Die gelben Krystalle des Chinons überkleiden den Hals der Retorte und das hellgelbe Destillat, ist eine gesättigte Lösung von Chinon mit einer beträchtlichen Menge Ameisensäure. Wurden die fraglichen Caffeeblätter so behandelt, so zeigte sich die Reaction auf Chinon stärker als bei Caffeebohnen.

Chinon kann übrigens aus einer grossen Anzahl unserer gewöhnlichen Pflanzen erhalten werden, wenn auch nur spurenweis, z. B. aus *Ligustrum vulgare*, *Hedera helix*, *Quercus Ilex* und *robur*, *Ulmus campestr.*, *Fraxinus excels.*, auch aus dem Buschthee vom Cap der guten Hoffnung, *Cyclopia latifolia*, einer Leguminose. Aus andern Pflanzen, wie *Cytisus laburn.*, *Prunus spinos.* und Tabak konnte kein Chinon erhalten werden. In Krystallen liess es sich nur aus Blättern und Bohnen des Caffees und aus *Ilex aquifol.* darstellen, sonst gab es sich durch die tief braune Färbung, welche Ammoniak in dem erwähnten gelben Destillat hervorbrachte, zu erkennen.

Um einen Vergleich zwischen dem Werth der Caffeeblätter- und Caffeebohnen-Infusion als Getränk anstellen zu können, wurden die in Wasser löslichen Bestandtheile beider bestimmt. Sie wurden so lange mit siedendem Wasser ausgezogen, bis dieses farblos abliefe. Dabei verloren die Caffeeblätter 38,8 und in Bohnen 29,1 p. C. an Gewicht.

Während die Blätter des Caffeebaums reicher an Thein und Kaffeesäure sind als die Bohnen, so entbehren sie dagegen des Zuckers und Fettes, wovon die Bohnen 8 und resp. 12 p. C. enthalten.

So weit sich jetzt urtheilen lässt, gleicht das Infusum der Caffeeblätter mehr dem des Thees als der Caffeebohnen und würde daher mehr als Ersatz für ersteren denn für letzteren gelten.

LV.

Ueber die Verfälschung der Oele.

Von

F. Crace Calvert.

(Philos. Mag. Febr. 1854. Vol. VII. No. 43. p. 101.)

Die Versuche des Vf. umfassen die Einwirkung der kaustischen Alkalien und verdünnter Säuren auf die Oele, welche er sich in möglichst reinem Zustande von erster Quelle zu verschaffen suchte. Will man die Prüfung auf Verfälschung machen, so ist es empfohlenwerth, die Gegenprobe an ganz reinem Oel zu machen und sich nie mit der Anwendung eines Reagens zu begnügen, sondern alle nach einander anzuwenden. Gleicher Weise müssen die Reagentien in reinem Zustande angewendet werden.

Lösung ätzenden Natrons von 1,34 spec. Gew., mit 5 Vol. des zu prüfenden Oels vermischt und bis zum Kochen erhitzt, gab folgende Erscheinungen:

Dunkle Färbung.

mit Fischölen		vegetab. Oelen.
Wallfischthran	} roth.	Hanföl dick gelbbraun.
Robbenthran		Leinöl gelb, flüssig.
Leberthran		

Schwache Färbung

thierische Oele		vegetab. Oele.	
Ochsenpfoten, dick gelblichweiss.	} schmutzig gelblichweiss.	Helles Rapsöl,	
Speck, röthlichweiss.		Mohnöl,	
		Französ. Nussöl,	
		Sesamöl,	
		Ricinusöl,	
	} weiss.	Dickes indian. Nussöl,	
		} gelb.	Gallipoli,
			Oliven,

Die Natronlösung von 1,34 spec. Gew. ist besonders geeignet, Fischöl von andern thierischen und vegetabilischen Oelen zu unterscheiden, weil selbst 1 p. C. des erstern noch durch die rothe Farbe angezeigt wird. Hanföl wird mit dem Alkali so dick, dass sich das Gefäss umkehren lässt, ohne dass der Inhalt ausfließt, indianisches Nussöl wird weiss und in 5 Minuten fest, eben so helles Rapsöl und Gallipoli, alle andern bleiben flüssig.

Verdünnte Schwefelsäure von 1,475 spec. Gew., mit 5 Vol. Oel zur völligen Mischung geschüttelt und dann 15 Minuten stehen gelassen, giebt folgende Erscheinungen:

Ungefärbt.

Speck, schmutzig.	Indian. Nussöl.
	Helles Rapsöl.
	Mohnöl.
	Ricinusöl.

Gefärbt.

Wallfischthran, } schwach	Ochsenpfoten-	Olivenöl, }	} grün-
Robbenthran, } roth.	fett, Stich ins	Gallipoli, }	
Leberthran, purpur.	Gelbe.	Sesamöl, }	
		Leinöl, grün.	
		Hanföl, intensiv grün.	
		Französ. Nussöl, bräunlich.	

Am kenntlichsten verhalten sich Hanf- und Leinöl. Bei Gehalt von 10 p. C. an diesen Oelen tritt die grüne Farbe deutlich hervor. Auch die rothe Färbung der Fischöle lässt noch 1 p. C. davon erkennen und zwar namentlich an der Berührungsfläche des Oels mit der Säure.

Schwefelsäure von 1,53 spec. Gew., auf dieselbe Art angewandt wie vorher, zeigt folgende Erscheinungen:

Schwache Färbung.

Speck, schmutzig-weiss.	Olivenöl, grünlich-weiss.
Ochsenpfotenfett, bräunlich-schmutzig-weiss.	Sesamöl, schmutzig-grünlich-weiss.
	Indian. Nussöl, } schmutzig-
	Mohnöl, } weiss.
	Ricinusöl, }
	Helles Rapsöl, roth.

Dunkle Färbung.

Wallfischthran, } Robbenthran, } Leberthran, purpur.	roth.	Hanföl, intensiv-grün. Leinöl, schmutzig-grün. Gallipoli, } Franz. Nussöl, } grau.
--	-------	---

Schwefelsäure von 1,635 spec. Gew., wie die vorigen angewendet, giebt besonders charakteristische Reactionen und ist die stärkste, welche angewendet werden darf, ohne die Oele zu verkohlen.

Ungefärbt.

Mohnöl.
Sesamöl.
Ricinöl.

Deutlich gefärbt.

Wallfischthran, } Robenthran, } Leberthran, }	intensiv- braun.	Ochsenpfoten- fett, braun. Speck, hell- braun.	Olivenöl, } Hanföl, } Leinöl, } grün. Gallipoli, Helles Rapsöl, Franz. Nussöl, Indian. Nussöl, } hell- braun.
---	---------------------	---	--

Man kann mittelst dieser Säure 10 p. C. Rapsöl in Olivenöl, Speck in Mohnöl, Franz. Nussöl in Olivenöl, Fischthran in Ochsenpfotenfett deutlich erkennen.

Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. mit 5 Vol. Oel gemischt und 5 Minuten stehen gelassen gab folgende Erscheinungen:

Nicht gefärbt.

Leberthran. Speck. Indian. Nussöl.
Helles Rapsöl.
Mohnöl.
Ricinöl.

Gefärbt.

Wallfischthran, hellgelb. Robbenthran, roth.	Ochsenpfoten- fett, hellgelb.	Olivenöl, } grün- Gallipoli, } lich. Hanföl, schmutzig- grün. Franz. Nussöl, } Sesamöl, orange- } Leinöl, } selbst.
---	----------------------------------	---

Mitteltst dieses Reagens unterscheidet man 10 p. C. Hanföl in Leinöl, und obwohl auch Olivenöl sich grün färbt, so ist diese Schattirung doch leicht von der, die Hanföl hervorbringt, zu unterscheiden.

Salpetersäure von 1,22 spec. Gew. brachte folgende Erscheinungen hervor:

Nicht gefärbt.

Leberthran.	Speck.	Indian. Nussöl. Helles Rapsöl. Ricinusöl.
-------------	--------	---

Gefärbt.

Wallfischthran, hellgelb.	Ochsenpfotenfett, hellgelb.	Mohnöl, (gelblich) Franz. Nussöl, Sesamöl, Oliven, Gallipoli, } roth. Hanföl, grünlich, schmutzig-braun. Leinöl, gelb.
Robbenthran, hellroth.		

Salpetersäure von 1,33 spec. Gew.

Ungefärbt.

Indian. Nussöl.
Helles Rapsöl.
Ricinusöl.

Gefärbt.

Wallfischthran, Leberthran, Robbenthran, } roth.	Speck, ganz blassgelb. Ochsenpfoten- fett, hellbraun.	Mohnöl, Französ. Nussöl, (dunkel) } roth. Sesamöl, " Olivenöl, } grünlich. Gallipoli, } Hanföl, grünlich, schmutzig-braun. Leinöl, grün, braun werdend.
--	--	--

Mitteltst dieser Säure können 10 p. C. Sesam- oder französ. Nussöl im Olivenöl entdeckt werden.

Die successive Anwendung von Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und von Natronlauge von 1,34 spec. Gew. kann zur Erkennung folgender Verfälschungen dienen:

1. wenn Gallipoli mit Fischölen vermenget ist. Galli-

poli nimmt mit der Säure keine bestimmte Färbung an und giebt mit Soda eine faserige Masse, während Fischöl roth wird und mit Alkali schleimig.

2. Die Verfälschung des Ricinusöl mit Mohnöl. Ersteres wird röthlich und verliert viel von seinem fasrigen Ansehen durch das Alkali.

3. Verfälschung von Rapsöl mit französ. Nussöl. Ersteres wird durch Säure mehr oder weniger roth und diese Farbe nimmt durch das Alkali zu, gleichzeitig entsteht das fasrige Ansehen einer halbverseiften Masse.

Dass Salpetersäure bisher bei den Chemikern als Unterscheidungsmittel der Oele so wenig Werth gehabt, rührt nur daher, dass man nicht den richtigen Concentrationsgrad getroffen.

Setzt man nun zu den mit Salpetersäure behandelten Oelen 10 Vol. der Natronlösung von 1,34 spec. Gew. so zeigen sich folgende Erscheinungen:

Eine fasrige Masse entsteht mit

Ochsenpfotenfett, weiss.	Gallipoli,	} weiss.
	Indian. Nussöl,	
	Ricinusöl,	
	Französ. Nussöl, roth.	
	Hanföl, hellbraun.	

Flüssig bleiben

Wallfischthran.	Speck.	Olivenöl,	} weiss.
Robbenthran.		Helles Rapsöl,	
Leberthran.		Leinöl, gelblich.	} roth.
		Mohnöl, (hell)	
		Sesamöl, (darunt. braune Flüssigkeit),	

Phosphorsäure, syrupartig, Trihydrat, bringt, wenn 1 Vol. derselben mit 5 Vol. der Oele geschüttelt wird, folgendes Resultat:

Nicht gefärbt.

Speck.	Indian. Nussöl.
Ochsenpfotenfett.	Helles Rapsöl.
	Mohnöl.
	Sesamöl.

Gefärbt.

Wallfischthran.	} dunkel roth.	Oliven, (blass)	} grün.
Robbenthran.		Gallipoli, „	
Leberthran.		Hanföl,	
		Leinöl, (braun-gelb)	
		Französ. Nussöl, braungelb.	

Mit dieser Säure entdeckt man $\frac{1}{10}$ p. C. Fischöl in jedem andern animalischen oder vegetabilischen Oel.

Schwefelsäure von 1,845 und Salpetersäure, zu gleichen Volumen gemischt, gaben mit 5 Vol. der Oele während 2 Minuten folgende Erscheinungen:

Wenn gefärbt.

Wallfischthran.	} dunkelbraun.	Speck,	} braun.
Robbenthran,		Ochsenpfotenfett,	
Leberthran,			
		Gallipoli,	} dunkelbraun.
		Helles Rapsöl,	
		Französ. Nussöl,	
		Sesamöl, (wird intensiv-roth)	} grün.
		Hanföl, (wird schwarz)	
		Leinöl,	
		Olivenöl, (hell-orange)	
		Mohnöl, (hell)	} gelb.
		Indian. Nussöl, (orange)	weiss.
		Ricinusöl, bräunlich-roth.	

Wenn Oliven- oder Mohnöl mit Sesamöl verfälscht sind, so ist die zuerst entstandene grüne Färbung beständiger als beim Sesamöl, und daher müssen Oel und Säure wenigstens 10 Minuten mit einander in Berührung bleiben, damit man die letzte braunrothe Färbung des Sesamöls beobachten kann.

Königswasser. Das gewöhnliche Königswasser aus 2 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure zeigt nur die Reaction der letztern. Nimmt man aber 25 Vol. Salzsäure von 1,155 spec. Gew. und 1 Vol. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew., lässt das Gemisch 5 Stunden stehen und versetzt dann 1 Vol. desselben mit 5 Vol. der Oele, so zeigt sich Folgendes:

Ungefärbt bleiben

Speck.	Olivenöl. Gallipoli. Indian. Nussöl. Rapsöl. Mohnöl. Ricinusöl.
--------	--

Gefärbt werden

Wallfischthran, (hell)	} gelb.	Ochsenpfoten- fett, hellgelb.	Franz. Nussöl, Sesamöl, Leinöl, (grünl.) Hanföl, grün.	} gelb.
Robbenthran,				
Leberthran,				

Setzt man zu diesen so behandelten Oelen eine Natronlösung von 1,34 spec. Gew., so tritt Folgendes ein:

Eine faserige Masse bilden

Ochsenpfotenfett, bräunlich- gelb.	Gallipoli, (gelblich) Indian. Nussöl, Helles Rapsöl, (gelblich) Ricinusöl, blassrosa. Franz. Nussöl, orange. Hanföl, hellbraun.	} weiss.
---------------------------------------	--	----------

Eine flüssige Masse bilden

Wallfischthran, Robbenthran, Leberthran, Speck, roth.	} orange gelb.	Olivenöl, weiss. Mohnöl, intensiv-rosa. Sesamöl, orange, darunter braune Flüssigkeit. Leinöl, orange.
--	----------------	---

Um zu zeigen, wie man alle Reagentien benutzen muss, führt der Vf. ein Beispiel an. Gesetzt man habe ein Rapsöl mit einer sehr schwer erkennbaren Verfälschung, so verfährt man folgendermassen:

Zuerst wird die Alkali-Probe gemacht. Entsteht keine dunkle Färbung, so fehlen Fischöl, Hanföl und Leinöl, Geben die 3 Schwefelsäuren und Salpetersäuren keine bestimmte Reaction, so fehlen Mohnöl und Sesamöl. Hierauf behandelt man das Oel mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und dann mit Natron, die gegenseitige Einwirkung wenn die Probe nicht eine flüssige halbverseifte Masse giebt, schliesst Ochsenpfotenfett, indian. Nussöl und Ricinusöl aus. Die Abwesenheit des Olivenöls ergibt sich dadurch,

dass das Oel mit syrupdicker Phosphorsäure nicht grün wird und es bleibt nur noch die Vermuthung für Specköl. Man behandelt daher das Rapsöl mit Königswasser und hierauf mit Natron, und dann giebt das Rapsöl eine fasrige gelbe halbverseifte Masse und das Specköl eine rothe Flüssigkeit.

LVI.

Untersuchungen über das Jod in der Luft, den Wässern, dem Boden und den Nahrungsprodukten des Jura, von Wallis, der Lombardei, Deutschland und Belgien.

Von

Ad. Chatin.

(*Compt. rend.* XXXVIII, p. 83.)

In der Absicht meine Untersuchungen über das Jod sowohl vom statistisch-chemischen Standpunkte aus, als in gesundheitlicher Hinsicht zu vervollständigen, habe ich im Jahre 1852 den Jura, Wallis, die Lombardei und Deutschland durchforscht.

Nachdem ich das nördliche Italien von Domo d'Ossola und Como bis Venedig durchreist hatte, setzte ich quer durch die italienische Halbinsel die Linie fort, die ich im vorhergehenden Jahre über Aosta, Turin, Alessandra und Genua verfolgt hatte, besuchte Triest, von wo aus ich über Laybach, Graetz, Bruck, Wien, Brünn, Austerlitz, Prag, Dresden und Berlin nach Hamburg ging. Die Punkte, bei welchen ich auf der Rückreise von Hamburg nach Paris meine Studien ausführte sind Hannover, Minden, Münster, Düsseldorf, Cöln, Aachen, Brüssel, Arras und Amiens. Offenbar erlaubt mir diese Reisebeschreibung auf der Karte von Europa eine der grossen Linien für die wechselseitige Vertheilung des Jods und der Kröpfe zu ziehen, Linien, welche künftig vervollständigt werden müssen.

Meine Beobachtungen zerfallen in zwei Gruppen, je nachdem sie sich auf allgemeine oder auf specielle That-sachen beziehen.

Allgemeine That-sachen. Zu Auxonne und Dole beginnt die Menge des Jods unter die bei Dijon beobachtete herab-zusinken, und es zeigen sich hier und da Kröpfe. In dem Jura haben die kleinen Thäler von Loñs-le-Saulnier bis Salins kalk- und magnesiahaltige, an Jod arme Wässer, und man findet daselbst eine grosse Menge Leute mit Kröpfen. Das Gegentheil findet auf dem Hochebenen statt. Die Menge des Jod vermindert sich mehr und mehr bei Genf, Thonon, Evian, Monthey, Martigny, Sion, Brigue, und fast entsprechende Differenzen zeigen sich in der Bevöl-kerung, bei welcher sich neben Kröpfigen auch Kretins finden.

In Pavia, Mailand, Bergamo, Lodi, Cremona, Mantua, Brescia, Peschiera, Verona, Padua, Vicenza sind Atmos-phäre und Boden reicher als in dem Rhonethale, aber die Wässer sind kaum besser, und man kann sagen, dass durchschnittlich ein Fünftheil der Frauen kröpfig ist; doch sollen, wenn man den Versicherungen der Einwohner Glauben schenken darf, die Kröpfigen der Bevölkerung einer jeden von diesen Städten fremd sein; die Mailänder sagen, ihre Kröpfigen seien aus Bergamo, und in Verona versichert man, sie kämen aus Mailand.

In Venedig kennt man den Kropf nicht, aber in Triest, wo man wenig jodhaltige Wässer aus dem Gebirge erhält, findet man ihn ziemlich häufig. Bei Laybach wird diese Krankheit sehr allgemein, fast alle Frauen der schönen Stadt Grätz, die man als das Hauptquartier der deutschen Kröpfe betrachten kann, leiden an derselben; sie vermin-dert sich in Bruck, in Wien, wo jedoch noch Viele von ihr befallen sind, obgleich die Stadt in der grossen trocknen Donauebene eine freie Lage hat. In Brünn und Prag ist es nicht besser als in Wien. In Dresden sind die Kröpf-igen noch ziemlich häufig, in Berlin werden sie selten und in Hamburg verschwinden sie, von dieser Stadt bis Paris findet man fast keinen einzigen.

Fast überall kommt man, wenn man einige allgemeine Bedingungen, und besonders die Feuchtigkeit der Orte in Rücksicht nimmt, zu dem Resultate, dass eine Beziehung, ein Parallelismus zwischen dem Jodgehalt der Luft, der Wässer, des Bodens und seiner Produkte, und der Zahl der mit Kröpfen behafteten Individuen stattfindet.

Doch glaube ich, dass der Breite eine Gesammtheit von Bedingungen entspricht, welche in demselben Sinne wie die Höhe wirkt; so dass es bei gleicher Höhe und bei gleichem Vorkommen von Jod im Norden weniger Kröpfe giebt als im Süden. Dieser Umstand muss durch Beobachtungen bestätigt werden, die theils weiter im Norden theils weiter im Süden als die bis jetzt von mir ausgeführten anzustellen sind.

Die speciellen Thatsachen, die ich auf dieser Reise beobachtet habe, sind der Zahl nach drei.

1. Saint-Maurice in Wallis contrastirt durch die geringe Zahl der sich daselbst findenden Kröpfen mit Monthey, abwärts, Martigny, aufwärts, und Lavey in gleicher Höhe; und doch liegt es in dem engsten Theile des Rhonethals. Dazu kommt, dass Saint-Maurice Brunnenwässer hat, die aus einem eisenhaltigen Kalkstein ziemlich viel Jod mit sich führen.

2. Venedig gleicht hinsichtlich seiner magern und nervösen Bevölkerung seiner Umgegend durchaus nicht; allein Venedig hat mitten im adriatischen Meere eine jodhaltige Atmosphäre, und die Einwohner sind glücklicher Weise gezwungen Regenwasser zu trinken; auch consumiren sie viel Seefische.

3. Die merkwürdigste Beobachtung betrifft Fully und Saillon in Wallis, die ich schon für sich mitgetheilt habe *).

Die Gesammtheit meiner Beobachtungen, von denen sich ein grosser Theil auf die Mineralwässer bezieht, stellt folgende Thatsachen fest:

Der Mangel an Jod in den Lebensmitteln der Menschen ist die Hauptursache des Kropfes und des Kretinismus;

*) *Compt. rend.* XXXVI, p. 652.

es wird oft leicht sein, der Bevölkerung die ihren Bedürfnissen entsprechenden Mengen jodhaltiger Mineralwässer darzubieten, welche gerade in Gegenden, wo die Trinkwässer am wenigsten jodhaltig sind, in grosser Menge quellen.

LVII.

Einwirkung der Alkalien auf Gesteine.

Von

M. Delesse.

(Phil. Mag. Febr. 1854. Vol. VII, No. 43, p. 100.)

Das Pulver der zu untersuchenden Substanzen wurde mit einer Kalilösung, welche das fünffache Gewicht an Kali enthielt, behandelt, der Rückstand gewaschen, getrocknet und gewogen und hierauf geglüht und wieder gewogen. Folgende Tabelle zeigt das Resultat rücksichtlich der gelösten Bestandtheile.

Es wurden ausgezogen

aus 100 Th.	Si	Al	Gesamtverlust d. Gesteins nach dem Glühen d. Rückstandes.
Trachyt, bräunl.-roth m. grauen Kugeln u. schwarzem Glimmer. Ungarn	36,00	Spuren	37,85
Mühlsteintrachyt, mit etwas gläsigem Orthoklas u. Glimmer. Ungarn	17,06	2,39	27,27
Retinit, schwärzl.-braun. Planitz	19,40	3,75	30,15
„ kugelig, dunkelroth. Meissen	12,23	1,16	17,89
„ schwarz, mit Harzglanz. Sardinien	9,50	1,25	16,55
Perlit, graulich-weiss, perlmutterglänzend. Cap. d. Gatis	19,55	1,85	26,85
Obsidian, dunkel-schwarz, Ligari	18,39	3,78	24,44
Eurit, thonig, ziegelroth. Sachsen	11,45	1,55	17,20

Es wurden ausgezogen

aus 100 Th.	Si	Al	Gesamtverlust d. Gesteins nach dem Glühen d. Rückstandes.
Palagonituff mit braungelbem Teig. Island	7,05	2,10	18,60
Melaphyr mit dunkelgrünem Teig u. grünlich-weissem Labrador. Belfahy	8,50	2,20	18,41
Basalt, schwarzer Teig mit Augitkrystallen. Böhmen	7,68	2,85	15,35
Lava, schwarz. Strom vom Oct. 1819 vom Vesuv	4,50	2,60	8,50
Porphy, quarzführend, röthlich-grauer zelliger Teig mit viel Hyalinquarz. Sachsen	5,35	Spuren	5,80

Im Allgemeinen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Ein Alkali löst aus dem Gestein nicht nur Kieselsäure, sondern auch Thonerde, Wasser, Kali und Natron; auch etwas Kalk, Magnesia und Spuren von Eisenoxyd werden aufgenommen. Die Menge der gelösten Kieselerde ist immer grösser als die aller übrigen Substanzen.

Granit kann als unangreiflich gegen siedende Kalilösung gelten, quarzführender Porphy verliert nur einige Procent.

Ein wasserhaltiges Gestein wird viel weniger leicht durch Alkalien angegriffen, wenn es vorher geglüht ist. So verhielt sich bei dem Perlit vom Cap de Gatis der Angriff des Alkalis vor und nach dem Glühen = $2\frac{1}{2} : 1$.

Ist ein Gestein in der Zersetzung begriffen, wie z. B. der thonige Eurit, die Kaoline, so wird es von Alkalien viel stärker angegriffen.

Unter sonst gleichen Bedingungen wächst die Angreifbarkeit eines Gesteins mit dem Gehalt an Kieselsäure und der Abwesenheit von krystallinischer Structur und Hyalinquarz.

Durch kohlen-saure Alkalien werden einige Gesteine, namentlich glasige, noch angegriffen, wiewohl unbedeutender als durch kaustische. Daher muss man vorsichtig sein, wenn man die Alkalien anwenden will, um freie Kieselsäure aus Gesteinen auszuziehen.

Beim Obsidian ist nicht freie Kieselsäure gelöst, sondern als Silicat; im Retinit befindet sich die Kieselerde nicht als Opal, sondern als Hydrosilicat. Ueberhaupt ist in allen glasigen oder porphyritischen Gesteinen, seien sie wasserhaltig oder nicht, die Kieselsäure in einer nicht bestimmten Verbindung enthalten, welche den Teig bildet und durch das Alkali angegriffen wird.

Da die infiltrirenden Gewässer selbst wenige Fuss unter der Erdoberfläche schon geringe Mengen Alkalien enthalten und dieser Gehalt mit der Tiefe wächst, so ist die Zersetzung der Gesteine leicht begreiflich.

LVIII.

Ueber den Asphalt aus dem Canton Neuenburg.

Von

Dr. C. Völckel.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 139.)

Der Asphaltstein des Cant. Neuenburgs lagert westwärts von dem Dorfe Travers am rechten Ufer des Flüsschens Reuse und besteht aus einem Neocomienkalk, der mit Erdharz durchdrungen ist. Er bildet ein von S. nach N. geneigtes Lager von 30 F. Mächtigkeit, hat ein russiges Ansehen, giebt beim Zerschlagen den bekannten bituminösen Geruch und enthält 10—20 p. C. Erdharz (Asphalt). Man sprengt dort das Gestein und verkauft es als Rohasphalt, welchen man ohne weitere Beimischung zur Anfertigung von Fahrbahnen der Strassen und Brücken verwenden kann, indem der Stein, in einer eisernen Pfanne mässig erwärmt, zu einer pulvrigen Masse zerfällt, die mittelst einer schweren Walze auf der zu asphaltirenden Bahn eingepresst wird.

In der Regel pflegt aber der Asphaltstein zu Asphaltmastix verarbeitet zu werden und zwar folgendermassen: er wird in Stücke zertrümmert und in gelinder Wärme zu Pulver gemahlen, welches man mit 3 p. C. Mineraltheer (*goudron minéral*, am besten aus Dax, Departem. Landes) bei starker Hitze zusammenschmilzt und dann in Formen zu Broden von ungefähr 50 Pfund Gewicht giesst. Diese Brode werden später für Asphaltirungen mit 3 p. C. Mineraltheer geschmolzen und mit Sand oder Kies vermischt verarbeitet.

Der Asphaltstein (Rohasphalt) wird von verdünnter Salzsäure nur wenig angegriffen, giebt nur wenig an Alkohol ab, aber fast alles Harz an Aether; im Rückstand bleibt nur wenig gefärbter kohlenaurer Kalk.

Die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten ein weiches schwarzbraunes Harz, welches unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Terpenthinöl ist und seine weiche Beschaffenheit einem schwer flüchtigen Oele verdankt. Ein ähnliches Harz ist in dem Mineraltheer von Dax enthalten, es scheint identisch mit dem Asphalten, welches Bousingault aus dem Erdharz von Bechelbronn auszog.

Wird Asphaltstein in eisernen Cylindern destillirt, so erhält man ein flüchtiges Oel von dem Geruch des Theers, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist, und mit stark russender Flamme brennt. Es ist braungelb, und selbst wenn es mit Kali destillirt wird, bleibt es gelblich.

Das rohe *Asphaltöl* wurde mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, dann mit Wasser destillirt, über Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei 90° begann es zu kochen, der Siedepunkt stieg schnell bis 120° C. Bis 200° ging der grösste Theil des Oels über, bis 250° noch wenig, und im Rückstand blieb etwas dickflüssiges stark gefärbtes Oel.

Das von 90°—200° Uebergegangene	hatte ein spec. Gew.
	= 0,817 bei 15° C. (a)
„ „ 200°—250°	hatte ein spec. Gew.
	= 0,868 bei 15° C. (b)

Die Zusammensetzung war in 100 Th.:

	a.	b.
C	87,37	87,55
H	11,65	11,56
O	0,98	0,89

Es bestand also aus gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen, die durch eine geringe Menge eines sauerstoffhaltigen Oels (welches wahrscheinlich die gelbe Farbe bedingt) verunreinigt sind. Naphthalin konnte nicht darin entdeckt werden.

Das Asphaltöl hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Bernsteinöl (s. Döpping, Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 239) und auch sonst die grösste Aehnlichkeit damit in den Eigenschaften. Von verdünnter Salpetersäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur gebräunt, von concentrirter in eine gelbe harzartige Masse verwandelt, die nach Moschus und Bittermandelöl riecht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es theilweis aufgelöst zu einer dicken rothen Flüssigkeit, über welcher ein anderer auch roth gefärbter Theil schwimmt. Wird letzterer abgenommen, einige Male mit Schwefelsäure geschüttelt, dann mit Kalilösung behandelt und zuletzt mit Wasser destillirt, so erhält man ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, welches entwässert bei 90° zu sieden beginnt und bis 250° überdestillirt.

Das zwischen 90—120° C. Uebergegangene	hat 0,784 spec. Gew. bei 15° C. 1.
„ „ 120—150° C.	„ hat 0,790 spec. Gew. bei 15° C. 2.
„ „ 150—180° C.	„ hat 0,802 spec. Gew. bei 15° C. 3.
„ „ 180—200° C.	„ hat 0,817 spec. Gew. bei 15° C. 4.
„ „ 200—220° C.	„ hat 0,845 spec. Gew. bei 15° C. 5.
„ „ 220—250° C.	„ hat 0,867 spec. Gew. bei 15° C. 6.

Die verschiedenen Antheile hatten folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
C	87,56	87,59	87,56	87,31	87,34	87,48	87,40
H	12,34	12,30	12,50	12,59	12,69	12,60	12,40

Der in Schwefelsäure unlösliche Theil des Asphaltöls besteht demnach aus Kohlenwasserstoffen der Formel $n.C_6H_5$. Sie sind sich bis auf das spec. Gewicht sonst fast ganz gleich, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, brennen mit stark leuchtender, russender Flamme, lösen sich nicht in concentrirter Salpetersäure und destilliren von der Säure fast ganz unverändert ab. Auch hierin stimmen sie also mit dem entsprechenden aus dem Bernsteinöl erhaltenen Produkt, welches bei 200° siedet, überein.

Das Petrolen, welches Boussingault aus dem Erdharz von Bechelbronn erhielt, hat dieselbe Zusammensetzung (nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet), wie jene Oele.

Wie der in Schwefelsäure lösliche Antheil des Asphaltöls zusammengesetzt sei, lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Indess scheint aus der Vergleichung der Analysen des nicht mit Schwefelsäure behandelten Asphaltöls mit der Zusammensetzung der Oele $n.C_6H_5$ hervorzugehen, dass der in Schwefelsäure lösliche Antheil die Zusammensetzung des Terpenthinöls besitzt.

LIX.

Untersuchung der Mineralquelle zu Langenbrücken im Grossherzogthum Baden.

Von

F. Wandesleben.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 249.)

Zwischen Bruchsal und Wiesloch kommen aus dem reichlich Schwefelkies und Bitumen enthaltenden Lias-schiefer an verschiedenen Stellen kalte Schwefelquellen zu

Tage, unter denen die von Langenbrücken seit lange bekannt sind.

Der Kurbrunnen, welcher unter den 14 Quellen fast allein getrunken wird, hatte am 10. und 11. April 1853 eine constante Temperatur von $8,5^{\circ}$ C. bei $+5-10^{\circ}$ C. Lufttemperatur. Das Wasser frisch von der Quelle hatte 1,00152 spec. Gew. bei 14° C., war klar und perlend, trübte sich aber beim Stehen und schied Schwefel ab, es reagirte sauer und roch nach Schwefelwasserstoff.

Beim Eindampfen des Wassers schied sich ein Niederschlag aus, der Gyps, Eisenoxyd, kohlensaure Kalkerde und Magnesia enthielt; gelöst blieben die Salze von Kali, Natron, Thonerde, gebunden an Schwefelsäure Chlor und freie Kieselsäure.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure wurde an der Quelle selbst gemacht und zwar erstere mittelst Dupasquier's Methode mit Jod, letztere mittelst Chlorbaryum und Ammoniak.

Brom und Jod konnte nicht entdeckt werden. Dagegen fanden sich Arsenik und Lithion im Wasser, ersteres im Betrage von 0,012 in 80 Maass Bad., letzteres im Betrage von 0,33 LiCl in derselben Menge.

Die Zusammensetzung der Quelle war in 1000 Gewichtstheilen:

Na Cl 0,0109

K \bar{S} 0,0201

Na \bar{S} 0,0317

Ca \bar{S} 0,0783

Ca \bar{C} 0,2774

Mg \bar{C} 0,0855

Fe \bar{C} 0,0098

\bar{Al} 0,0012

\bar{Si} 0,0131

Mn Spuren

H S 0,0068

\bar{C} 1,3741

gasförmig bei $8,5^{\circ}$ C. 3,598 C.-C.

„ „ „ 724,299 „

LX.

Untersuchung des Orber Badesalzes.

Von

Freih. v. Bibra.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 179.)

Das in der medicinischen Praxis jetzt so häufig mit glücklichem Erfolg angewendete Orber Badesalz ist der abgedampfte Rückstand aus der Mutterlauge der Soole und stellt, wie es in den Handel kommt, eine weisse feinkörnige Salzmasse dar, die Feuchtigkeit anzieht, ohne zu zerfließen.

Die zur Analyse genommene Substanz wurde aus vier Fässern entlehnt, fein zerrieben und innig unter einander gemengt, bei 80° R. getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Die qualitative Untersuchung wies nach Kali, Natron, Lithion, Kalkerde, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, Schwefelsäure, Chlor, Jod, Brom, Bor, Kieselerde und Spuren Phosphorsäure, Ammoniak und organische Substanz. Quantitativ wurde ermittelt Chlor, Schwefelsäure, Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde, Magnesia, Kali und Natron, und zwar in folgenden Mengen:

Cl	44,008
S̄	13,742
K	12,424
Na	19,098
Ca	3,438
Mg	4,359
Si	0,716
FeAl	0,030

Daraus berechnet sich:

NaCl	49,339
KCl	23,679
MgCl	3,410
CaS̄	8,400
MgS̄	13,284
Si	0,716
FeAl	0,030

und es kommen

1,142 auf

Jod
Brom
Bor
Lithion
Phosphorsäure
organ. Substanz.

LXI.

N o t i z e n.

1) *Darstellung der Harnsäure aus Taubenexcrementen.*

Man löst nach Arppe (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 237) 20 Loth Borax in 70 Pfund Wasser, hängt zwei leinene Beutel, in deren jedem $3\frac{1}{2}$ Pfund trockne Taubenexcremente enthalten sind, hinein, und kocht eine Stunde lang. Dann werden die Beutel entfernt, abtropfen gelassen und $\frac{1}{2}$ Pfund Salmiak in der Flüssigkeit gelöst. Nach 12 Stunden hat sich ein grauweisser Niederschlag von harnsaurem Ammoniak abgesetzt, von welchem die überstehende braune Flüssigkeit abgegossen wird. Man erneuert das Wasser, so lange es sich noch färbt und löst dann den Niederschlag in verdünnter Boraxlösung, wobei viel schleimige Masse zurückbleibt. Die durch Papier filtrirte braune Lösung wird in eine warme Mischung von 1 Loth Schwefelsäure und 2 Loth Wasser gegossen und die nach dem Erkalten ausgeschiedene hellbraune Harnsäure wird durch wiederholtes Lösen in Kali und Ausscheiden durch Schwefelsäure endlich weiss. Ausbeute $\frac{1}{2}$ p.C.

2) *Darstellung der Brenzschleimsäure.*

Die rohe theerartige Flüssigkeit von der Destillation der Schleimsäure wird nach Arppe (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 237) im Wasserbad zur Trockne ver-

dunstet, der Rückstand in einer flachen Porzellanschale ausgebreitet und bei 140° im Sandbad mit einer Vorrichtung, wie Mohr's Apparat für Sublimation der Benzoësäure ist, erhitzt. Man erhält blendend weisse längliche Krystallblätter.

3) *Behandlung der Kohle und bituminösen Substanzen und ihrer flüchtigen Destillationsprodukte.*

W. Brown (Chem. Gaz. 1853, No. 268, p. 476) destillirt jene Substanzen entweder mit oder ohne Wasserdampf. Im erstern Fall führt er das Dampfrohr in die Retorte so ein, dass es Rothgluth bekommt an der Stelle, wo es durch den Ofen eintritt. Die flüchtigen Oele, welche dabei reichlicher übergehen, sofern die dunkle Rothgluth nicht überschritten wird, werden dann umdestillirt aus einer Blase und zwar, wenn der Gehalt an Paraffin recht reichlich begehrt wird, mittelst Dampf. Zuerst geht hierbei ein dünnes Oel, unreines Eupion, über, in Betrag ungefähr $\frac{1}{8}$ der angewendeten Flüssigkeit; darauf folgt ein dickeres und schwereres Oel, im Betrag 40—50 p. C. der angewendeten Flüssigkeit, welches Paraffin enthält; endlich entwickelt sich eine dicke butterähnliche Masse, die hauptsächlich aus Paraffin, mit schwerem Oel gemengt, besteht.

Diese drei Produkte behandelt man weiter so: das unreine Eupion wird mit 5—10 p. C. seines Gewichts Schwefelsäure behandelt, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, dann mit dem halben Gewicht der Schwefelsäure an zweifach-chromsaurem Kali versetzt und in Holz-, Blei- oder irdenen Gefässen bis 100° C. erwärmt. Dann decantirt man das Eupion von der sauren Flüssigkeit, wäscht es mit Natronlauge aus und destillirt es nun wie ein flüchtiges Oel.

Das schwere paraffinhaltige Oel behandelt man mit 10 p. C. Schwefelsäure und 5 p. C. Braunstein, oder wie das Eupion, decantirt das schwere Oel und destillirt es wie gewöhnlich. Die ersten übergehenden Mengen fügt man zum Eupion, weil sie daraus hauptsächlich bestehen,

die zweiten und bei weitem die grössten hebt man für sich auf unter dem Namen „Schmieröl“ (*lubricating oil*), die letzte Portion von Butterconsistenz wird mit dem unreinen Paraffin vermischt, welches von der dritten Operation der zweiten Destillation der Rohprodukte herrührt.

Diese werden demnächst wie folgt verarbeitet: wenn das unreine Paraffin an einem kühlen Orte krystallisirt ist, wird es durch ein Filter (wie das Wallrath) vom Oel getrennt, dann stark ausgepresst, geschmolzen und nach dem Erkalten wieder abgepresst. Endlich wird es auf 200° C. erwärmt und mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ seines Gewichts starker Schwefelsäure einige Minuten gekocht, nach dem Abnehmen von der sauren Flüssigkeit mit Wasser oder schwacher Natronlauge ausgewaschen und dann ist es eine Handelswaare.

4) *Pyrogallussäure*

findet sich in dem *Holzessig* aus dem Condensationsapparat der Holzgasleuchtanstalten, welcher etwas eisenhaltig ist. Setzt man nach Pettenkofer (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 256) zu diesem Holzessig etwas Eisenoxydsalz, so wird er tief violett, eben so wenn man ihn mit Ammoniak versetzt. Durch essigsäures Bleioxyd kann man die färbende Substanz ausscheiden. Sie ist weiss, krystallisirt, reducirt bei gewöhnlicher Temperatur Silbersalze, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt theilweis, kurz sie hat alle Reactionen der Pyrogallussäure.

Der rohe Holzessig enthält etwa 2 p. C. davon.

Diese Säure ist wahrscheinlich die Ursache, warum in den Färbereien das holzessigsäure Eisen dem gewöhnlichen essigsäuren Eisen vorgezogen wird.

5) *Die Säuren des Rapsöls.*

In Bezug auf Websky's *Brassinsäure* (s. dies. Journ. LVIII, 449) bemerkt Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 133), dass ihre Eigenschaften ganz mit denen

der *Erucasäure*, die Darby (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIX, 1) aus dem fetten Senföl darstellt, übereinstimme. Die Analyse der letztern ergab als Formel $C_{44}H_{42}O_4$, während Websky für die Brassinsäure $C_{45}H_{43}O_4$ erhielt. Nun meint aber Städeler die berechnete Zusammensetzung nach $C_{44}H_{42}O_4$ stimme auch mit Websky's Zahlen sehr gut überein, ebenso die Analyse des Natronsalzes, in welchem Websky 8,5 p. C. Natron fand, während die Formel $\dot{N}aC_{44}H_{41}O_3$ 8,6 p. C. verlangt.

	Erucasäure.	Brassinsäure.		
C_{44}	78,11	78,12	78,24	78,40
C_{42}	12,43	12,52	12,63	12,54
O_4	9,46	9,36	9,13	9,06

Auch die flüssige Säure des Rapsöls scheint mit der des Senföls identisch zu sein, für deren Barytsalz Darby die Formel $\dot{B}aC_{38}H_{36}O_4$ giebt. Vielleicht ist dies $\dot{B}aC_{38}H_{35}O_3 + \dot{H}$ und dann würde diese Säure dieselbe Zusammensetzung wie die des Döglingthrans (s. dies. Journ. XLIII, 257) haben, aber nicht identisch mit ihr sein. Darby's Analyse des Barytsalzes stimmt aber auch mit der Formel $\dot{B}aC_{40}H_{37}O_3 + 2\dot{H}$ überein:

	Berechn.	Gefund.
C_{40}	60,71	60,57
H_{39}	9,87	9,81
O_5	10,11	9,74
$\dot{B}a$	19,13	19,88

und so wäre es möglich, dass die Senfölsäure $= \dot{H}C_{40}H_{37}O_3$ wäre. Dann gäbe es aus der Reihe der Säuren $C_nH_{n-2}O_4$ bis jetzt sechs:

Erucasäure	$C_{44}H_{42}O_4$
Döglingsäure	$C_{38}H_{36}O_4$
Oelsäure	$C_{36}H_{34}O_4$
Moringasäure	$C_{30}H_{28}O_4$
Damalursäure	$C_{14}H_{12}O_4$
Acrylsäure	$C_6H_4O_4$

denen vielleicht die Senfölsäure $C_{40}H_{38}O_4$ (?), die Säure, die Heintz aus dem Barytsalze der Walrathsäure abschied,

$C_{28}H_{26}O_4$ (?) und die Damolsäure $C_{26}H_{24}O_4$ (?) einzureihen sind. —

Da die Erucasäure (Brassinsäure), Rübölsäure und Döglingsäure durch salpetrige Säure, wie die Oelsäure, in isomere krystallinische Säuren übergehen, so kommt vielleicht diese Eigenschaft allen Gliedern der Reihe $C_nH_{n-2}O_4$ zu, sofern sie neben die Oelsäure gestellt werden können, und die andern krystallinischen Säuren derselben Formel, wie Campholsäure $C_{20}H_{18}O_4$ und Angelicasäure $C_{10}H_8O_4$, sind vielleicht neben Elaëdinsäure zu stellen.

6) *Volumenometrische Bestimmung des Kupfers und der Oxalsäure.*

Von Francis Leeshing.

(Chem. Gaz. 1853. Decbr. No. 268, p. 472.)

Die folgende Methode beruht auf der Eigenschaft der Kupferoxydsalze, in schwach saurer Lösung Jodkaliumstärkepapier schwärzlich zu färben. Wenn man daher neutrales oxalsaures Kali zu Kupferoxydsalzlösungen setzt, so zeigt das nicht mehr Schwarzwerden jenes Reagenspapiers die völlige Ausfällung des Kupferoxyds an.

79,35 Grm. reine krystallisirte Oxalsäure, $\bar{C} + 3\bar{H}$, sättigt man mit Kali ab und setzt die Lösung aus einem getheilten Rohr oder Alkalimeter zu der Kupfersalzlösung, jeder Theilstrich des gewöhnlichen Alkalimeters entspricht alsdann $\frac{1}{2}$ Gr. reinem Kupferoxyd. Natürlich kann auch umgekehrt eine Kupferlösung zur Titrirung der Oxalsäure dienen.

Folgende Vorsichtsmassregeln sind hierbei zu beobachten:

1) Die Kupferlösung darf nicht zu sauer und nicht zu verdünnt sein.

2) Es dürfen weder unterchlorigsäure noch salpetrig-säure, noch schwefligsäure oder Eisenoxydsalze anwesend sein, auch keine der genannten Säuren frei. Chlor und unterchlorige Säure zerstört man leicht durch Gallustinctur,

salpetrige Säure durch Harnstoff, schweflige Säure durch Salpetersäure.

Geringe Beimengungen von Kalkerde, Magnesia, selbst Zink- und Nickeloxyd sind ohne Einfluss, die beiden letztern fallen erst nach einiger Zeit.

7) *Analyse der schwer zerlegbaren Cyanverbindungen.*

Von Dr. P. Bolley.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 254.)

Bekanntlich sind viele Doppelcyanüre, wie die des Zinks, Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts u. a. sehr schwer sowohl durch starke Säuren als auch durch Glühen zu zersetzen. Aber dieselben zerlegen sich leicht, wenn man sie mit Ammoniaksalzen, namentlich mit schwefel- und salpetersaurem Ammoniak (im Verhältniss von 3 : 1) glüht. Dies bewerkstelligt man zweckmässig in einer Retorte mit langhalsiger Vorlage und bei der Hitze gewöhnlicher Weingeistlampen. Die Flüssigkeit der Vorlage kann etwas mit übergerissenes Metall enthalten und wird daher abgedampft, geglüht, der Rückstand mit Salpetersäure erhitzt und zum Inhalt der Retorte gesetzt, welcher mit Wasser aufgelöst wird, wenn nöthig mit etwas Salpetersäure versetzt.

Ist die Mischung der Ammoniaksalze mit der zu zersetzenden Substanz recht innig gewesen, so erfolgt keine Detonation, selten kleine Verpuffungen, und in dem Retortenrückstand ist nie eine Spur Blausäure zu entdecken.

8) *Vorkommen von Fumarsäure in Corydalis bulbosa.*

Da Corydalis zur Familie der Fumariaceen gehörte, so lag die Vermuthung nahe, dass sich darin auch Fumarsäure finden würde. Dr. W. Wicke (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LXXXVII, pag. 225) behandelte daher etwa 3 Pfund Kraut nach der Vorschrift, die Winkler für Darstellung der Säure aus der Fumaria gegeben und bemerkt nur, dass man das Filtrat vom Bleiniederschlag nicht weggiessen solle, weil sich daraus nach einigen Tagen noch

eine reichliche Krystallisation von fumarsaurem Bleioxyd ausscheidet.

Aus der durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelsäure gewonnenen Lösung, die mit Kohle entfärbt wird, erhält man die Säure rein.

0,114 Grm. mittelst derselben dargestellten Silbersalzes gaben 0,1008 Grm. Chlorsilber = 70,14 p. C. Silberoxyd; die Rechnung verlangt 70,21 p. C.

Die Säure zeigt sonst alle Eigenschaften der Fumarsäure, namentlich sublimirt sie in schneeweissen Nadeln.

9) Ueber Thalia.

In einem Briefe an Dr. D. D. Owen theilt Genth (Sillim. Journ. 1854. Jan. Vol. XVII, No. 49, p. 130) Folgendes über die Untersuchung der neuen Erde Thalia mit:

„Ich habe eben die Versuche über Ihre neue Erde beendet und bin zu dem Schluss gelangt, dass sie nichts als Magnesia ist. Diese zeigt nämlich bisweilen gegen Reagentien ein so ungewöhnliches Verhalten, dass man sie wirklich für einen neuen Körper hält. Dasselbe begegnete mir bei den Analysen des Kämmererits (Rhodophyllits). Es ist möglich, dass die Beziehungen, die im Mineral existiren, nicht zerstört sind und dass Sie eine Lösung des Minerals vor sich haben, z. B. des Magnesia-Aluminats. Ich trennte beide durch essigsaures Kali, freie Essigsäure und kohlen saure Baryterde. Die einzige befremdende Erscheinung war, dass sie durch oxalsaures Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak niederfiel. Ich finde aber jetzt dieses bei allen Magnesia-Mineralien, die ich auf ähnliche Weise prüfe.

Aus dem oxalsauren Salz Ihrer Thalia bereitete ich die neue Erde. Mit Kobaltsolution gab sie vor dem Löthrohr eine fleischrothe Masse. Sie löste sich leicht in sehr verdünnten Säuren, fiel nicht durch Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak und gab die Reactionen der Magnesia. Das schwefelsaure Salz lieferte mit schwefelsaurem Ammoniak das wohlbekanntes Doppelsalz in schiefen rhom-

bischen Prismen. Das reine schwefelsaure Salz mit 7 At. Wasser hatte Form, Ansehen, Geschmack und alle Reactionen des Epsom-Salzes; es enthielt 50,8 p. C. Wasser und 35,5 p. C. Schwefelsäure, war also schwefelsaure Magnesia.

Die Zusammensetzung des Minerals ist nach J. L. Smith's (a) und nach Reakirt's (b) und P. Keyser's (c) Analysen:

	a.	b.	c.
Si	45,66	44,07	44,66
Al	4,87	4,72)	7,79
Fe	2,09	1,70)	
Ca	3,07	3,75)	26,60
Mg	22,10	21,49)	
K	0,15	—	0,12
			Na 0,16

Demnach ist das Mineral Saponit.

10) *Untersuchung der sogenannten Hexenmilch.*

Das Secret aus der Brustdrüse eines männlichen Neugeborenen, unter dem Namen Hexenmilch bekannt, wurde von J. Schlossberger (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 324) untersucht. Es reagirte alkalisch, zeigte unter dem Mikroskop die normalen Milchkügelchen, keine Colostrum- und Eiterkörper, gab starke Zuckerreaction mit Kupfersalz und Kali, gerann beim Erhitzen für sich nicht, dagegen durch Säuren und Lab. Herr Hauff fand bei der quantitativen Analyse:

96,75 Wasser,
 0,82 Fett,
 0,05 Asche,
 2,83 Casein, Zucker und Extractivstoff.

11) *Ueber die Reaction der frischen Milch.*

Die Ansicht, welche in letzter Zeit allgemein Platz zu greifen angefangen, dass die frische normale Milch alka-

lisch reagire, scheint nach J. Schlossberger's neuen Versuchen (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 317) sehr viel Einschränkungen zu erleiden, ja sie behält nur für die menschliche Milch ihre völlige Gültigkeit. Vielleicht ist die Milch der andern Fleischfresser eben so gut normal sauer, als die des Menschen alkalisch.

Im Stuttgarter Gebärrhaus wurden im Monat Mai und Juni 385 Proben Milch genommen, unter denen keine einzige sauer und 45 neutral reagierten, alle andern alkalisch. In der Klinik des Herrn Prof. Breit wurden unter 272 Beobachtungen nur 2 mit leichter saurer Reaction gefunden.

Dagegen reagierten unter 94 Proben Milch der Kühe zu Hohenheim 44 sauer, unter 46 Proben Stutenmilch 19 sauer. Bei Schafen wurde eben so oft saure als neutrale oder alkalische Milch, bei *Hunden und Katzen immer nur saure* beobachtet.

Die Reactionen wurden mit besonderer Sorgfalt beobachtet, die Milch nur ganz frisch unmittelbar aus dem Euter auf das Papier gespritzt oder in die eben gemolkene sofort das Papier eingetaucht.

Der Einfluss des Futters der Pflanzenfresser zeigte keine Entscheidung für das Vorwalten der einen oder andern Reaction. Denn

bei *Kühen*

a) Stallfütterung mit Heu, Spreu und Runkelrüben, war unter 20 Fällen die Milch 4 Mal schwach säuerlich, 1 Mal stark sauer;

b) Stallfütterung mit Topinambur und Futterroggen in 39 Fällen 8 Mal schwach sauer;

c) Stallfütterung mit grünem Futter (Klee) unter 35 Fällen 16 Mal schwach und 16 Mal stark sauer;

bei *Stuten* (zur Zeit des Abfohlens)

a) Stallfütterung, Hafer, Heu (April), unter 9 Fällen 1 Mal säuerlich;

b) „ „ „ (Mai), unter 11 Fällen kein Mal säuerlich;

c) Theilweiser Weidegang, Abends Heu, unter 9 Fällen 1 Mal sauer;

d) Voller Weidegang, ohne Heu, 6 Pfund Hafer täglich, unter 15 Fällen alle sauer;

bei *Mutterschaafen*

a) Morgens im Pferch untersucht, volle Weide, alle Milch (8 Fälle) sauer;

b) 1 — 8 Tage nach dem Lammen, ausschliessliche Stallfütterung, alle neutral oder nur zweifelhaft säuerlich;

c) 8 — 14 Tage nach dem Lammen, ausschliesslicher Weidegang, Nachts im Stalle, unter 8 Fällen 2 sauer;

d) bei ausschliesslicher *Grünfütterung* im Stalle alle sauer.

12) *Analyse von Gallensteinen*

aus der Blase eines 60jährigen Mannes.

v. Planta und Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 367) untersuchten diese Steine nach dem Verfahren von Hein (s. dies. Journ. XL, 47) und Sthamer (Pharm. Centralbl. 1849, 923) und fanden:

	I.	II.
Trockenverlust	4,89	5,02
In Alkohol löslich	90,82	90,11
{ Cholesterin		
{ verseifbares Fett	2,02	1,90
Rückstand	0,20	0,54
{ in NH ₃ löslich		
{ „ „ unlöslich	1,35	1,56
Asche	0,28	0,33
In Wasser lösliche Stoffe	0,79	0,54

Sie hatten polyëdrische Gestalt, waren schwach gelblich gefärbt und enthielten im Innern eine braune körnige Substanz (Gallenfarbstoff-Kalk?) mit einzelnen freistehenden Cholesterinkrystallen.

Spec. Gew. von I. = 1,0814.

„ „ „ II. = 0,789 (war innerlich hohl).

13) Die Schwefelquelle von Serneus im Prättigau (Graubünden)

ist nach v. Planta und Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 364) folgendermassen zusammengesetzt:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Grn.
Ca C	0,2385	1,8321
Mg C	0,1097	0,8420
Fe C	0,0003	0,0027
K S	0,0391	0,3005
Na S	0,0447	0,3437
NaCl	0,0018	0,0142
Na C	0,1026	0,7877
Al	0,0012	0,0095
Si	0,0077	0,0596
P, Ba, Sr, F	Spuren	Spuren
Summe d. festen Bestandtheile	0,5460	4,1920
Direct bestimmt	0,5380	4,1318

Flüchtige Bestandtheile.

	1000 C.-C. enthalten C.-C.	32 Cub.-Zoll enthalten C.-Zoll.
Ö in den zweifach C Salzen	0,1625	1,2487
Ö wirklich frei	0,1323	69,00
Sogen. freie C	0,2949	154,0
HS	0,0004	0,287
		0,0032
		0,009

Die Quelle liefert in 1 Minute 45000 C.-C. Wasser. Temperatur am 5. und 6. Octbr. 1852 bei 10,5° und 7° Luftwärme = 7° R. Reagirt vorübergehend sauer, riecht stark nach Schwefelwasserstoff und setzt im Reservoir Schwefel ab. Zeigt sonst keinen besondern Geschmack. Spec. Gew. = 1,00073.

14) Reines Kalihydrat

bereitet man nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 373) am zweckmässigsten, indem man 1 Th. reinen Salpeter mit 2—3 Th. Kupfer, als dünnes Blech in kleinen Stücken zerschnitten, in einem eisernen Tiegel $\frac{1}{2}$ Stunde mässiger Rothgluth aussetzt. Die erkaltete Masse

behandelt man mit Wasser, lässt in einem Cylinder klären und zieht die Lauge mit Heber ab.

Tiegel von Kupfer sind besser als von Gusseisen, weil dieses etwas Kohle (als \ddot{C}) und Si (als $\ddot{S}i$) an das Kali abgiebt.

Bei dem angeführten Process wird das Kupfer nur zu Oxydul und man kann dieses zu einer zweiten Schmelzung anwenden, indem man 1 Th. davon und 1 Th. metallisches Kupfer zu 1 Th. Salpeter nimmt.

15) Zwei Kalksteine von Zizers (Graubünden)

sind nach v. Planta und Kekulé (Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII, 366) in 100 Th. zusammengesetzt aus:

In Salzsäure löslich.

	I	II
$\ddot{C}a\ddot{C}$	77,72	55,59
$Mg\ddot{C}$	0,84	1,15
$Fe\ddot{C}$	1,49	2,75
$\ddot{A}l$	0,25	1,23
Mn und $\ddot{M}n$	0,09	Spur

In Salzsäure unlöslich:

$\ddot{S}i$	16,79	35,23
$\ddot{A}l$	0,48	1,76
$\ddot{F}e$	0,97	0,41
$\ddot{C}a$ und Verlust	0,35	0,38
H	0,54	1,50
Spuren Chlormetalle etc.	0,48	

I. ein schieferiger dunkelblaugrauer Kalk } dünne Zwischen-
 II. „ blättriger „ „ } lager im Flysch
 bildend.

Beide brennen sich schmutzig gelb und sind sehr mager, werden als Cementzusatz zu Wasserbauten gebraucht. Spec. Gew. von I. = 2,72, von II. = 2,69.

Die Analyse der gebrannten Steine, worin Kalk und Magnesia aus dem ungebrannten Steine berechnet sind, giebt für 100 Th.:

	I	II.
Ca	67,74	42,07
Mg	0,61	0,74
Fe	3,10	2,79
Al	1,42	1,58
Si	3,46	3,22
Sand	23,64	50,02
Chlormetalle etc.	0,03	—

16) *Phosphortitan*

ist nach Easter (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 375) eine graue, halbmatt glänzende Substanz, welche zurückbleibt, wenn Titanchlorid und Phosphorwasserstoff durch ein glühendes Glasrohr geleitet werden. Es zeichnet sich die Verbindung aus durch den blendenden Glanz, mit welchem sie auf schmelzendem Salpeter oder chloresurem Kali verbrennt.

Durch Glühen eines Gemenges von Titansäure, Phosphorsäure und Kohle im Kohlentiegel bei Nickelschmelzhitze bildete sie sich nicht.

17) *Campher aus Sassafrasöl*

erhielt Faltin (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 376), als er das mit Chlorgas behandelte Oel mit Kalkmilch neutralisirte und destillirte. Ohne Einwirkung von Chlor konnte kein Campher erhalten werden. Der Campher war in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem gewöhnlichen Campher völlig identisch.

Bekanntlich gehört der Sassafrasbaum auch zu den Laurineen.

LXII.

Ueber das Aluminium.

Von

H. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 279.)

„Bekanntlich hat Wöhler Aluminium in Gestalt eines Pulvers erhalten, als er das Chlorür mit Kalium behandelte. Aendert man das Verfahren Wöhler's in geeigneter Weise ab, so kann man die Zersetzung des Chloraluminiums so reguliren, dass eine Weissglühhitze erzeugt wird, die hinreicht, um die Theilchen des Metalls zu Kügelchen zusammenzuschmelzen. Erhitzt man die aus Metall und Chlornatrium (es ist besser Natrium anzuwenden), bestehende Masse in einem Porzellantiegel bis zum lebhaften Rothglühen, so entweicht der Ueberschuss des Chloraluminiums, und es bleibt eine sauer reagirende Salzmasse zurück, in welcher sich mehr oder minder grosse Kügelchen von vollkommen reinem Aluminium finden.

Dieses Metall ist eben so weiss als Silber, und in hohem Grade ductil und hämmerbar. Wenn man es bearbeitet fühlt man jedoch, dass es mehr widersteht, und man darf vermuthen, dass es hinsichtlich der Zähigkeit dem Eisen nahe kommt. Es wird durch Hämmern gehärtet, und durch Ausglühen erhält es seine Weichheit wieder. Sein Schmelzpunkt liegt dem des Silbers nahe. Seine Dichte ist 2,56. Man kann es an der Luft schmelzen und giessen, ohne dass es sich merklich oxydirt. Es leitet die Wärme sehr gut.

Das Aluminium ist an trockner oder feuchter Luft vollkommen unveränderlich; es wird nicht matt, sondern bleibt neben frisch geschnittenem Zink und Zinn glänzend, während letztere ihren Glanz verlieren. Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf dasselbe ein. Kaltes Wasser ist ebenfalls ohne Einfluss, auch kochendes Wasser macht es nicht blind. Verdünnte oder concentrirte Salpetersäure und ver-

dünnte Schwefelsäure reagiren in der Kälte ebensowenig auf dasselbe. Sein eigentliches Lösungsmittel ist Salzsäure, welche unter Wasserstoffentwicklung Aluminiumsesquichlorür bildet. Erhitzt man das Metall in Salzsäuregas bis zum Rothglühen, so bildet sich trocknes, flüchtiges Sesquichlorür.

Ein Metall, welches weiss und unveränderlich wie Silber ist, sich an der Luft nicht schwärzt, schmelzbar, hämmerbar, ductil und zähe ist, und welches ausserdem die vorzügliche Eigenschaft besitzt, leichter zu sein als Glas, würde offenbar sehr grosse Dienste thun, wenn man es leicht gewinnen könnte. Bedenkt man ferner, dass dieses Metall in beträchtlichen Mengen vorkommt, dass der Thon sein Erz ist, so muss man wünschen, dass es in Anwendung gebracht werde. Und ich hoffe, dass dies geschehen wird, denn das Chloraluminium wird bei hoher Temperatur von gewöhnlichen Metallen sehr leicht zersetzt, und ein derartiger Versuch, welchen ich gegenwärtig im Grossen ausführe, wird die Frage vom praktischen Gesichtspunkt aus lösen*).

Nachschrift der Redaktion.

Die vorstehenden Angaben des Herrn Deville enthalten wesentlich nur das was wir durch Wöhler's Untersuchungen über das Aluminium bereits seit 1845 wissen. (Dies. Journ. XXXIV, 354 aus dem Göttinger Gel.-Anz. 36. Stück. 1845 u. Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, 422.) Fast scheint es, dass Herr Deville nur die frühere Arbeit Wöhler's vom Jahre 1827, Pogg. Ann. XI, 146, gekannt habe. Er würde sonst nicht haben sagen können, dass Wöhler das Metall nur in pulverförmigem Zustande erhalten habe, während derselbe doch ganz bestimmt die Schmelzbarkeit und die

*) Beim Vortrage der Deville'schen Notiz beantragte Herr The-nard, dass die Akademie, um die Ausführung dieser Arbeit zu beschleunigen, die erforderlichen Gelder zur Disposition Deville's stelle. Der Antrag wurde der Administrativ-Commission zur Prüfung übergeben.

Hämmerbarkeit des Metalls beschreibt, von „ausgeplatteten Stückchen“ spricht u. s. w. Neu würde nur die Reduction durch andere Metalle als Kalium oder Natrium sein, allein diese neue Art der Reduction wird nur am Schlusse der Abhandlung beiläufig erwähnt und die Angaben Deville's scheinen sich durchaus nur auf Aluminium zu beziehen, das nach Wöhler's Methode dargestellt ist. Worin die Abweichungen in einigen Angaben über das Verhalten des Aluminiums ihren Grund haben, müssen neue Versuche lehren.

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 20. Febr. d. J. hat ein Herr Schratz brieflich zu Gunsten seines Oheims Völher (*en faveur de son oncle M. Völher*) die Methode der Reduction des Aluminiums reclamirt.

Herr Prof. Wöhler in Göttingen hat, wie die Redaktion aus sicherer Quelle weiss, weder an dieser Reclamation Antheil, noch ist er ein Onkel des Herrn Schratz. Diese Mittheilung dürfte in sofern nicht überflüssig sein, als Hr. Dumas bei Gelegenheit der Schratz'schen Reclamation folgende Bemerkungen gemacht hat.

„Was die Darstellung des Aluminiums anlangt, so irrt sich der Verf. des Briefes, denn Herr Deville bestätigt in der Notiz der *Compt. rend.*, dass, so wie ich es angezeigt hatte, die gewöhnlichen Metalle das Chloraluminium zersetzen. Er wird später die Details seiner Versuche veröffentlichen.“

„Was die Entdeckung des Aluminiums anbetrifft, wer hat den Gedanken gehabt, die unbestreitbaren Rechte des Herrn Wöhler zu bezweifeln? Was man behauptet, ist: dass Herr Deville, nachdem er das Aluminium leicht rein erhalten, constatirt hat 1. dass das Metall sich schmelzen und in Barren giessen lässt, ohne sich zu oxydiren 2. dass es sich sehr gut unter dem Hammer bearbeiten lässt, dass es sich unter der Walze wie Silber und im Drahtzuge wie Eisen verhält, 3. dass es durch Ausglühen nicht verändert wird. In allen diesen Beziehungen hat er der Industrie die Existenz eines neuen, für nützliche Anwendungen geeigneten Metalls enthüllt, dessen Erze überall

in Menge vorkommen, und dessen Ausscheidung, welche leichter ist als man glaubte, von nun an die ernstesten Bestrebungen anregen wird.“

„Wenn die Aufmerksamkeit sich nicht früher nach dieser Richtung hingewendet hat, so hat dies darin seinen Grund, dass nach Wöhler's Arbeiten von 1828 und 1846 das Aluminium, welches der berühmte Chemiker erhalten hatte, der Hitze einer Eisenprobe ohne zu schmelzen widerstand. Herr Deville glaubt, dass das so strengflüssige Aluminium Wöhler's und das seinige, welches mit so grosser Leichtigkeit und Regelmässigkeit schmilzt, sich dadurch von einander unterscheiden, dass das seinige vollkommen rein ist.“

„Ich wiederhole: Wöhler hat das Aluminium entdeckt aber Deville glaubt es reiner erhalten und seine vortrefflichen Eigenschaften in industrieller Beziehung entdeckt zu haben.“

So weit Herr Dumas. Seine Bemerkungen geben Stoff zu mehreren Gegenbemerkungen. Dass das Aluminium ein silberweisses, ductiles und *leicht schmelzbares*, namentlich schon in der Löthrohrflamme schmelzbares Metall ist, hat bereits Wöhler 1847 nachgewiesen. S. d. o. a. Abh. Dass man Barren (*lingots*) daraus giessen könne, hat er zwar nicht angegeben, die Möglichkeit aber, aus einem schmelzbaren Metalle, wenn man hinreichende Mengen davon hat, Barren zu giessen, dürfte zu nahe liegen, als dass Herr Deville die Entdeckung derselben zu beanspruchen geneigt sein wird. Zur Zeit scheinen übrigens die fraglichen Barren nur noch in der Idee zu existiren.

Die Behauptung, dass Wöhler sein Aluminium unerschmelzbar gefunden, und durch die Angabe, es habe selbst der Hitze einer Eisenprobe widerstanden, die Aufmerksamkeit von der technischen Wichtigkeit des Aluminiums abgeleitet habe, beruht auf einem merkwürdigen Missverständnisse. Unmöglich kann Herr Dumas das Original der Wöhler'schen Abhandlung oder eine vollständige treue Uebersetzung derselben gelesen haben. Wöhler sagt nämlich, nachdem er die *gelungenen* Versuche zur Schmelzung des

Aluminiums beschrieben hat, es sei nicht gelungen pulverförmiges Aluminium bei einer Temperatur worin Roheisen schmilzt, *in wasserfreiem Borax* zusammenzuschmelzen. Das Aluminium war *verschwunden* und der Borax in eine schwarzbraune Schlacke verwandelt, gefärbt wahrscheinlich durch reducirtes Bor. „Indess wäre es denkbar,“ sagt Wöhler dabei, „dass der Versuch zum Theil auch aus dem Grunde misslang, weil wahrscheinlich geschmolzenes Aluminium specifisch leichter ist als geschmolzener Borax, sich daher auf seine Oberfläche begab und hier verbrannte.“

Es bedarf nicht der Bemerkung, dass die auf dieses gewaltige Missverständniss gegründete Annahme, Wöhler's Aluminium sei unrein gewesen, mit der Aufklärung desselben fällt. Möglicherweise könnte sich sogar die geringere Oxydabilität, welche Deville an seinem Aluminium fand, daraus erklären, dass es minder rein gewesen wäre als das von Wöhler dargestellte.

Zugleich mit der Schratz'schen Reclamation wurde der Pariser Akademie eine Notiz von Chapelle vorgelegt über ein Verfahren, durch welches man aus dem Thone Aluminium in Kügelchen soll erhalten können. Der Verf. verfuhr auf folgende Weise. Gepulverter natürlicher Thon wurde mit Kochsalz und Holzkohlenpulver gemengt und in einen irdenen Tiegel im Kohlenfeuer erhitzt ohne die Weissglühhitze zu erreichen. Nach dem Erkalten fand sich im Tiegel eine aufgeblähte Schlacke, in der sich kleine silberweisse Kügelchen von $\frac{1}{2}$ Millim. Durchmesser fanden. Diese Kügelchen liessen sich im Achatmörser leicht ausplatteln ohne einzureissen wie Blei. Sie sind unlöslich in kalter Salpetersäure und Salzsäure. Mit letzterer auf 60° erhitzt werden sie unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Die Lösung ist farblos und giebt mit Ammoniak einen weissen gelatinösen Niederschlag von Thonerde.

LXIII.

Ueber essigsäure und andere Verbindungen
der Thonerde.

Von
Walter Crum.

(Quarterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VI, p. 217.)

Die durch eine grosse Anzahl sorgfältiger analytischer Untersuchungen gewonnenen Resultate über Thonerdeverbindungen lassen sich im Folgenden zusammenfassen.

1. Eine neutrale essigsäure Thonerde, $\bar{A}l\bar{A}_3$, scheint nicht zu existiren. Die Lösung, welche entsteht wenn $\bar{A}l\bar{S}_3$ völlig durch Bleizucker zersetzt wird, scheint eine Mischung von $\bar{A}l\bar{A}_2$ mit freier Essigsäure zu enthalten.

2. Wenn concentrirte Lösungen von $\bar{A}l\bar{S}_3$ und überschüssigem $Pb\bar{A}$ vermischt werden, so erhält man aus dem Filtrat nach Entfernung des Bleies und der Schwefelsäure beim freiwilligen Verdunsten eine unlösliche essigsäure Thonerde, $\bar{A}l\bar{A}_2 + 5\bar{H}$, welche in porzellanartigen Platten sich vom Gefäss löst. Erhitzt man aber die Lösung, aus welcher dieses Salz sich ausschied, so fällt sogleich ein schweres weisses Pulver zu Boden, $\bar{A}l\bar{A}_2 + 2\bar{H}$. Wird das Salz mit 2 At. Essigsäure längere Zeit mit 200 Th. Wasser gekocht, so zerlegt es sich in ein lösliches Salz, freie Essigsäure und Thonerdehydrat, $\bar{A}l\bar{H}_2$, welches durch sehr geringe Mengen verschiedener Säuren und Salze als Coagulum aus der Flüssigkeit gefällt werden kann.

3. Wenn eine Lösung von essigsäurer Thonerde bei niedriger Temperatur schnell verdunstet wird, so scheidet sich $\bar{A}l\bar{A}_2 + 4\bar{H}$ aus, welche in Wasser wieder vollkommen löslich ist, und bei fortgesetztem Sieden sich wie die vorige Verbindung in Thonerdehydrat u. s. w. zerlegt, ohne dass sich etwas Unlösliches ausscheidet. Die bemerkenswertheste Eigenschaft dieses durch Kochen umgewandel-

ten Salzes ist die, dass seine Lösung nicht mehr als Beizmittel wirken kann; Quercitron-Absud coagulirt zwar die Lösung, aber der Niederschlag ist nicht gefärbt. Ebenso verhalten sich Abkochungen von Campeche-, Brasilienholz u. a.

4. Das Thonerdehydrat, bei 100° getrocknet Al_2H_2 , ist unlöslich in starken Säuren, aber löslich in Essigsäure und reinem Wasser. Siedende Kalilösung verwandelt es nach einiger Zeit in das gewöhnliche Hydrat Al_2H_3 .

5. Wird eine Lösung von Al_2A_3 und $\text{K}\ddot{\text{S}}$ erwärmt, so bildet sich bei 32° C. ein gallertartiger Niederschlag $\text{Al}_2\ddot{\text{S}}$ + 10H , der in kalter Essigsäure löslich ist. Er stellt getrocknet eine harte, halbdurchsichtige, leicht pulverisirbare Masse dar.

6. Wird essigsäure Thonerde mit Chlornatrium vermischt, so scheidet sich im Wasserbade ein sehr feiner Niederschlag aus, der 44,66 p. C. Thonerde, 21,96 Essigsäure, 5,51 Salzsäure, 25,90 Wasser und 1,97 Chlornatrium enthält.

7. Das essigsäure Eisenoxyd verhält sich nicht der essigsäuren Thonerde analog, sondern wenn $\text{Fe}\ddot{\text{A}}_2$ gekocht wird, so trennen sich Säure und Basis völlig von einander.

LXIV.

Chemische Untersuchung des Uranpecherzes von Przibram in Böhmen.

Von

Carl Ritter von Hauer.

(Aus dem Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt. 4. Jahrg. 1853.
I. Vierteljahr. S. 105.)

Die Pechblende von Przibram wurde von Herrn Prof. Breithaupt ihres hohen specifischen Gewichtes wegen

unter dem Namen *Pittinus ponderosus*, Schweruranerz, als eine besondere Varietät des Uranpecherzes ausgeschieden*), doch ist ihre allfällige Verschiedenheit in chemischer Beziehung bisher nicht ausgemittelt worden.

Ich fand Veranlassung, im chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt eine Analyse derselben auszuführen, zu welchem Behufe mir aus der Sammlung daselbst mehrere Stücke überlassen wurden.

Nach Breithaupt, dem Stücke aus der Annagrube zu Przibram vorlagen, ist das Vorkommen des Minerals derb, nierenförmig, Bruch muschlig, uneben, von Spaltbarkeit keine Spur. Die begleitenden Gangarten sind Eisenspath, Braunspath, gemeiner Eisenkies, feinkörniger Bleiglanz und dichter Chlorit. Er giebt das specifische Gewicht zu 8,026 an, während jenes des Uranpecherzes von Joachimsthal und den übrigen Localitäten = 6,4 — 6,6 ist. Ich habe jedoch als das specifische Gewicht des Przibramer Mineralen nur 7,746 — 7,791, im Mittel 7,7685 gefunden. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass dieses höhere specifische Gewicht von einem gewissermassen dichteren Zustande herrühren möchte, da die chemische Zusammensetzung eine geringe Verschiedenheit von jener des Joachimsthaler Uranerzes zeigte, und dass daher die Härte desselben auch grösser sein würde, als jene des gewöhnlichen Uranpecherzes, welche Ansicht neuerlichst Herr Dr. Kenngott in einer Abhandlung über das Verhältniss zwischen specifischem Gewicht, Härte und Atomgewicht isomorpher Minerale veröffentlichte**). In der That bestätigte sich dieses auch. Herr Dr. Kenngott bestimmte auf mein Ersuchen die Härte beider Varietäten und fand jene des Uranpecherzes von Joachimsthal = 4,5 — 5,5, jene des Przibramer = 5,5 — 6,0. Es enthält das Mineral als eine amorphe Substanz viele fremde Beimengungen, namentlich ist dasselbe von sehr feinen weissgrauen Blättchen vielfach durchzogen, welche, Adern bildend, auch den

*) S. dies. Journ. Bd. XII, S. 184.

***) Dr. G. A. Kenngott, Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt. 3. Jahrg., 4. Heft, S. 104.

kleinsten Stücken anhaften, und mechanisch nicht vollkommen davon getrennt werden können. Dr. Kenngott hält diese Blättchen, welche viel weicher sind als das eigentliche Mineral, und aus Blei, Schwefel und Antimon zusammengesetzt sind, für eine besondere Mineralspecies, welche in die Reihe des Plagionit, Boulangerit, Jamesonit u. s. w. gehören dürfte. Doch gelang es nicht, so viel davon abzulösen, um eine genaue quantitative Analyse damit vornehmen zu können. Die zur Analyse gewählten Stücke zeigten sich, mit Ausnahme der erwähnten Verbindung, unter der Loupe frei von fremden Beimengungen. Die qualitative Analyse gab einen Gehalt an Uran, Blei, Eisen, Antimon, Schwefel, Kieselerde, Kalk, Magnesia, Kohlensäure und Wasser. Das Eisen ist als Oxydul vorhanden, in sofern die Lösung in Chlorwasserstoffsäure, mit Schwefelcyankalium keine Reaction giebt, während dieselbe nach einem Zusatze von Salpetersäure allsogleich eintritt. Das Mineral ist gleich dem Joachimsthaler in heisser concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff vollkommen löslich, und es scheidet sich hierbei die Kieselsäure gallertartig aus, wie dies schon von Klaproth, gelegentlich der von ihm ausgeführten Analyse des Uranpecherzes von Joachimsthal, erwähnt wurde*). Der Gehalt derselben ist sehr veränderlich. Das gepulverte Mineral nimmt beim Glühen unter Luftzutritt eine braunrothe Farbe an und zeigt eine Gewichtszunahme von 1,27 — 1,58, im Mittel von 1,42 p. C. Es ist dann in Säuren wenig löslich, wird aber durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron auch in sehr verdünnter kalter Chlorwasserstoffsäure vollständig löslich. Bei der Trennung der einzelnen Bestandtheile wurde im Wesentlichen der Gang befolgt, welchen Rammelsberg bei Untersuchung des Uranpecherzes von Joachimsthal einschlug**). Eine hinreichende Menge des gereinigten Mineralen wurde gepulvert und gemengt, um eine homogene Masse zu erzielen, und es wurden alle im Folgenden angegebenen Be-

*) Beiträge II, S. 197.

**) Poggendorff's Annalen, Bd. LIX, S. 35.

stimmungen an gewogenen Partien derselben Menge ausgeführt. Ein Theil wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, von der ausgeschiedenen Kieselerde abfiltrirt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, Blei und Antimon gefällt, welche letztere durch Schwefelammonium getrennt wurden. Das Schwefelblei wurde durch rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure in schwefelsaures Bleioxyd übergeführt und als solches gewogen, das Antimon aber aus seiner Lösung in Schwefelammonium durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt, und aus seinem Gehalte an Schwefel bestimmt. Nach Vertreibung des freien Schwefelwasserstoffes wurde die Hauptlösung dann mit Salpetersäure zur Oxydirung von Uran und Eisen versetzt; Eisen und Kalk mit kohlsaurem Ammoniak, und Uranoxyd, nach Entfernung der Kohlensäure, mit Aetzammoniak gefällt. Im Filtrate hiervon befanden sich noch geringe Quantitäten von Kalk und Magnesia, welche nach den bekannten Methoden abgeschieden wurden. Wasser, Schwefel und Kohlensäure bestimmte ich in besonderen Quantitäten, und zwar ersteres durch Auffangen in einem Chlorcalciumrohre; den Schwefel, indem das Mineral zu diesem Behufe in Königswasser aufgelöst wurde, als schwefelsauren Baryt; endlich die Kohlensäure in dem von Fresenius angegebenen Apparate *). Als procentische Zusammensetzung ergab sich:

	1.	2.	im Mittel.
Uranoxydoxydul	80,69	80,35	80,52
Blei	6,21	5,93	6,07
Eisenoxydul	2,89	2,83	2,86
Antimon	1,93	2,26	2,09
Schwefel	1,06	1,30	1,18
Kieselsäure	1,93	1,65	1,79
Kalkerde	3,00	2,95	2,97
Talkerde	0,57	0,71	0,64
Wasser	0,40	0,56	0,48
Kohlensäure	0,79	1,00	0,89
	99,47	99,54	99,49

Es ist im Vorstehenden das Uran als Oxydoxydul berechnet worden, da das Verhalten des Minerals gegen Reagentien bezüglich des Urans vollkommen identisch mit

*) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Fresenius 1845, S. 209.

jenem von Joachimsthal ist, welches zuerst von Klaproth untersucht wurde, der aber das Uran darin als Oxydul betrachtete*), so wie auch Karsten**) in jenem von Johann Georgenstadt. Die neuesten Untersuchungen von Rammelsberg haben jedoch mit Gewissheit dargethan, dass die Pechblende im reinsten Zustande als Uranoxydoxydul $UO + Ur_2O_3$ zu betrachten sei. und er berechnet auch demgemäss die von ihm ausgeführte Analyse des Joachimsthaler Uranpecherzes***); welche des Vergleiches wegen hier angeführt werden soll.

Er fand in 100 Theilen:

Uranoxydoxydul	79,148
Blei	6,204
Wismuth	0,648 (blei- und kupferhaltig)
Eisen	3,033
Arsen	1,126
Kalkerde	2,808
Talkerde	0,457
Kieselsäure	5,301
Wasser	0,362
	<hr/>
	99,087

Es lag allerdings die Vermuthung nahe, das hohe specifische Gewicht des Przibramer Uranerzes dadurch zu erklären, dass das Uran in selbem als Oxydul enthalten sein möchte, und die auffallend hohe Gewichtszunahme desselben beim Glühen scheint dieses zu bestätigen, wie die folgende Rechnung zeigt. Wasser und Kohlensäure werden jedenfalls durch das Glühen ausgetrieben, ebenso wird Antimon dadurch bis auf geringe Spuren verflüchtigt, während der Schwefel zum grössten Theile, wie eine Untersuchung des geglühten Erzes erwies, zurückbleibt. Bringt man die oben im Mittel angegebenen Mengen für:

Wasser	0,48 p. C.
Kohlensäure	0,89 „
Antimon	2,09 „
	<hr/>
Summa	3,46 p. C.

nebst der gefundenen mittleren Gewichtszunahme von 1,42 p. C. in Rechnung, so beträgt die Gewichtszunahme beim Glühen respective 4,88 p. C., was sehr genau der

*) Beiträge II, S. 197.

**) Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI, S. 491.

***) A. a. O. Bd. LIX, S. 35.

Gewichtsmenge Sauerstoff entspricht, welche Uranoxydul und Eisenoxydul aufnehmen müssten, um in Oxyde verwandelt zu werden. Man müsste in diesem Falle annehmen, dass das Uranoxydul beim Glühen in Verbindung mit den ihm natürlich beigemengten Erden in Oxyd verwandelt werde, weil jede Oxydationsstufe des Urans für sich beim Glühen an der Luft stets Uranoxydoxydul giebt, wie Peligot nachgewiesen hat*). Es sind nämlich die oben im Mittel angegebenen 80,52 p. C. Uranoxydul = 77,48 p. C. Uranoxydul = 82,05 p. C. Uranoxyd und 2,86 p. C. Eisenoxydul = 3,17 p. C. Eisenoxyd. Es erfordern also: 77,48 p. C. Uranoxydul 4,56 p. C., und 2,86 p. C. Eisenoxydul 0,31 p. C., in Summa 4,87 p. C. Sauerstoff, um in Oxyd verwandelt zu werden, was der oben berechneten Gewichtszunahme von 4,88 p. C. genau entspricht.

Allein es ist gewiss, dass unter dieser Annahme stets ein Abgang von etwas über 3 p. C. in der Analyse entstehen würde. Auch basirt diese Rechnung zum Theile auf der genauen Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers, und die dafür angegebenen Zahlen sind, wie sich von selbst versteht, in einer so complicirt zusammengesetzten Verbindung nur annähernd richtig. Man müsste, um den Verlust, der durch Annahme des Urans als Oxydul entsteht, das Blei als Oxyd, Kalk und Magnesia als kohlen saure Verbindungen berechnen, was aber weit mehr Kohlensäure erfordert, als durch directe Bestimmung gefunden wurde, so dass unter der Annahme das Mineral enthalte wirklich diese Menge Kohlensäure, die nach obiger Art berechnete Gewichtszunahme von der erforderlichen Menge Sauerstoff stark differiren würde. Es ist demnach weit wahrscheinlicher, dass der Grund des hohen specifischen Gewichtes einzig und allein in einem compacteren Aggregationszustande des Przibramer Uranpecherzes zu suchen sei, dass die Gewichtszunahme beim Glühen auf einer Verwandlung des Oxydoxyduls in Uranoxyd beruht und dass seine chemische Zusammensetzung im reinsten

*) Gmelin's Handbuch der Chemie 5. Auflage, II. Bd., S. 588.

Zustande jener des Uranerzes von Joachimsthal ($\text{UO} + \text{U}_2\text{O}_3$) gleiche.

Die geringe Menge Schwefel endlich, welche das Mineral enthält, dürfte nur in der Anfangs erwähnten beigemengten Blei-Antimonverbindung bestehen und das überschüssige Blei ist vielleicht als Uranoxyd-Bleioxyd vorhanden, wie dies Rammelsberg im Joachimsthaler Uranpecherze, welches gar keinen Schwefel enthält, vermuthet.

LV.

Ueber fabrikmässige Darstellung von Urangelb.

Von

Adolf Patera.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XI, 842.)

Die vom Verf. aufgearbeiteten Erze stammten von Joachimsthal und waren mit vielen das Uranpecherz begleitenden Mineralien verunreinigt. Sie enthielten durchschnittlich 45 p. C. Uranoxyd-Oxydul, ausserdem Arsen, Antimon, Schwefel, Blei, Wismuth, Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt etc., in wechselnden Mengen.

Das feingepulverte Erz wurde mit ebenfalls feingepulvertem Kalkstein im Flammofen geröstet bis das Uranoxyd-Oxydul vollkommen in Uranoxyd-Kalk verwandelt war. Dieses ist nun in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich. Die Lösung fand in hölzernen Bottichen unter häufigem Umrühren Statt und gelang so vollkommen, dass der Rückstand, welcher beiläufig das halbe Gewicht der angewandten Masse hatte, nur mehr 12 Loth Uranoxyd-Oxydul im Centner enthielt, was kaum einem halben p. C. entspricht.

Die schön grün gefärbte Lösung von schwefelsaurem Uranoxyde wurde nun mit einer Auflösung von Soda in Wasser versetzt. Durch das kohlen saure Natron wird anfangs das Uran mit den übrigen in geringerer Menge in

der Lösung enthaltenen Metallen und Erden gefällt; in einem Ueberschusse von diesem Salze jedoch löst sich das Uranoxyd ziemlich frei von Verunreinigungen; es scheidet sich ein Niederschlag von Eisen, Mangan, Kalk etc. ab, welcher noch etwas Uranoxyd enthält; dieser Niederschlag wird nun nochmals mit Soda ausgekocht mit Wasser gewaschen, und enthält dann nur noch Spuren von Uranoxyd. Die Lösung des Uranoxydes in Soda wird nun mit Schwefelsäure versetzt, so lange ein Aufbrausen zu bemerken ist; die klare Lösung trübt sich dabei. Das kohlen saure Uranoxyd-Natron wird zersetzt und es scheidet sich wasserhaltiges zweifach uransaures Natron ab, welches in leinenen Spitzbeuteln abfiltrirt, ausgepresst und gewaschen wird. Das ausgewaschene und getrocknete Produkt wird gepulvert und in Packete verpackt. Das gewonnene Salz ist vorzüglich rein, es ist nach der Formel $\text{Na}_2\text{UO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt, dieselbe Formel erhält man auch aus den Analysen des Eliasits (Haidinger) und des Gummi-Erzes (Breithaupt), wenn man die Verunreinigungen weglässt. Das Gummi-Erz enthält statt Natron, Kalk, der Eliasit Kalk und Magnesia.

Es wurden im Verlaufe dieses Jahres in Joachimsthal nach der beschriebenen Methode über 15 Centner Urangelb dargestellt. Dasselbe ist bedeutend reiner als das gewöhnlich im Handel vorkommende, und ist zur Fabrikation der gelben Gläser nach Angabe mehrerer Glasfabriken ganz vorzüglich geeignet. Es ist wohl das erste Mal, dass dieser seltene Stoff in so grosser Quantität wirklich fabrikmässig dargestellt wurde, da nach den früher gebräuchlichen Methoden schon wegen Anwendung concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, und dadurch bedingtem Gebrauch porzellanener und gläserner Apparate nur geringe Erzquantitäten verarbeitet werden konnten, während nach dem eben mitgetheilten Verfahren, durch das vorhergehende Rösten mit Kalk das Erz so aufgeschlossen wird, dass es in verdünnter Schwefelsäure löslich wird, was Anwendung hölzerner Bottiche gestattet und somit einen fabrikmässigen Betrieb ermöglicht.

LXVII.

Untersuchungen über Wismuthäthyl und
Quecksilberäthyl.

Von

Friedrich Dünhaupt.

(Aus der an der Universität zu Breslau vertheidigten Inaugural-Dissertation des Verf.)

Das Wismuthäthyl, welches im Jahre 1851 von Löwig entdeckt und in dem darauf folgenden Jahre von Bred in dem chemischen Laboratorium zu Zürich einer etwas näheren Untersuchung unterworfen wurde*), zeigt so eigenthümliche chemische und physikalische Verhältnisse, dass eine genauere Kenntniss dieser Substanz wünschenswerth erschien.

Der Verf. hat die folgende Untersuchung auf Veranlassung und unter dem Beirath des Herrn Prof. Löwig ausgeführt.

Darstellung des Wismuthäthyls.

Bei der Darstellung des Wismuthäthyls wurde dieselbe Methode befolgt, welche Bred bereits angegeben hat; ich glaube jedoch noch einige Bemerkungen über diesen Gegenstand machen zu müssen.

Was zunächst die Darstellung des Wismuth-Kaliums anbetrifft, so ergab sich als bestes Verhältniss der Mischung ein Gemenge von 5 Theilen Wismuth auf 4 Theile Weinstein; war das Wismuth sehr schwefelhaltig, so wurde es vor der Anwendung zur Entfernung der Unreinigkeiten mit einer kleinen Menge Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen. Es wurden gewöhnlich 2 Pfund Wismuth zur Darstellung angewandt; dasselbe wurde fein gepulvert und mit der verhältnissmässigen Menge gereinigten Weinstens innig gemengt. Man erhitzt zuerst das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel so rasch als dieses

*) S. dies. Journ. LVI, 341.

möglich ist, ohne ein Uebersteigen der Masse befürchten zu müssen, steigert nach beendigter Verkohlung die Hitze rasch bis zum starken Rothglühen, und erhält diese so lange, bis man wahrnimmt, dass die Masse völlig niedergeschmolzen ist und ohne Aufblähen ruhig im Tiegel fliesst; eine zu hohe Temperatur muss vermieden werden, weil sonst eine zu grosse Menge von Kalium dampfförmig entweicht. Die Hitze wird jetzt sogleich ermässigt und der Tiegel im geschlossenen Ofen langsam erkalten gelassen; die ganze Operation muss längstens in 80 Minuten beendigt sein. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen; die Legirung ist gewöhnlich, je nach der Reinheit der angewandten Materialien, mit einer Schicht bedeckt, welche aus Schwefelkalium besteht und die übrigen Unreinheiten des Materials enthält; die Kohle ist immer vollständig verschwunden. Das Wismuth-Kalium wird von dieser Masse getrennt, in grosse Stücke zerschlagen und in gut schliessenden Gefässen, mit trockenem Sande bedeckt, aufbewahrt; dasselbe besitzt für den vorliegenden Zweck die geeignetste Beschaffenheit, wenn es lebhaften Metallglanz zeigt, kleinkörnig krystallinisch und leicht pulverisirbar ist. In Wasser gebracht, muss es sogleich eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoffgas veranlassen.

Das Jodäthyl wurde durch gemeinschaftliche Einwirkung von Phosphor und Jod auf Weingeist von 90 p. C. erhalten. Obschon diese Darstellungsweise bekannt ist und auch in neuester Zeit von Dr. Landolt in seiner Abhandlung über die Arsenäthyle*) dem Wesentlichen nach näher angegeben wurde, so glaube ich doch Manchem einen Dienst zu erweisen, wenn ich an dieser Stelle auf die Specialitäten der Methode näher eingehe, welche im hiesigen Laboratorium zur Darstellung des Jodäthyls in grossen Mengen befolgt wird. Gewöhnlich wird 1 Pfund Jod verarbeitet, welches nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Pfund Weingeist von 90 p. C. erfordert. Man beginnt die Operation, indem man in einem Kolben, dessen Inhalt zu $\frac{2}{3}$ vom

*) Dies. Journ. Bd. LX. pag. 385.

Weingeist eingenommen wird, 2 bis 3 Unzen Jod mit demselben zusammenbringt; hat sich der Weingeist mit dem Jod gesättigt, so giesst man die klare Lösung mit der Vorsicht, dass keine Stückchen von Jod derselben beige- mengt sind, in einen zweiten Kolben von gleicher Grösse und fügt nun ein etwa 1 Loth schweres Stück Phosphor hinzu. Man stellt diesen Kolben so lange auf das Wasserbad, bis das Ganze eine Temperatur von 44—50° angenommen hat und der Phosphor vollkommen geschmolzen ist; der Kolben wird nun verschlossen und der Inhalt so lange lebhaft geschüttelt, bis völlige Entfärbung eingetreten, was in wenigen Minuten der Fall ist. Man giesst die Flüssigkeit vom Phosphor in den ersten Kolben ab, in welcher sich das Jod schon rascher löst; ist die Lösung gesättigt, so wird sie auf den Phosphor zurückgebracht und abermals geschüttelt. Von nun an muss man ein Gefäss mit kaltem Wasser bereit halten, denn die Auflösung des Jods geht jetzt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung von Statten; man darf daher auf ein Mal nicht mehr als 1 Unze zur Auflösung anwenden. Hat sich die Mischung beim Auflösen des Jods stark erwärmt, so kühlt man ab, bis die Temperatur auf etwa 45° gesunken ist, und giesst nun erst die Lösung auf den Phosphor zurück. In gleicher Weise muss beim Schütteln mit dem Phosphor eine zu starke Erhöhung der Temperatur in Folge der lebhaften Reaction durch rasche Abkühlung verhindert werden. Diese Operationen müssen schnell auf einander vorgenommen werden. In dem Verhältniss, wie sie vorschreiten, steigt die Erwärmung beim Lösen des Jods und Schütteln mit dem Phosphor, der erneuert wird, sobald er vollkommen verschwunden ist; während des Schüttelns ist der Kork zuweilen zu lüften, um Explosionen zu vermeiden. Wenn etwa 8 Unzen Jod verbraucht sind, fängt die Flüssigkeit an stark zu rauchen, weshalb es rathsam ist, die Arbeit in einem geschlossenen Raume, der einen starken Luftzug besitzt, vorzunehmen; ohne gehörige Abkühlung würde das bereits gebildete Jodäthyl in's Kochen gerathen. Man darf sich nun nicht verleiten lassen, noch Weingeist hinzuzufügen, sondern fährt trotz des unvermeidlichen Ent-

weichens von Dämpfen der Jodwasserstoffsäure ununterbrochen in der Operation fort, welche in längstens 45 Minuten beendet sein kann. Die Flüssigkeit wird zuletzt nicht mehr farblos, sondern behält eine bräunliche Farbe bei, welche jedoch leicht von der Farbe des Jods zu unterscheiden ist. Den verschlossenen Kolben lässt man circa 20 Stunden lang stehen; nach Verlauf dieser Zeit raucht die Flüssigkeit nicht mehr, und ein grosser Theil des Jodäthyls hat sich bereits im untern Theil des Kolbens angesammelt. Man bringt nun den Kolben auf das Wasserbad und verbindet ihn mit dem Liebig'schen Kühlapparat; im Anfange geht das Jodäthyl rasch über, die letzten Antheile jedoch werden nur durch lange fortgesetzte Destillation erhalten. Zu dem Destillat, welches einen unangenehmen phosphorigen Geruch besitzt, fügt man nun so lange Jod in kleinen Quantitäten, bis dessen Farbe nach längerem Stehen nicht mehr verschwindet, wobei Anfangs ein starkes Rauchen stattzufinden pflegt. Dieses Hinzufügen von Jod ist unumgänglich nöthig, wenn ein reines Produkt erzielt werden soll. Es wird nun Wasser hinzugesetzt und abermals destillirt; das zweite Destillat wird wieder mit Wasser geschüttelt, um den noch vorhandenen Weingeist zu entfernen, und die wässrige Flüssigkeit von dem Jodäthyl mittelst des Scheidetrichters getrennt. Man bringt nun in dasselbe eine nicht sehr grosse Menge geschmolzenes Chlorcalcium in kleinen Stücken und destillirt nach einigen Stunden zum dritten Male. 16 Unzen Jod geben meistens 17 Unzen Jodäthyl, dem keine Spur von phosphorigem Geruch mehr anhängt.

Die Darstellung des Wismuthäthyls wird begonnen, indem man in einem eisernen Handmörser 5 bis 6 Loth der Legirung rasch zu einem feinen Pulver zerreibt und dann in kleinen Mengen ohngefähr gleichviel, dem Gewichte nach, trockenen Quarzsand hinzufügt. Man stösst so lange, bis keine grössere Stückchen der Legirung mehr wahrnehmbar sind; hierauf ist genau zu achten, denn auf grössere Theilchen wirkt das Jodäthyl nicht ein, und die Ausbeute an Wismuthäthyl ist wesentlich von der gehörigen Vertheilung des Wismuthkaliums abhängig. Es versteht

sich von selbst, dass die Operation möglichst beschleunigt werden muss. Die Mischung wird rasch in einen kleinen Kolben eingetragen, der zu $\frac{3}{4}$ davon erfüllt wird, und so gleich mit so viel Jodäthyl übergossen, dass das Ganze einen dicken Brei bildet. Ist durch Schütteln die gehörige Mengung erfolgt, so setzt man rasch eine Destillationsröhre auf, welche in eine Vorlage mündet, die man durch Eis kalt erhält. Hat die Legirung eine gute Beschaffenheit, so findet schon nach Verlauf einer halben Minute eine energische Reaction statt; der Kolben erwärmt sich so bedeutend, dass man ihn nicht mehr mit der Hand berühren kann, während das im Ueberschuss vorhandene Jodäthyl (nebst kleinen Mengen Wismuthäthyl) fast vollständig überdestillirt. Nach beendigter Reaction wird der Kolben, noch heiss, fest verschlossen und dieselbe Operation mit 5 bis 6 Kolben wiederholt. Nach deren vollständigem Erkalten bringt man in dieselben eine kleine Menge ausgekochtes Wasser und erwärmt sie so lange gelinde, bis ihr Inhalt vollständig durchgeweicht ist. Die in sämmtlichen Kolben befindliche Masse wird jetzt in einen mit Kohlensäure gefüllten Cylinder gebracht, der ungefähr zur Hälfte davon angefüllt wird; man übergiesst sie dann mit so viel Aether, dass das Ganze noch gut durchgeschüttelt werden kann. Der Aether nimmt während des Umschüttelns das Wismuthäthyl leicht auf; sobald sich das Ganze vollständig geklärt hat, wird die ätherische Lösung vorsichtig vom Bodensatze in einen zweiten mit Kohlensäure angefüllten Cylinder abgegossen. Die rückständige Masse wird mit einer zweiten Portion Aether behandelt, welcher das noch vorhandene Wismuthäthyl vollständig extrahirt. Nach Erschöpfung der Masse wird der Aether in einem (von atmosphärischer Luft freien) Kolben, auf dessen Boden sich einige Unzen ausgekochtes Wasser befinden, bei möglichst gelinder Wärme abdestillirt. Ein ununterbrochenes Kochen des Aethers ist zur Abhaltung der atmosphärischen Luft sehr dienlich; vollständig kann jedoch die Bildung von Wismuthoxydhydrat nur vermieden werden, wenn man die Destillation in einem fortwährenden Strome von Kohlensäuregas ausführt. Das Wismuthäthyl findet sich, nachdem

der Aether abdestillirt ist, in Gestalt eines weingelben Oeles unter dem Wasser des Kolbens; das gebildete Oxyd kann durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure leicht entfernt werden. Hat man mit Berücksichtigung aller Vorsichtsmassregeln und mit nicht zu kleinen Quantitäten gearbeitet, so ist die Ausbeute immer eine beträchtliche; im entgegengesetzten Falle kann es leicht vorkommen, dass man statt Wismuthäthyl grösstentheils nur Wismuthoxydhydrat erhält. 3 Pfund Legirung und 1 Pfund Jodäthyl gaben durchschnittlich 4 bis 5 Unzen reines Wismuthäthyl.

Chemische Verhältnisse des Wismuthäthyls.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Stibäthyl und Wismuthäthyl besteht darin, dass in letzterem Wismuth und Aethyl nur mit geringer Verwandtschaft vereint sind; schon aus den Untersuchungen von Breed geht hervor, dass es für sich nicht destillirbar ist. Erhitzt man wasserfreies Wismuthäthyl für sich, so beginnt zwischen 50 und 60° die Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Wismuth und unter Entwicklung eines permanenten Gases, wahrscheinlich Aethylgases; steigt die Erhitzung bis auf 150°, so erfolgt stets eine heftige Explosion, welche den Apparat zertrümmert. Mit Wasser, selbst mit Aether ist das Wismuthäthyl destillirbar. Es setzt sich nach kurzer Zeit aus dem bei der Darstellung des Wismuthäthyls durch Destillation erhaltenen Aether ein weisses, oft auch gelbliches Pulver ab. Trocknet man dasselbe auf dem Filter, so erweist es sich entweder als reines Wismuthoxydhydrat, falls es völlig weiss ist, oder es enthält noch organischen Stoff; jedoch schon nach einigen Tagen ist letzterer verschwunden, und der Rückstand ist nur Wismuthoxydhydrat.

Lässt man eine verdünnte ätherische Lösung des Wismuthäthyls in einem schwach bedeckten Glase langsam verdunsten, so bleibt ein blendend weisses lockeres Pulver, frei von organischer Substanz, zurück.

Die Resultate der Analyse desselben sind folgende:

0,455 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen

0,418 Wismuthoxyd = 88,88 p. C. BiO_3 .

0,261 Substanz gaben 0,231 BiO_3 = 88,50 p. C. BiO_3 .

0,350 „ „ 0,315 BiO_3 = 90,00 p. C. BiO_3 .

Oder:

		Gefunden.		
1 At. BiO_3	= 232 = 89,5	88,88	88,50	90,00
3 At. HO	= 27 = 10,5	11,12	11,50	10,00
	259 100,0			

Die gleichen Resultate erhält man auch, wenn man die weingeistige Lösung des Wismuthäthyls langsam verdunsten lässt. Bringt man in eine Flasche, deren Boden mit etwas Wasser bedeckt ist, Wismuthäthyl, so oxydirt sich dasselbe sehr rasch unter Bildung eines weissen Dampfes. Ist nach einigen Tagen dasselbe verschwunden, so findet sich auf dem Boden des Gefäßes Wismuthoxydhydrat, während gleichzeitig ein starker Geruch nach Weingeist bemerkbar ist. Das Wasser besitzt nun einen intensiv bitteren Geschmack, und leitet man in dasselbe Schwefelwasserstoffgas, so entsteht im Anfang ein dem Dreifachschwefelarsen ähnlicher Niederschlag, der allmählich eine braunschwarze Farbe annimmt. Auf die Zusammensetzung dieser Schwefelverbindung werde ich später (vergl. Analyse sub No. A. S. 408) zurückkommen.

Bringt man in eine mit Weingeist versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so lange eine weingeistige Lösung von Wismuthäthyl, bis keine Fällung von metallischem Silber mehr stattfindet, und filtrirt, so erhält man eine vollkommen klare bitter schmeckende Flüssigkeit, in welcher sich ohne Zweifel salpetersaures Wismuthäthyl oxyd befindet. Verdunstet man aber dieselbe selbst bei gelinder Wärme, so findet eine Trübung statt; der Rückstand ist frei von organischer Substanz und stellt nur basisch-salpetersaures Wismuthoxyd dar. Bringt man zu der salpetersauren, mit Weingeist versetzten Silberlösung so viel Wismuthäthyl-Lösung, dass erstere im Ueberschuss bleibt, fällt dann aus der vom Silber abfiltrirten Flüssigkeit vorsichtig das überschüssige Silberoxyd durch Salzsäure, so erhält

man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung ebenfalls im Anfange einen gelben, später braun werdenden Niederschlag, welcher, wie alsbald gezeigt werden wird (vergl. Anal. sub No. B. S. 408), dieselbe Zusammensetzung hat, wie der vorhin erwähnte.

Bringt man in sehr verdünnte Salpetersäure Wismuthäthyl, so löst sich dasselbe unter schwacher Entbindung von Stickoxydgas allmählich auf und nach einiger Zeit erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit kleinen nadelförmigen Krystallen. Es ist mir jedoch nicht gelungen, dieselben für sich rein zu gewinnen, indem sie schon während des Trocknens eine sichtbare Zersetzung erleiden; sie lösten sich in Kalilauge vollständig und klar auf, aber nach längerem Stehen schied sich ein weisses Pulver aus, ohne Zweifel Wismuthoxydhydrat. Leitet man in die salpetersäure Lösung Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen Anfangs orangefarbenen Niederschlag, ähnlich dem des Dreifach-Schwefelantimons, welcher aber nach einiger Zeit auch bei raschem Abfiltriren immer eine braunschwarze Farbe annimmt und dann im äusseren Ansehen mit den bereits erwähnten Schwefelniederschlägen (vergl. Anal. sub No. C.) übereinkommt. Diese Niederschläge besitzen alle einen unangenehmen, mercaptan-ähnlichen Geruch, der aber nach Verlauf von mehreren Monaten unter Zersetzung der Verbindung verschwindet. Hat man die salpetersäure Lösung sehr lange stehen gelassen; so bewirkt Schwefelwasserstoff sogleich einen braunen Niederschlag, der zwar noch denselben mercaptan-ähnlichen Geruch, aber wohl nicht mehr vollkommen die Zusammensetzung der vorhin angeführten Niederschläge besitzt.

Setzt man zu der salpetersäuren Lösung; auf deren Boden sich noch unverändertes Wismuthäthyl befindet, Jodkaliumlösung, so scheiden sich nach kurzer Zeit kleine rothe spiessige Krystalle aus, deren Zusammensetzung ich später mittheilen werde.

Alle Versuche, ein dem Stibäthyloxyd entsprechendes Wismuthäthyloxyd zu erhalten, führten zu keinem Resultate, und eben so wenig gelang es mir, Salze dieses Oxyds zu erhalten.

Wismuthäthyl und Schwefel.

Wird eine weingeistige Lösung von Wismuthäthyl mit gewaschenen Schwefelblumen gekocht, so bemerkt man einen höchst unangenehmen Geruch nach Schwefeläthyl, und nach einiger Zeit scheidet sich schwarzes Schwefelwismuth aus. Filtrirt man die kochende Lösung, so setzt sich während des Erkaltsens ein gelbbraunes Pulver in sehr geringer Menge ab, welches noch organische Substanz enthält; die analytischen Resultate führten zu keiner bestimmten Formel.

Sättigt man eine ätherische Lösung von Wismuthäthyl mit Schwefelwasserstoffgas und lässt das Ganze in einer nicht luftdicht schliessenden Flasche stehen, so scheiden sich nach mehreren Wochen schöne dunkle, metallglänzende Krystalle aus; die Analyse derselben ergab, dass sie Schwefelwismuth darstellten.

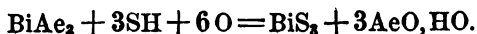
0,414 Substanz gaben 0,370 $\text{BiO}_3 = 80,18$ p. C. Bi.
und 0,074 S = 17,87 p. C. S.

Entsprechend:

		Gefunden.
1 At. Wismuth	= 208 = 81,25	80,18
3 At. Schwefel	= 48 = 18,75	17,87
	256	100,00
		98,05

Die Verbindung wurde mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, der ausgeschiedene Schwefel zwischen 90 und 100° getrocknet, die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt gefällt, der im Ueberschuss zugesetzte Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden und dann das Wismuthoxyd durch kohlen-saures Ammoniak präcipitirt, getrocknet und ge-
glüht.

Ohne Zweifel bildete sich gleichzeitig mit dem Schwefelwismuth noch Weingeist:



Ich habe oben mehrerer Schwefelniederschläge erwähnt, welche durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus den entsprechenden Oxydverbindungen erhalten wurden, und lasse nun hier die speciellen Angaben folgen. Die Analysen würden auf die so eben angegebene Weise aus-

geführt; die Substanzen wurden so lange im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

Ich führte an, dass, wenn man unter Wasser befindliches Wismuthäthyl längere Zeit der Luft aussetzt, in der wässrigen Flüssigkeit eine Verbindung sich vorfindet, welche durch Schwefelwasserstoff erst gelb und dann braun präcipitirt wird. Wird der gelbe Niederschlag rasch abfiltrirt, bevor die braune Färbung beginnt, so nimmt er dieselbe dennoch beim Trocknen an; wie sich indessen aus den Analysen ergab, sind beide Niederschläge vollkommen gleich zusammengesetzt, beide besitzen einen penetranten Geruch, sind unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Schwefelammonium.

Analyse A.:

0,500	Substanz gaben	0,415	BiO ₃	=	74,40	p. C. Bi.
0,500	„	„	0,076	S	=	15,20 p. C. S.
0,813	„	gaben:				
		0,231	Kohlensäure	=	7,87	p. C. C.
		0,142	Wasser	=	1,93	p. C. H.

Untersuchung des Schwefelniederschlages, welcher aus der salpetersauren Lösung erhalten wurde, nachdem aus salpetersaurem Silberoxyd durch Wismuthäthyl das Silber gefällt war.

Analyse B.:

0,490	Substanz gaben	0,403	BiO ₃	=	73,70	p. C. Bi.
			und 0,074	S	=	15,10 p. C. S.
0,800	Substanz gaben	0,666	BiO ₃	=	74,62	p. C. Bi.
			und 0,120	S	=	15,00 p. C. S.
0,500	Substanz gaben:					
		0,146	Kohlensäure	=	8,00	p. C. C.
		0,083	Wasser	=	1,84	p. C. H.

Untersuchung des Schwefelniederschlages, erhalten aus der salpetersauren Lösung des Wismuthäthyls.

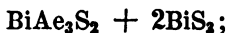
Analyse C.:

1,500	Substanz gaben	1,250	BiO ₃	=	74,71	p. C. Bi.
			und 0,242	S	=	16,18 p. C. S.

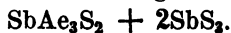
Sämmtliche Resultate ergeben, dass die auf verschiedenem Wege erhaltenen Schwefelverbindungen immer eine gleiche Zusammensetzung besitzen; diese stimmt zu der Formel: $\text{Bi}_2\text{Ae}_3\text{S}_8$; oder:

			a.	b.	b.	c.
3 At. Wismuth	624	74,37	74,40	73,70	74,62	74,71
12 At. Kohlenstoff	72	8,58	7,87	8,00	8,00	
15 At. Wasserstoff	15	1,78	1,93	1,84	1,84	
8 At. Schwefel	128	15,27	15,20	15,10	15,00	16,18
	<hr/>	<hr/>				
	839	100,00				

Die rationelle Formel für diese Verbindung ist ohne Zweifel:



sie correspondirt der Verbindung des Stibäthyls:



Bekanntlich hat Löwig früher angenommen, dass bei der Oxydation des Stibäthyls neben dem Stibäthylxyd sich Aethylstilbysäure bilde. Neuere Untersuchungen aber, die derselbe mit dieser Verbindung vorgenommen, haben ergeben, dass dieser Körper aus $\text{SbAe}_2\text{O}_2 + 2\text{SbO}_3$ besteht, und dass durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in dessen wässrige Lösung eine entsprechende Schwefelverbindung erhalten wird. Es unterliegt daher auch keinem Zweifel, dass in der sub A. angeführten wässrigen Lösung (vergl. die Anal. der corresp. Schwefelverb.) eine correspondirende Sauerstoffverbindung: $\text{BiAe}_3\text{O}_2 + 2\text{BiO}_3$ enthalten war.

Wismuthäthyl und Jod.

Setzt man zu einer concentrirten weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl Jod, so verschwindet die Farbe desselben unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Fährt man mit dem Zusetzen des Jods so lange fort, bis dasselbe seine Farbe nicht mehr verliert, so scheiden sich fast momentan, je nach der Concentration der Lösung und der dabei stattgefundenen Wärmeentwicklung, bald rothe, bald gelbe Substanzen aus, während in der Lösung ebenfalls verschiedene Verbindungen enthalten sind. Setzt man zu einer verdünnten ätherisch-weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl so lange eine weingeistige Lösung von Jod, bis

dessen Farbe nicht mehr verschwindet, und fügt dann eine kleine Menge Wasser hinzu, so scheidet sich sogleich ein amorpher, bald mehr gelb-, bald röthlich-gefärbter Niederschlag aus. Filtrirt man jetzt und setzt man zum Filtrate eine ziemlich grosse Menge Weingeist, so erfolgt wiederum die Bildung eines amorphen rothgelben Niederschlages. Wird dieser wieder rasch abfiltrirt, und setzt man zu dem Filtrate unter beständigem Umrühren eine bedeutende Menge Wasser, so entsteht alsbald ein rother, nadelförmig krystallinischer Niederschlag, welcher bei abgehaltenem Lichte getrocknet werden muss, da er sonst eine Zersetzung erleiden würde.

Die Analyse dieser krystallinischen Verbindung, so wie die der folgenden Jodverbindungen wurde auf folgende Weise ausgeführt: Die Verbindung wurde in Weingeist, zu dem man einige Tropfen Salpetersäure setzte, gelöst und das Jod durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Die Bestimmung des Wismuth geschah, indem die Verbindung in einer Platinschale mit mässig starker Salpetersäure übergossen und dann so lange rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen zugesetzt wurde, bis die Oxydation (bei sorgfältigem Vermeiden alles Spritzens) beendet war. Die Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade vollkommen zur Trockne verdunstet und der Rückstand nach und nach bis zum lebhaften Glühen erhitzt; aus der erhaltenen Menge von Wismuthoxyd wurde das metallische Wismuth berechnet.

0,534 Substanz gaben 0,300 BiO_3 = 48,40 p. C. Bi.

0,400 " " 0,339 AgJ = 45,75 p. C. J.

0,520 " " 0,443 AgJ = 45,78 p. C. J.

Demnach würde die Verbindung noch 5,82 p. C. Aethyl enthalten. Eine wahrscheinliche Formel ist hieraus nicht zu berechnen, jedoch werde ich sogleich einer anderen Verbindung erwähnen, mit der sie wahrscheinlich identisch ist.

Setzt man nämlich zu einer mässig concentrirten Weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl Jod bis zum Verschwinden der Farbe des letzteren, filtrirt von dem entstandenen Niederschlage ab, und bringt sogleich das Fil-

trat in eine grosse Menge wärmen Wassers von 40°, so scheidet sich, besonders wenn man mit grossen Quantitäten arbeitet, auf dem Boden des Gefässes eine kleine Menge einer rubinföhl gefärbten Flüssigkeit aus; giesst man von derselben ab, so bilden sich während des Erkalteus der wässrigen Flüssigkeit eine grosse Menge sehr schöner nadelförmiger röther Krystalle, welche sogleich abfiltrirt und im luftleeren Raume getrocknet werden müssen. Diese Verbindung ist in Wasser nur in geringer Menge löslich, sie löst sich aber ziemlich leicht in Weingeist und Äether; die Lösungen besitzen eine blassgelbe Farbe. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt sich zuerst ein starker gelber Dampf, welcher sich an der Flamme entzündet.

0,600	Substanz gaben	0,311	BiO ₃	=	46,47	p. C. Bi.
0,500	" "	0,257	BiO ₃	=	46,00	" Bi.
0,456	" "	0,237	BiO ₃	=	46,49	" Bi.
0,500	" "	0,259	BiO ₃	=	46,20	" Bi.
0,600	" "	0,524	AgJ	=	47,17	" J.
0,500	" "	0,434	AgJ	=	47,00	" J.
0,311	" "	0,270	AgJ	=	46,96	" J.
0,508	" "	0,488	AgJ	=	47,12	" J.
0,600	" gaben:					
		0,101	Kohlensäure	=	4,58	" C.
		0,078	Wasser	=	1,48	" H.
0,538	" gaben:					
		0,097	Kohlensäure	=	4,91	" C.
		0,076	Wasser	=	1,57	" H.

Diese Resultate stimmen zu der Formel:



Oder:

			Gefunden.			
8 At. Wisuth	624	48,37	46,47	46,00	46,49	46,42
12 At. Kohlenstoff	72	5,35	4,58	4,91		
15 At. Wasserstoff	15	1,11	1,43	1,57		
5 At. Jod	635	47,17	47,17	47,00	46,96	47,12
	1846		180,00			

Oben ist bereits angegeben worden, dass, wenn man zu der salpetersauren Lösung, die man erhält, wenn Wisuthäthyl mit sehr verdünnter Salpetersäure längere Zeit

hindurch sich selbst überlassen wird, Jodkaliumlösung setzt, sich rothe spiessige Krystalle ausscheiden, welche in ihren äusseren Verhältnissen ganz mit der eben erwähnten Verbindung übereinkommen; auch die Analyse gab übereinstimmende Resultate.

0,500 Substanz gaben 0,260 BiO₃ = 46,60 p. C. Bi.

0,500 „ „ 0,435 AgJ = 47,08 „ J.

Ogleich die zuerst mitgetheilten Analysen einer Jodverbindung 2 p. C. Wismuth zu viel und etwas über 1 p. C. Jod zu wenig ergeben haben, so vermute ich doch, dass sie von der so eben erwähnten nicht verschieden war. Als rationelle Formel für diese Verbindung gebe ich folgende:



Für die Richtigkeit dieser Formel spricht noch folgende Thatsache: Löst man die Verbindung in Weingeist, den man mit einigen Tropfen Salpetersäure ansäuert, fällt sodann das Jod durch salpetersaures Silberoxyd, und das im Ueberschuss zugesetzte Silber vorsichtig durch einige Tropfen Salzsäure, so bringt in der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung Schwefelwasserstoff einen braunschwarzen Niederschlag hervor, welcher nach vorsichtigem Trocknen im luftleeren Raume reines Schwefelwismuth darstellt.

0,311 Substanz gaben 0,059 BiS₃.

Diese gefundene Menge von Schwefelwismuth entspricht 0,136 Jodwismuth; berechnet man nun die Menge von Jodwismuth, welche in den obigen 0,311 Grm. Substanz nach der festgestellten Formel enthalten sein muss, so erhält man 0,137 Jodwismuth; demnach ist der Theil des Wismuths, welcher als BiJ₃ in der Verbindung enthalten ist, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden, während dasselbe auf (Bi₂Ae₃)J₂ nicht reagirte. Es ist auffallend, dass, wenn man zu einer und derselben Lösung des Wismuthäthyls in sehr verdünnter Salpetersäure Jodkalium und Schwefelwasserstoff setzt, die erhaltenen Niederschläge nicht correspondiren. Der erstere ist nämlich: Bi₃Ae₃J₅, der letztere: Bi₃Ae₃S₃.

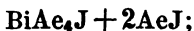
Nimmt man jedoch an, dass in der salpetersauren Lösung die der Jodverbindung entsprechende salpetersaure Verbindung:



enthalten war, und dass in Folge des oxydirenden Einflusses der Salpetersäure 1 Atom Wismuth von Bi_2Ae_3 durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in BiS_3 übergeht, so muss die Verbindung: $\text{BiAe}_3\text{S}_2 + 2\text{BiS}_3$ resultiren.

Destillirt man die Flüssigkeiten, aus welchen die Jodverbindungen sich abgeschieden haben, auf dem Wasserbade, so erhält man ein farbloses Destillat, welches unzweifelhaft Jodäthyl enthält, denn setzt man zu demselben salpetersaures Silberoxyd, so erhält man augenblicklich einen Niederschlag von Jodsilber. Diese Thatsache erklärt nun auch die Bildung der oben genannten basischen Verbindungen, denn dieselben können sich nur unter Ausscheidung von Aethyl bilden, welches sich dann sogleich mit vorhandenem Jod zu Jodäthyl verbindet.

Ich habe bereits angegeben, dass ich bei Bereitung der genannten Jodverbindungen (beim Operiren mit beträchtlichen Quantitäten) auch eine liquide Substanz erhielt, die sich auf dem Boden des Gefäßes ablagerte. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium erhielt ich bei der Analyse 26,53 p. C. Wismuth und 50,01 p. C. Jod; berechnet man den Verlust von 23,46 p. C. als Aethyl, so würde diese Verbindung folgender Formel entsprechen:



nämlich:

		Gefunden.	
1 At. Wismuth	208	27,03	26,53
6 At. Aethyl	174	22,97	23,46
3 At. Jod	381	50,00	50,01
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	763	100,00	

Diese Verbindung ist jedoch im höchsten Grade unbeständig; schon nach sehr kurzer Zeit scheidet sich ein roth-gelbes Pulver, und, nach längerem Stehen, schwarzes Wismuth-Pulver aus. Ich hatte zu wenig Material, um genauere Untersuchungen mit diesem Körper vornehmen zu können.

Wismuthäthyl und Brom.

Wird zu einer weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl so lange eine weingeistige Lösung von Brom gesetzt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, und dann sogleich das Ganze mit Wasser vermischt, so scheidet sich augenblicklich ein weisses Pulver aus und die Lösung nimmt eine saure Reaction an. Leitet man jetzt in die saure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, so entsteht wieder zuerst ein gelber Niederschlag, der aber sehr bald eine braune Farbe annimmt.

Analyse der Schwefelverbindung:

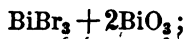
0,870 Substanz gaben 0,130 S = 14,94 p. C. S.
und 0,722 BiO₃ = 74,38 „ Bi.

Diese Schwefelverbindung ist daher wieder entsprechend der Formel BiAc₃S₂ + 2BiS₃ zusammengesetzt.

Das weisse Pulver, welches sich ausgeschieden, war frei von organischer Substanz, und gab nach dem Trocknen im luftleeren Raume folgende Resultate:

0,887 Substanz gaben 0,682 BiO₃ = 68,88 p. C. Bi.
0,491 „ „ 0,311 AgBr = 26,88 „ Br.

Dies entspricht der Formel:



oder:

	Gefunden.		
3 At. Wismuth	624	68,42	68,88
3 At. Brom	240	26,31	26,88
6 At. Sauerstoff	48	15,27	14,94
	912	109,00	

Lässt man die mit Brom gesättigte weingeistige Lösung von Wismuthäthyl nur kurze Zeit stehen, so scheidet sich ebenfalls ein weisses Pulver aus, von gleicher Zusammensetzung, wie das durch Wasser gefällte.

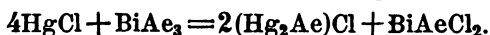
0,465 Substanz gaben 0,356 BiO₃ = 68,62 p. C. Bi.
0,530 „ „ 0,335 AgBr = 26,88 „ Br.

Ich behalte mir vor, über die Verbindungen des Wismuthäthyls mit Brom in einer folgenden Abhandlung weitere Mittheilungen zu machen.

Verhalten des Wismuthäthyls zu Quecksilberchlorid.

Ist das Wismuthäthyl durch seine ausserordentliche Unbeständigkeit charakterisirt, und liegt hierin auch die Ursache, weshalb keine Verbindungen des reinen Radikals zu erhalten sind, so ist es in seinem Verhalten zu anderen Metallsalzen gerade wegen dieser Unbeständigkeit ein höchst interessanter Körper. Es war zu vermuthen, dass unter günstigen Verhältnissen das Aethyl des Wismuthäthyls auf andere Metalle, mit denen das Aethyl beständigere Verbindungen einzugehen vermag, übertragen werden könne. Da Löwig bereits früher gefunden, dass Jodäthyl sehr lebhaft auf Quecksilber-Kalium unter Bildung von Quecksilberäthyl einwirkt, so habe ich zunächst das Verhalten des Quecksilberchlorids zu Wismuthäthyl zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Bringt man in eine nicht zu verdünnte weingeistige Lösung von Quecksilberchlorid eine weingeistige Lösung von Wismuthäthyl, indem man die letztere unter beständigem Umrühren langsam in die Quecksilberchlorid-Lösung giesst, so erhält man sogleich einen sehr bedeutenden Niederschlag von Quecksilberchlorür; ohne Zweifel bilden sich noch gleichzeitig Chlorwismuth und Chloräthyl. Verfährt man aber umgekehrt, bringt man nämlich in eine verdünnte weingeistige Wismuthäthyl-Lösung, der man, um die Ausscheidung von Wismuthoxyd zu verhindern, einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, eine ebenfalls verdünnte warme weingeistige Quecksilberchloridlösung in einem dünnen Strahle unter beständigem Umrühren, so entsteht im Anfange kein Niederschlag, später jedoch bildet sich ein leichtes voluminöses Präcipitat, welches sich aber beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder vollständig löst. Die gegenseitige Reaction ist beendet, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit in einer Lösung von Quecksilberchlorid keinen weissen Niederschlag mehr hervorbringt; so lange letzteres noch stattfindet, ist noch unzersetzt Wismuthäthyl vorhanden. Bei einiger Vorsicht kann man es sehr genau treffen, dass weder Quecksilberchlorid noch Wismuthäthyl prädominiren. Man erwärmt nun das Ganze auf dem Wasserbade, bis eine

vollkommen klare Lösung erzielt ist, und giesst, im Falle (was bisweilen eintritt) eine kleine Menge von metallischem Quecksilber sich ausgeschieden hat, von demselben ab. Beim Erkalten dieser Flüssigkeit scheiden sich silberglänzende leichte krystallinische Blättchen aus, welche bei auffallendem Lichte prachtvoll irisiren und allmählich die ganze Flüssigkeit zum Gestehen bringen. Diese Krystalle stellen, wie sogleich durch die Analyse gezeigt werden soll, Chlorquecksilberäthyl = $(\text{Hg}_2\text{Ae})\text{Cl}$ dar; in der Lösung, aus welcher sich dasselbe ausgeschieden, befindet sich die Chlorverbindung eines neuen Radikals, die Verbindung $(\text{BiAe})\text{Cl}_2$, gelöst. Andere Produkte werden, wenigstens primär, nicht gebildet. Setzt man, nachdem das Chlorquecksilberäthyl durch Filtration getrennt ist, zu dem Filtrate wieder Wismuthäthyl, und abermals unter Berücksichtigung der genannten Umstände eine Quecksilberchloridlösung, und wiederholt diese Operation 3 bis 4 Mal, so kann man sich leicht binnen einer Stunde 15 — 20 Grm. Chlorquecksilberäthyl bereiten. Die oben angegebene Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:



Da nun jedenfalls mehrere Verbindungen zwischen Wismuth und Aethyl existiren, welche durch Namen zu unterscheiden sind, so werde ich das Radical BiAe mit: *Bisäthyl* bezeichnen (nicht mit Bismäthyl wegen der leichten Verwechslung mit dem Radical Bismethyl); das bis jetzt als Wismuthäthyl bezeichnete Radical BiAe_3 nenne ich: *Bistriäthyl*, und sollte das Radical BiAe_2 noch aufgefunden werden (mit dessen Erforschung ich gegenwärtig beschäftigt bin), so würde dasselbe mit: *Bisbiäthyl* zu benennen sein. —

Bisäthyl.

Jodbisäthyl.

Wenn man der Lösung, aus welcher sich das Chlorquecksilberäthyl ausgeschieden hat, eine Lösung von Jodkalium hinzufügt, so nimmt die farblose Flüssigkeit sogleich eine intensiv gelbrothe Färbung an, ohne dass eine Trü-

bung stattfindet. Die klare Lösung wird jetzt mit so viel Wasser vermischt, dass eine starke Trübung eintritt, und dann auf dem Wasserbade mässig erwärmt; es entsteht alsbald eine völlig klare Lösung, welche man langsam erkalten lässt. Während des Erkalteus scheiden sich prachtvolle goldgelbe krystallinische sechsseitige Blättchen aus, welche an Schönheit von wenig bekannten Verbindungen übertroffen werden. Sie werden zwischen Druckpapier gepresst und im luftleeren Raume getrocknet; in diesem Zustande besitzen sie vollkommenen goldgelben Metallglanz. Dieser Körper ist die der Chlor-Verbindung entsprechende Jod-Verbindung = $(\text{BiAe})\text{J}_2$; er ist in Wasser kaum löslich, auch von Aether wird derselbe nur schwierig, mit hellgelber Farbe gelöst; dagegen löst er sich ziemlich leicht in Alkohol und auch in wasserhaltigem Weingeist bei mässiger Erwärmung.

Ich lasse nun die Analysen folgen, welche ich mit dieser Substanz vorgenommen habe:

0,500	Substanz gaben	0,235	$\text{BiO}_3 = 42,20$	p. C. Bi.
0,500	" "	0,234	$\text{BiO}_3 = 41,96$	" "
0,500	" "	0,236	$\text{BiO}_3 = 42,31$	" "
0,404	" "	0,192	$\text{BiO}_3 = 42,57$	" "
0,500	" "	0,237	$\text{BiO}_3 = 42,49$	" "
0,500	" "	0,465	$\text{AgJ} = 50,20$	" J.
0,500	" "	0,469	$\text{AgJ} = 50,69$	" "
0,500	" "	0,467	$\text{AgJ} = 50,47$	" "
1,500	" "	0,476	$\text{AgJ} = 51,60$	" "
1,313	" gaben:			
		0,25	Kohlensäure = 5,21	" "
		0,160	Wasser = 1,35	" "

oder:

		Gefunden.						
1	Atom Wismuth	208	42,36	42,20	41,96	42,31	42,57	42,49
4	" Kohlenst.	24	4,88	5,21				
5	" Wasserst.	5	1,03	1,35				
2	" Jod	254	51,73	50,20	50,69	50,47	51,60	
		491	100,00					

Formel: $(\text{BiAe})\text{J}_2$.

Bisäthyl oxyd = (BiAe) O₂.

Fügt man zu einer wässrig-weingeistigen Lösung der eben erwähnten Jod-Verbindung Kalilauge, so entsteht ein gelbweisser Niederschlag, der sich schon im geringsten Ueberschusse des Kalis wieder auflöst; Ammoniak hingegen fällt das Oxyd vollständig, ohne es, im Ueberschusse angewendet, zu lösen. Wird der Niederschlag sogleich auf ein Filter gebracht, einigemal mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, so erscheint derselbe, unter der Glocke der Luftpumpe betrachtet, als ein amorphes gelbes Pulver; sowie aber dasselbe aus dem Vacuum an die atmosphärische Luft gebracht wird, so entzündet es sich momentan unter Bildung eines starken gelben Rauches; eine Analyse ist natürlich unmöglich, seine berechnete Zusammensetzung ist:

1 Atom Wismuth	208	82,21
1 „ Aethyl	29	11,46
2 „ Sauerstoff	19	6,33
	253	100,00

Ich habe früher angegeben, dass sich bei der freiwilligen Oxydation des Bistriäthyls zuweilen ein gelbes Pulver bildet; bringt man dasselbe noch im feuchten Zustande mit Kalilauge zusammen, so wird ein Theil desselben gelöst; der nicht gelöste Theil erwies sich als BiO₃, 3HO. Sättigt man jetzt sogleich die alkalische Lösung mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure, und setzt dann eine Lösung von Jodkalium hinzu, so entsteht ein röthlicher Niederschlag, der sich auf Zusatz von etwas Weingeist in der Wärme wieder auflöst; während des Erkaltens scheiden sich schöne goldgelbe Blättchen ab, welche ebenfalls der Formel: (BiAe)J₂ entsprechen.

0,293 Substanz gaben	0,140 BiO ₃ =	42,84 p. C. Bi.
0,252 „ „	0,240 AgJ =	51,47 „ J.
0,504 „ „	0,474 AgJ =	50,82 „ J.

In einer Atmosphäre von Kohlensäure erhielt ich einmal aus der ätherischen Lösung des Bistriäthyls eine bedeutende Menge eines gelblichen Oxydes, welches sich grösstentheils in Kalilauge auflöste; nach der Sättigung

der alkalischen Lösung mit Salzsäure und Zusatz von Jodkalium-Lösung wurden ebenfalls schöne, jedoch kleine rothgelbe Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung wiederum der Formel: $(\text{BiAe})\text{J}_2$ entsprach.

0,300 Substanz gaben 0,144 $\text{BiO}_3 = 43,03$ p. C. Bi.

0,542 " " 0,258 $\text{BiO}_3 = 42,68$ " Bi.

0,510 " " 0,491 $\text{AgJ} = 52,03$ " J.

Hieraus folgt, dass bei der freiwilligen Oxydation des Bistriäthyls, bevor dasselbe vollständig in BiO_3 , 3HO übergeht, unter Ausscheidung von 2 Atomen Aethyl, ohne Zweifel in der Form des Aethyloxydes oder Aethyloxydhydrats, BiAeO_2 gebildet wird.

Die Verbindungen des Bisäthyls sind nur äusserst schwierig zu erhalten, indem auch dieses Radical, ähnlich dem Bistriäthyl, durch leichte Zersetzbarkeit sich auszeichnet; nur die Jod-Verbindung ist beständig, wenn sie in völlig trockenem Zustande und bei abgehaltenem Lichte aufbewahrt wird. Lässt man dieselbe aber unter der Mutterlauge, aus welcher sie sich abgeschieden hat und in welcher noch ein Ueberschuss von Jodkalium enthalten, längere Zeit an einem dunkeln Orte stehen, so verschwinden die rothen Krystalle und verwandeln sich in kleine schwarze, metallglänzende, krystallinische Körnchen, wobei die über denselben stehende Flüssigkeit noch eine stark gelbe Färbung beibehält. Wie aus folgender Analyse hervorgeht, ist dieser Körper Jodwismuth; bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde kaum 1 p. C. Kohlenstoff erhalten, dagegen gaben:

0,500 Substanz 0,200 $\text{BiO}_3 = 35,86$ p. C. Bi.

0,500 " 0,590 $\text{AgJ} = 63,55$ " J.

Oder:

			Gefunden.
1	Atom Wismuth	208	35,31 35,86
3	" "	381	64,69 63,55
		589	100,00

Da keine Ausscheidung von metallischem Wismuth stattgefunden hat, so ist klar, dass neben dem Jodwismuth noch eine andere äthylreichere Jodwismuthäthyl-Verbindung sich gebildet haben muss; ich habe diese Beobachtung erst gemacht, nachdem mein Material grösstentheils

verbraucht war, und kann deshalb über den andern sich nothwendig bilden müssenden Körper keinen Aufschluss ertheilen. Es wäre denkbar, dass zugleich noch eine Verbindung, entsprechend der Formel: $(\text{BiAe}_2)\text{J}$, gebildet würde (was ich weiteren Untersuchungen vorbehalte); in diesem Falle würden 2 Atome der ursprünglichen Jod-Verbindung in 1 Atom BiJ_3 und 1 Atom $(\text{BiAe}_2)\text{J}$ zerfallen.

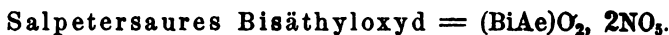


Die übrigen Verbindungen erleiden sämmtlich sehr bald ähnliche Zersetzungen.



In der weingeistigen Lösung, welche man bei der Einwirkung des Bistriäthyls auf Quecksilberchlorid erhält, findet sich nach der Ausscheidung des Chlorquecksilberäthyls das Chlorbisäthyl gelöst. Verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rückstand, so bleibt dieselbe vollständig durchsichtig; in der Kälte scheidet sich meist noch etwas Chlorquecksilberäthyl aus, welches durch Filtration getrennt wird. Lässt man das Filtrat freiwillig noch weiter verdunsten, so erhält man kleine weisse Krystalle, welche ohne Zweifel die Chlor-Verbindung des Bisäthyls darstellen. Sie lösen sich aber nicht vollständig in Wasser, sondern hinterlassen ein weisses Pulver; setzt man aber zu dem gelösten Theile Jodkalium-Lösung, so entsteht alsbald BiAeJ_2 , welches aus der warmen Lösung in schönen goldgelben Blättchen krystallisirt; ein hinreichender Beweis, dass in der Lösung noch unverändertes Chlorbisäthyl vorhanden war. Diese Verbindung besteht demnach aus:

1 Atom Wismuth	208	67,55
1 „ Aethyl	29	9,42
2 „ Chlor	71	23,05
	308	100,00



Bringt man genau 2 Atome salpetersaures Silberoxyd mit 1 Atom Jodbisäthyl in weingeistiger Lösung zusammen, so tritt die wechselseitige Zersetzung momentan ein, es scheidet sich Jodsilber aus, und die Lösung enthält sal-

petersaures Bisäthyloxyd; sind die Verhältnisse richtig genommen, so ist weder der eine noch der andere Körper in Ueberschuss zugegen. Verdunstet man die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade, so besteht der Rückstand nur aus basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, und schon während des Abdampfens findet eine Trübung statt. Wird aber die Verdunstung im luftleeren Raume über Schwefelsäure vorgenommen, so bleibt die Flüssigkeit fortwährend klar; sie wird bei steigender Concentration syrupdick, und verwandelt sich zuletzt in eine strahlig krystallinische Masse. Dieselbe ist im Anfange vollkommen löslich in Wasser; lässt man sie aber nur einige Tage unter der Luftpumpenglocke stehen, so scheidet sich bei der Auflösung ein weisses Pulver aus. Die Verbindung besitzt einen unangenehmen metallischen Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch nach ranziger Butter. Sie zersetzt sich schon beim geringsten Erwärmen unter Verpuffung und verbrennt mit blassgelber fahler Flamme; die Zersetzung tritt schon ein, wenn man die Verbindung auf ein Platinblech bringt, das auf 40° erwärmt ist; letzteres erklärt genügend, weshalb die Verbindung durch Verdunsten auf dem Wasserbade nicht erhalten werden konnte.

Ich habe eine Salpetersäure-Bestimmung in der Weise vorgenommen, dass ich das frisch dargestellte Salz in Wasser auflöste; die Lösung mit Barytwasser versetzte und auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstete; der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen und zur Entfernung des möglicher Weise noch anhängenden Baryts zum zweiten Male abgedampft. Nach abermaliger Lösung wurde filtrirt und der gelöste Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt.

0,537 Substanz gaben 0,333 BaO,SO₃ = 29,46 p. C. NO₅; demnach besteht die Verbindung aus:

				Gefunden.	
1	Atom	Wismuth	208	57,62	
1	„	Aethyl	29	8,03	
2	„	Sauerstoff	16	4,43	
2	„	Salpeters.	108	29,93	29,46
			361	100,00	

Schwefelsaures Bisäthyloxyd = $(\text{BiAe})\text{O}_2, 2\text{SO}_3$.

Versetzt man 1 Atom Jodbisäthyl mit 2 Atomen sehr fein zerriebenem schwefelsauren Silberoxyd, so erhält man eine Lösung von schwefelsaurem Bisäthyloxyd, bei genauer Berücksichtigung der stöchiometrischen Werthe (das Jodbisäthyl war vorher in schwachem Weingeist gelöst). Diese Lösung giebt auf Zusatz von Jodkalium sogleich Jodbleiäthyl; aber schon während des Abdunstens über Schwefelsäure scheidet sich aus der Lösung ein weisses Pulver aus, welches nur noch Spuren organischer Substanz enthält und aus basisch schwefelsaurem Wismuthoxyd besteht; die über diesem Niederschlage stehende Flüssigkeit giebt jetzt mit Jodkalium nur einen hellgelben Niederschlag; sie enthält offenbar ein saures Oxydsalz.

Die Formel: $\text{BiAeO}_2, 2\text{SO}_3$ verlangt:

1	Atom	Wismuth	208	62,46
1	„	Aethyl	29	8,71
2	„	Sauerstoff	16	4,80
2	„	Schwefelsäure	80	24,03
			333	100,00

Schwefelbisäthyl = $(\text{BiAe})\text{S}_2$.

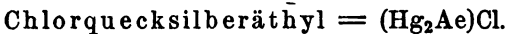
Leitet man in die weingeistige Lösung von Jodbisäthyl Schwefelwasserstoffgas, so entsteht nach einiger Zeit ein braunschwarzer Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniak stark vermehrt. Er ist amorph und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch nach Schwefeläthyl: presst man denselben zwischen Druckpapier und bringt ihn unter die Glocke der Luftpumpe, so verliert sich der Geruch fast vollständig und die Substanz stellt jetzt fast reines Schwefelwismuth dar. Die Elementaranalyse der Substanz ergab nur Spuren von Kohlensäure, während die Formel: $(\text{BiAe})\text{S}_2$ 9 p. C. Aethyl verlangt. Wahrscheinlich entsteht auch hierbei eine neue Verbindung, entsprechend der Formel: BiAe_2S , welche in der Lösung bleiben müsste.

Es gelang mir nicht, durch Zersetzung des Bistriäthyls mittelst Bromquecksilber eine Brom-Verbindung des Bisäthyls zu erhalten.

Quecksilberäthyl.

Sind die Verbindungen des Wismuths mit Aethyl durch ihre äusserst leichte Zersetzbarkeit charakterisirt, so zeichnet sich in schroffem Gegensatze das Quecksilberäthyl durch die grosse Beständigkeit und fast durchgängig ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit seiner Verbindungen aus.

Frankland hat bekanntlich die Jodverbindung des Quecksilbermethyls (auch die entsprechende Amylverbindung) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Quecksilber unter dem begünstigenden Einflusse des Sonnenlichts dargestellt und analysirt, Frankland giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, auf ähnlichem Wege eine entsprechende Aethylverbindung zu erhalten, auch möchte dieser Weg nicht geeignet sein, grosse Quantitäten von Quecksilberäthyl darzustellen, während dasselbe durch Einwirkung von Wismuthäthyl auf Quecksilberchlorid augenblicklich und in jeder beliebigen Menge erhalten werden kann. Ich beginne mit dem Chlorquecksilberäthyl, als der Verbindung welche das Material zur Darstellung der übrigen abgiebt.



Die Darstellung dieser Verbindung ist bereits ausführlich angegeben. Sie erscheint in prachtvollen silberglänzenden Blättchen, die beim Pressen vollkommenen Metallglanz annehmen; sie ist in kaltem Weingeist nur schwierig löslich, reichlich hingegen in kochendem, auch Aether nimmt sie nur in geringer Menge auf, in Wasser ist sie fast unlöslich. Schon in gelinder Wärme (bei etwa 40°) sublimirt sie in schönen dünnen Blättchen, ohne vorher zu schmelzen; sie verflüchtigt sich bereits beim blossen Liegen an der Luft; auf dem Wasserbade erwärmt, schmilzt sie zu einer klaren, öligen Flüssigkeit und verdampft, ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit schwacher Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen unangenehmen Geruches.

Die Analyse dieser Substanz bietet einige Schwierigkeiten dar; verbrennt man dieselbe mit Kupferoxyd unter Zusatz einer kleinen Menge chloresaurer Kalis, und bringt in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre Drehspäne

von Kupfer, so gelingt es zwar bei vorsichtigem Operiren, indem man den vordersten Theil der Röhre durch Ausziehen vor der Lampe verengt und diesen verengten Theil leer aus dem Verbrennungsofen hervortreten lässt, das Quecksilber in metallischer Gestalt in dem vordersten Theile anzusammeln, jedoch erhielt ich in den meisten Fällen 2 bis 3 p. C. Quecksilber zu wenig. Eine sehr genaue Bestimmung des Quecksilbers erhielt ich, indem ich die Substanz mit der 2 bis 3fachen Menge chlorsauren Kalis zusammenrieb und dieses Gemenge in mässig erwärmte Salzsäure eintrug; nach kurzer Zeit war das Quecksilber vollständig oxydirt. Das Ganze wurde so lange in gelinder Wärme stehen gelassen, bis alles freie Chlor ausgetrieben war, dann mit Wasser verdünnt und durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt, welches bei 100° getrocknet und gewogen wurde, als kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Diese Methode habe ich bei den meisten Quecksilber-Bestimmungen befolgt.

Die Chlor-Bestimmung (sowie die Jod- und Brom-Bestimmung) wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt, indem die Verbindung in heissem Weingeist gelöst und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber gefällt wurde. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geschah nach bekannter Weise.

0,501	Substanz	gaben	0,443 HgS	=	76,22	p. C.	Hg.
0,500	"	"	0,278 AgCl	=	13,75	"	Cl.
0,500	"	"	0,276 AgCl	=	13,60	"	Cl.
1,000	"	gaben:					
			0,320 Kohlensäure	=	8,73	"	C.
			0,165 Wasser	=	1,45	"	H.
1,000	"		0,324 Kohlensäure	=	8,87	"	C.
			0,169 Wasser	=	1,87	"	H.
1,000	"		0,331 Kohlensäure	=	9,02	"	C.
			0,174 Wasser	=	1,93	"	H.
0,743	"		0,262 Kohlensäure	=	9,62	"	C.
			0,130 Wasser	=	1,94	"	H.
0,500	"		0,172 Kohlensäure	=	0,39	"	C.
			0,092 Wasser	=	2,00	"	H.

Oder:

		Gefunden.						
2 Atome	Quecksilber	200	75,63	76,23				
4	„ Kohlenstoff	24	9,06	8,73	8,87	9,02	9,62	9,39
5	„ Wasserstoff	5	1,90	1,45	1,87	1,93	1,94	2,00
1	„ Chlor	35,5	13,41	13,75	13,60			
		264,5	100,00					

Bromquecksilberäthyl = $(\text{Hg}_2\text{Ae})\text{Br}$.

Man erhält die Bromverbindung, indem man einer weingeistigen Lösung des Bistriäthyls eine weingeistige Lösung von Bromquecksilber zusetzt, unter denselben Vorsichtsmassregeln, wie diese oben bei der Darstellung des Chlorquecksilberäthyls angegeben sind. Man erhält sie ebenfalls durch directes Vermischen von Quecksilberäthyl-oxhydrodrat mit Bromwasserstoffsäure, oder indem man zu der weingeistigen Lösung des Quecksilberäthyl-oxhydrodrates so lange eine weingeistige Lösung von Brom setzt, als dessen Farbe noch verschwindet; in letzterem Falle bildet sich zugleich noch bromsaures Quecksilberäthyl-oxhydrodrat. Das Bromquecksilberäthyl kommt in seinen Eigenschaften so sehr mit der entsprechenden Chlorverbindung überein, dass es gar nicht möglich ist, beide, dem äusseren Ansehen nach, von einander zu unterscheiden.

0,534 Substanz gaben 0,324 $\text{AgBr} = 25,84$ p. C. Br.

Demnach besteht die Verbindung aus :

		Gefunden.		
2 Atomen	Quecksilber	200	64,72	
1 Atom	Aethyl	29	9,39	
1	„ Brom	80	25,89	25,84
		309	100,00	

Jodquecksilberäthyl = $(\text{Hg}_2\text{Ae})\text{J}$.

Diese Verbindung wurde erhalten, indem die weingeistige Lösung des Quecksilberäthyl-oxhydrodrates so lange mit einer weingeistigen Lösung von Jod vermischt wurde, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwand. Wendet man die Lösung warm und verdünnt an, so scheidet sich während des Erhaltens das Jodquecksilberäthyl in ausgezeichnet schönen weissen Blättchen aus, ganz wie dies bei den vorher genannten Verbindungen der Fall ist,

mit denen dasselbe auch in seinen physikalischen und chemischen Verhältnissen übereinkommt. Nach längerer Zeit nimmt es jedoch eine schwach gelbliche Färbung an; es verflüchtigt sich vollständig ohne Zersetzung.

0,500 Substanz gaben 0,335 AgJ = 36,18 p. C. J.

Die Verbindung besteht demnach aus:

	Gefunden.		
2 Atomen Quecksilber	200	56,20	
1 Atom Aethyl	29	8,15	
1 „ Jod	127	35,65	36,18
	356	100,00	

Schwefelquecksilberäthyl = (Hg₂Ae)S.

Setzt man zu einer weingeistigen Lösung von Chlorquecksilberäthyl Schwefelammonium, so entsteht ein pulveriger, gelblichweisser Niederschlag von Schwefelquecksilberäthyl; ein Ueberschuss von Schwefelammonium muss vermieden werden, weil die Verbindung leicht in demselben löslich ist; ein grosser Theil derselben bleibt im angewendeten Weingeist gelöst, in dem sie gleichfalls sehr löslich ist, ebenso wird sie von Aether leicht aufgenommen. Dampft man die weingeistige Lösung ab, so beginnt sehr bald die Zersetzung der Verbindung, indem sich Schwefelquecksilber ausscheidet. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man die Verbindung krystallisirt, jedoch findet stets eine geringe Abscheidung von Schwefelquecksilber statt.

Die Schwefelbestimmung wurde ausgeführt durch Oxydation der Verbindung mittelst chloresäuren Kalis und mässig erwärmter Salzsäure. Der abgeschiedene Schwefel wurde bei 100° getrocknet und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt; nach der Filtration wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff präcipitirt. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd, chloresäurem Kali und Spänen von Kupfer im vorderen Theile der Verbrennungsröhre. Die Quecksilberbestimmung fiel bei der Elementaranalyse nur annähernd aus.

0,585 Substanz gaben 0,036 S = 6,10 p. C. S.

und 0,550 HgS = 81,05 „ Hg.

0,905 Substanz gaben:

0,297 Kohlensäure = 8,95 p. C. C.

0,160 Wasser = 1,96 „ H.

Oder:

				Gefunden.
2 Atome	Quecksilber	200	81,63	81,05
4 „	Kohlenstoff	24	9,79	8,95
5 „	Wasserstoff	5	2,05	1,96
1 „	Schwefel	16	6,53	6,10
		245	100,00	

Cyanquecksilberäthyl = $(\text{Hg}_2\text{Ae})\text{Cy}$?

Bringt man in eine weingeistige Lösung von Cyanquecksilber, eine weingeistige Lösung von Bistriäthyl unter Beobachtung derselben Bedingungen, die bei der correspondirenden Chlor- und Bromverbindung angegeben sind, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, zugleich ist ein eigenthümlicher widriger Geruch bemerkbar; jedoch nach kurzer Zeit findet die Ausscheidung eines gelblich-weissen Pulvers statt, welche längere Zeit noch anhält. Filtrirt man nun, so besitzt die Lösung noch einen penetranten Geruch, aber nach dem Abdampfen derselben bleibt reines Cyanquecksilber zurück. Das zuerst abgeschiedene Pulver ist Wismuthoxydhydrat, dem noch eine kleine Menge von Bisäthyloxyd anhängt. Sättigt man hingegen die weingeistige Lösung des Quecksilberäthyloxydhydrates mit starker Cyanwasserstoffsäure, so entsteht sehr leicht Cyanquecksilberäthyl, welches sich nach einiger Zeit krystallinisch ausscheidet. Diese Verbindung übertrifft fast noch an Krystallisationsfähigkeit die entsprechende Chlor- und Bromverbindung: sie ist sehr flüchtig und entwickelt beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre einen äusserst widerwärtigen, die Respirationsorgane in hohem Grade afficirenden Geruch; sie scheint sehr giftig zu sein. Ihre Zersetzungsprodukte sind vielleicht eigenthümlicher Art; beim Erhitzen in der Glasröhre bleibt ein kohliges Körper zurück. Das Material reichte leider nicht aus, um weitere Untersuchungen und namentlich Analysen vorzunehmen, doch hoffe ich, bald auf diesen interessanten Gegenstand zurückzukommen.

Die Verbindung ist in Weingeist und Aether leicht löslich.

Quecksilberäthyloxydhydrat = $(\text{Hg}_2\text{Ae})\text{O}, \text{HO}$.

Man erhält diese Verbindung, indem man Chlorquecksilberäthyl in kochendem Weingeist löst und diese Lösung mit frisch gefälltem und mit Weingeist ausgewaschenem Silberoxydhydrat schüttelt; das Quecksilberäthyloxydhydrat bleibt im Weingeist gelöst und wird durch Filtration vom ausgeschiedenen Chlorsilber getrennt. Man destillirt nun auf dem Wasserbade den Weingeist fast vollständig ab und bringt die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit über Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe. Nach Verlauf einiger Tage bleibt das reine Quecksilberäthyloxydhydrat als eine ölige, fast farblose Flüssigkeit zurück; dasselbe hat ganz das Aussehen eines fetten Oeles und besitzt keinen besonders auffallenden Geruch; es ist sowohl in Wasser als auch in Weingeist sehr leicht löslich und charakterisirt durch stark basische Eigenschaften. Zwischen den Fingern fühlt es sich schlüpfrig an wie Kalihydrat und besitzt einen ungemein ätzenden Geschmack. Hat man dasselbe einige Zeit lang mit der Haut in Berührung gelassen, so bewirkt es ein lange anhaltendes heftiges Brennen und es entstehen Blasen auf der Haut, ähnlich den durch Canthariden hervorgebrachten.

Diese Basis scheidet Ammoniak augenblicklich aus seinen Verbindungen aus; fügt man dieselbe zu einer Lösung von Salmiak, so entwickelt sich alsbald, namentlich beim Erwärmen, Ammoniak, und ein darüber gehaltener, mit schwacher Salzsäure befeuchteter Glasstab erzeugt sogleich weisse Nebel; nach kurzer Zeit krystallisirt aus der Flüssigkeit Chlorquecksilberäthyl.

Kali und Talkerde werden aus ihren Lösungen nicht ausgeschieden.

Aus einer Lösung von Kalialaun scheidet die Lösung der Basis sogleich einen voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat aus.

Bringt man die Basis mit metallischem Zink zusammen, so wird dieses amalgamirt, und in der Flüssigkeit befindet

sich jetzt Zinkäthyl. Wendet man zu diesem Versuch Chlorquecksilberäthyl an, so entsteht in der über dem Zink befindlichen Flüssigkeit Chlorzinkäthyl, welches sich beim Erhitzen auf einem Platinblech unter Bildung eines starken weissen Rauches zersetzt; zurück bleibt ein Gemenge von Kohle und Zinkoxyd. Mit schwefelsaurem Zinkoxyd giebt die Basis einen starken weissen Niederschlag von Zinkoxydhydrat.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt beim Erwärmen einen grünlich-grauen Niederschlag.

In Eisenchlorid erzeugt die Basis einen hellgelben flockigen Niederschlag, der im Ueberschuss des Eisenchlorids unlöslich ist; beim Erhitzen wird er weiter zersetzt und nimmt eine rothbraune Farbe an.

Zinnchlorür giebt einen voluminösen weissen Niederschlag.

Goldchlorid giebt einen gelben Niederschlag; nach längerem Erwärmen scheidet sich Gold in Gestalt eines braunen Pulvers aus.

Mit Platinchlorid bringt die Basis einen gelblichweissen Niederschlag hervor, welcher sich beim Erwärmen mit grosser Leichtigkeit auflöst; beim Erkalten scheidet sich eine grosse Menge krystallinischer Blättchen aus, während die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar bleibt. Erst nach sehr lange fortgesetztem Erhitzen tritt eine Zersetzung ein, indem sich ein schwarzes Pulver ausscheidet. Es gewinnt den Anschein, als bilde sich hier ein Doppelsalz, worüber weitere Untersuchungen entscheiden müssen.

Versetzt man die Basis mit einem starken Ueberschuss von Schwefelwasserstoff, so entsteht ein weisser, erst nach längerem Stehen gelb, dann braun und zuletzt schwarz werdender Niederschlag.

Das Quecksilberäthyloxyd besteht, berechnet aus seinen correspondirenden Verbindungen, aus:

2 Atomen	Quecksilber	200	84,39
4	„ Kohlenstoff	24	10,13
5	„ Wasserstoff	5	2,11
1	„ Sauerstoff	8	3,37
		237	100,00

Die Zusammensetzung seines Hydrates ist:

1 Atom Quecksilberäthyloxyd	237	96,34
1 „ Wasser	9	3,66
	<hr/>	<hr/>
	246	100,00

Salpetersaures Quecksilberäthyloxyd =
(Hg₂Ae)O, NO₅.

Man erhält diese Verbindung direct durch Sättigen der Basis mit Salpetersäure. Nach dem Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade bleibt das Salz als eine ölige Flüssigkeit zurück, welche nach dem Erkalten vollkommen erstarrt und jetzt ein talgartiges Aussehen hat. Sie ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, beim Erhitzen brennt sie unter schwachem Verpuffen ab.

Die Bestimmung der Salpetersäure geschah durch Barytwasser, wie bereits bei der Analyse des salpetersauren Bisäthyloxyds näher angegeben wurde.

0,500 Substanz gaben 0,203 BaO, SO₃ = 18,80 p. C. NO₅.

0,905 „ gaben:

0,280 Kohlensäure = 8,44 p. C. C.

0,150 Wasser = 1,84 „ H.

Oder:

				Gefunden.
2 Atome Quecksilber	200	68,73		
4 „ Kohlenstoff	24	8,23	8,44	
5 „ Wasserstoff	5	1,74	1,84	
1 „ Sauerstoff	8	2,75		
1 „ Salpetersäure	54	18,55	10,80	
	<hr/>	<hr/>		
	281	100,00		

Schwefelsaures Quecksilberäthyloxyd =
(Hg₂Ae)O, SO₃.

Diese Verbindung wurde durch Zersetzung des Chlorquecksilberäthyls mittelst schwefelsauren Silberoxyds erhalten. Es ist zu diesem Behuf nicht erforderlich, das schwefelsaure Silberoxyd in Lösung anzuwenden, es genügt, dasselbe sehr fein gepulvert mit der weingeistigen Lösung des Chlorquecksilberäthyls zu schütteln, nur müssen beide Salze genau nach ihren stöchiometrischen Werthen zusammengebracht werden. Durch Verdunsten der weingeistigen, vom Chlorsilber abfiltrirten, Lösung erhält man das Salz in silberglänzenden Blättchen krystallisirt.

Bei der Elementaranalyse dieser Verbindung wurde zugleich eine ziemlich annähernde Bestimmung des Quecksilbers erzielt.

0,500 Substanz gaben 0,210 BaO, SO₃ = 14,40 p. C. SO₃.

0,700 „ gaben:

0,228 Kohlensäure = 8,88 p. C. C.

0,120 Wasser = 1,90 „ H.

0,500 Quecksilber = 71,43 „ Hg.

Oder:

				Gefunden.
2	Atome Quecksilber	200	72,203	71,43
4	„ Kohlenstoff	24	8,664	8,88
5	„ Wasserstoff	5	1,805	1,90
1	„ Sauerstoff	8	2,888	
1	„ Schwefelsäure	40	14,440	14,40
		277	100,000	

Phosphorsaures Quecksilberäthyloxyd \Rightarrow
(Hg₂Ae)O, PO₅?

Ich zersetzte zur Darstellung dieser Verbindung dreibasisch-phosphorsaures Silberoxyd durch Chlorquecksilberäthyl; beide Salze wurden mehrere Stunden lang mit schwachem Weingeist digerirt, das Chlorsilber durch Filtration getrennt und das Filtrat zur Abscheidung des etwa noch unzersetzten Chlorquecksilberäthyls bei möglichst gelinder Wärme stark concentrirt. Die zurückbleibende syrupdicke Flüssigkeit wurde mit Wasser gemischt in welchem das phosphorsaure Salz sehr leicht löslich, das Chlorquecksilberäthyl hingegen unlöslich ist, und mehrere Tage über Schwefelsäure im luftleeren Raume stehen gelassen. Die Verbindung stellte sich jetzt als eine zähe, durchscheinende, fast farblose Masse dar.

Zum Zweck der Analyse wurde das Salz mittelst chlor-sauren Kalis und Salzsäure oxydirt und nach vollständiger Austreibung des Chlors die mit Wasser verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff versetzt; das Schwefelquecksilber ward bei 100° getrocknet; die Phosphorsäure aus dem Filtrat nach Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt und durch Glühen als pyrophosphorsaure Talkerde bestimmt. Die Resultate der Analyse werde ich später liefern.

Ich habe ausser den bisher beschriebenen Verbindungen noch das kohlen-saure, oxalsaure und essigsaurer Salz des Quecksilberäthyloxyds dargestellt, doch waren die erhaltenen Quantitäten dieser Salze zu gering, um Analysen mit denselben vornehmen zu können. Diese 3 Salze sind sämmtlich krystallisirbar, am schwierigsten das kohlen-saure Salz. Ich stellte letzteres dar durch Zersetzung des Chlorquecksilberäthyls mit kohlen-saurem Silberoxyd in gelinder Wärme; nach Ausscheidung des Chlorsilbers war im Filtrate immer noch eine beträchtliche Menge von Silberoxyd gelöst enthalten, und erst nach viermaligem Abdampfen und Filtriren wurde ein reines Salz erhalten. Dieses krystallisirt schwierig, bei länger fortgesetztem Abdampfen bei 50° hinterbleibt eine syrupdicke Masse, die sich leicht in Wasser und Weingeist löst, auf Zusatz stärkerer Säuren sogleich Kohlensäuregas entwickelt. Die hypothetische Formel: $(\text{Hg}_2\text{Ae})\text{O}$, CO_2 verlangt:

2 Atome Quecksilber	200	77,22
1 „ Aethyl	29	0,20
1 „ Sauerstoff	8	3,09
1 „ Kohlensäure	22	8,49
	259	100,00

Schlussbemerkungen.

Stellt man die in vorliegender Abhandlung erhaltenen Resultate zusammen, so ergeben sich in theoretischer Hinsicht nicht uninteressante Relationen. So ist die Reihe der Verbindungen, welche das Bisäthyl zu bilden vermag folgende:

Bisäthyloxyd	= BiAeO_2 .
Jodbisäthyl	= BiAeJ_2 .
Brombisäthyl	= BiAeBr_2 .
Chlorbisäthyl	= BiAeCl_2 .
Schwefelbisäthyl	= BiAeS_2 .
Salpetersaures Bisäthyloxyd	= BiAeO_2 , 2CO_2 .

Es kann angenommen werden, dass in diesen Verbindungen 2 Atome Sauerstoff, Jod etc. die 2 ausgetretenen Atome Aethyl des Bistriäthyls substituiren. In ähnlicher Weise liesse sich diese Hypothese für die Verbindungen

des Quecksilberäthyls zur Geltung bringen; wird nämlich das Atom des Quecksilbers doppelt so hoch angenommen, als gewöhnlich geschieht, so wird Quecksilberoxydul = HgO und Quecksilberoxyd = HgO_2 . Das Quecksilberäthyl entspricht dann dem Quecksilberoxydul = HgAe , und die Verbindungen dieses Radikals correspondiren dem Quecksilberoxyd. Aehnliche Betrachtungen hat auch bereits Frankland über die Zusammensetzung der organischen Metall-Verbindungen angestellt. Gegen die Richtigkeit dieser Ansicht lassen sich jedoch sehr stichhaltige Argumente geltend machen. Es ist klar, dass jene Hypothese in ihren Consequenzen voraussetzt, dass der Sauerstoff durch organische Radikale, wie Aethyl, Methyl, substituierbar sein muss; da nun aber diese Radikale in diesen Verbindungen sämmtlich die Functionen des Wasserstoffs übernehmen, so ergiebt sich als einfache Folgerung, dass auch der Wasserstoff durch Sauerstoff substituierbar sein müsse. Nimmt man also an, im Wasser könne Wasserstoff durch Sauerstoff vertreten werden, so muss eine Verbindung resultiren, welche aus 2 Atomen Sauerstoff besteht. Ohne hier die Frage näher erörtern zu wollen, ob überhaupt der Sauerstoff Bestandtheil eines Radikals sein kann, was bekanntlich nicht von allen Chemikern angenommen wird, ergeben sich bei näherer Beleuchtung des Gegenstandes doch noch ganz andere Beziehungen, welche deutlich zeigen, dass das Aethyl mit den Metallen in einer besonderen innigen Art der Vereinigung verbunden ist. Wären diese Verbindungen den unorganischen gleich zusammengesetzt, so müssten auch die Metalle dieselbe Stelle und Rolle in den Verbindungen einnehmen, wie in den entsprechenden unorganischen Verbindungen derselben; es wäre bei Annahme jener Hypothese kaum die Thatsache erklärbar, dass die Metalle in ihren organischen Verbindungen durch ihre gewöhnlichen Reagentien nicht mehr zu erkennen sind, mithin ihren anorganischen Typus in keiner Weise mehr geltend machen. Noch auffallender tritt eine Verschiedenheit derselben hervor in der Reaction auf den thierischen Organismus; so ist beispielsweise in den Verbindungen des Stibäthyliums die brechennerregende

Eigenschaft des Antimons vollständig aufgehoben. Bringt man Chlorquecksilberäthyl mit Zink zusammen, so wird das Quecksilber gefällt und es entsteht Chlorzinkäthyl. Gegenwärtig werden in dem Laboratorium der Breslauer Universität über die Verhältnisse der elektropositiven Metalle zu Quecksilberäthyl Untersuchungen angestellt, und obschon dieselben erst begonnen, ich daher über die Resultate noch nichts mitzuthellen vermag, so ist es doch in hohem Grade wahrscheinlich, dass bei der genannten Einwirkung des Zinks das Quecksilber im Quecksilberäthyl einfach durch Zink substituirt wird, demnach die Formel für das Chlorzinkäthyl = $(\text{Zn}_2\text{Ae})\text{Cl}$ sein muss. Nach Frankland muss dann auch das Atom des Zinks doppelt so hoch angenommen werden, als gewöhnlich geschieht, für welche Annahme aber keine andere Thatsache spricht. Alle Verhältnisse, welche die Verbindungen der Metalle mit den organischen Radikalen darbieten, sprechen ganz entschieden für die Ansicht, dass die Metalle selbst in wirklich organischer Zusammensetzung mit den Radikalen (Aethyl, Methyl etc.) vereint sind. Sie bilden mit denselben einen Atomencomplex, welcher sich wie ein Element gegen Sauerstoff, Schwefel, die Haloide etc. verhält; letztere Elemente verbinden sich in denselben Atomverhältnissen mit dem Quecksilberäthyl, wie mit dem Quecksilber selbst. Die 2 Atome Quecksilber in der Verbindung haben auf die Verbindungsverhältnisse keinen Einfluss, und es ist in einem hohen Grade wahrscheinlich, dass das bis jetzt bekannte Quecksilberäthyl das erste Glied einer Reihe von ähnlichen Radikalen ist, in welcher die Quecksilber- und Aethyl-Atome eine aufsteigende Gruppe bilden. Für diese Annahme spricht namentlich die Existenz der Verbindungen, welche das Zinn mit dem Aethyl zu bilden vermag, in denen 1, 2 bis 6 Atome Zinn in die Radikale eintreten.

Nach der Ansicht von Frankland müsste beispielsweise das Elaylstannäthyl = Sn_4Ae_4 noch 4 Atome Sauerstoff aufnehmen, um eine dem Zinnoxyd entsprechende Zusammensetzung zu haben; dasselbe vereinigt sich aber gleich dem Zinnäthyl = SnAe nur mit 1 Atom Sauerstoff zu einem Oxyde, welches dann auch nur 1 Atom Säure

zur Sättigung erfordert. So weit bis jetzt die Untersuchungen dieser organischen Metallverbindungen reichen, zerfallen dieselben in 2 Hauptgruppen, deren eine 1 Atom Metall auf 1, 2, 3 und 4 Atome organisches Radikal enthält; hierher gehören die Metalle Bi, Sb und As. In die Verbindungen der anderen Gruppe gehen mehrere Atome Metall ein; zu dieser gehören bis jetzt Sn, Pb und Hg.

LXVII.

N o t i z e n.

1) Ueber die Verbreitung des Goldes

haben Percy und R. Smith weitere Versuche gemacht (s. d. Journ. LIX, 178) und haben es in sehr vielen Proben von Blei und dessen Verbindungen aufgefunden und zwar:

1. in einem Stück einer Bleiröhre von der grossen Ausstellung,
2. " " " von Pattinson's krystallisirtem Blei,
3. " " " Blei von Nenthead Werk bei Alston,
4. " " " " " Toscana aus der grossen Ausstellung,
5. " " " " einer österreichischen Sammlung (Bleiberger Probirblei),
6. " " " " (Przibramer Weichblei),
7. " " " " " Hartblei),
8. " Mennige, die aus Snail-beach-Blei (Shropshire) gemacht war,
9. " " " " Derbyshire-Blei gemacht war,
10. " Bleiglätte v. Buttons, in Gestalt dünner Schuppen,
11. " " " G. James's, " von Pulver,
12. " " " Caplins, " " " "
13. " " " Birmingham, in " dünner Schuppen,
14. " Bleiweiss " C. Buttons (soll durch Fällung von $\text{PbN}^{\ddot{N}}$ mit $\text{NaC}^{\ddot{C}}$ bereitet sein),
15. " " " G. James's,
16. " " " Caplins,
17. " Bleioxychlorid Pattinsons,
18. " " von Blundell, Spence & Co.
19. " Bleizucker von Buttons,
20. " " " Barnes's.

Die Methode der Prüfung war folgende: Das Blei wurde cupellirt, der Silberregulus gefletscht, auf einem Uhrglas zuerst mit sehr verdünnter Salpetersäure bei mässiger Wärme, dann mit starker Salpetersäure behandelt. Der schwarze Rückstand wurde gewaschen, auf weissem Schreibpapier getrocknet, mit dem Polirstahl gerieben, auf dem Papier mit Gummi festgeklebt und in Gläsern aufbewahrt.

Die Mengen des gefundenen Goldes waren stets unwägbar, selbst für die feinste Waage, obwohl meist 2000 Grs. und mehr Blei in Arbeit genommen wurden.

(Philos. Mag. Febr. 1854. No. 43. Vol. VII, p. 126.)

2) Ueber die Veränderung der zu Schiffsbeschlägen angewendeten Bronzen.

Von A. Bobierre.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 122.)

Ich habe in meinen früheren Mittheilungen*) über die Constitution der zu Beschlägen der Schiffe dienenden Bronzen gezeigt, dass die Untauglichkeit dieser Produkte sehr oft von einer ungleichmässigen Vertheilung der voltaischen Elemente, die bestimmt sind, auf das Meerwasser zu reagiren, herrührt, und dass diese ungleichmässige Vertheilung von zwei Ursachen abhängt: 1) von der geringen Menge des in der Legirung enthaltenen Zinns (bisweilen 2,3 bis 2,5 p. C.); 2) von der Unreinheit des Kupfers, welche es zu einer regulären Verbindung unfähig macht. Zu den Beispielen, auf welche ich mich bei dieser Behauptung stützte, kann ich jetzt folgende beiden hinzufügen:

Im April 1851 wurde das Schiff *la Sarah*, dessen erster Bronzebeschlag nach 18 Monaten vollständig durchbohrt war, auf's Neue beschlagen. Ich untersuchte die neue Bronze, nachdem sie bereits aufgelegt war, und das Resultat meiner Prüfung wurde unter Siegel niedergelegt. Als ich vor einigen Wochen von dem Rheder der *Sarah* erfuhr, dass diese Bekleidung defect geworden sei, und dass man einen grossen Theil der Metalltafeln habe erneuern müssen, liess ich mein versiegeltes Gutachten durch den Secretair der Handelskammer von Nantes öffnen. Der

*) Dies. Journ. LX, 183.

Rheder konnte sich überzeugen, dass die Bronze der *Sarah* nur 2,8 p. C. ungleichmässig vertheilten Zinns enthielt, und dass die unvortheilhafte Anwendung vollkommen vorausgesagt war.

Die zweite Thatsache ist folgende: Der Rheder des Schiffes *Aequator* von Nantes, dessen Bronze zwölf Jahre ausgehalten hatte, schickte mir vor einigen Tagen eine Probe dieser schönen Legirung, in der ich 5,5 p. C. vollkommen gleichmässig vertheilten Zinns fand. Diese Legirung enthielt ziemlich viel Arsenik, was beweist, dass die Gegenwart dieses Metalls, die in den Beschlägen von rothem Kupfer in der Regel von Nachtheil ist, nicht nothwendig einen Fehler in die Constitution der Bronzen bringt.

3) Als Gefässe zur Aufbewahrung der Flusssäure

eignen sich nach Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, p. 137) sehr gut Flaschen von Gutta-Percha mit Pfropfen desselben Stoffs. Auch vulcanisirtes Caoutschouk widersteht der Einwirkung jener Säure, selbst wenn dieselbe so concentrirt ist, dass sie raucht.

Daher benutzt der Verf. auch Leitungsröhren jenes Materials bei der Darstellung der Flusssäure. Er befestigt an dem Bleirohr, welches auf dem bleiernen Kolben, aus dem sich das Gas entwickelt, gesteckt ist, eine dickwandige Röhre vulcanisirten Caoutchoucs und leitet diese in die zur Aufbewahrung bestimmte Gutta-Percha-Flasche mit der bekannten Vorsichtsmassregel, dass die Mündung der Röhre nicht unter das vorgeschlagene Wasser taucht.

4) Analyse einiger natürlicher borsaurer Salze.

Prof. Bechi hat zufolge eines Briefs von Meneghini an J. D. Dana (Sillim. Journ. Vol. XVII, No. 49, p. 129) folgende borsaure Salze untersucht, die als Inkrustationen an den Bädern der Lagunen von Toscana vorkommen:

1. *Lagonit*.

B	47,955
Fe	36,260
H	14,016
Si	} 1,769
Mg	
Ca	

Formel: $\text{FeB}_3 + 8\text{H}$.2. *Hayesit*.

B	51,135
Ca	20,850
H	20,250
Si	} 1,750
Al	
Mg	

Formel $\text{CaB}_2 + 4\text{H}$.3. *Borax*.

B	43,559
Na	19,254
H	37,187

Formel: $\text{NaB}_2 + 6\text{H}$.

4. *Larderellit*, eine neue Species, weiss und sehr leicht geschmacklos, erscheint unter dem Mikroskop als aus kleinen, schiefen, rechtwinkligen Tafeln bestehend (nach Amici's Messung $M; T = 110^\circ$). Zusammensetzung:

B	68,556
NH ₄	12,734
H	18,324

Formel: $\text{NH}_4\text{B}_4 + 4\text{H}$.

In heissem Wasser löst sich das Mineral und zersetzt sich in ein neues krystallinisches Salz, welches aus

$$\text{NH}_4\text{B}_6 + 9\text{H}$$

besteht.

5) Die Bildung künstlicher krystallisirter Mineralien auf nassem Wege

hat Vohl (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, p. 114) dadurch sehr erleichtert gefunden, dass er sehr verdünnte Lösungen der sich zersetzenden Salze durch eine Membran langsam zu einander treten liess. Dies wird am zweckmässigsten und einfachsten auf folgende Weise erreicht: Man sprengt aus zwei Arzneigläsern den Boden aus und überbindet diese Oeffnungen mit einer Membran. Das eine Glas (a) füllt man ungefähr zu $\frac{2}{3}$ mit Kochsalzlösung (damit die Membran nicht faule), das andere (b) mit einer der zu zersetzenden Salzlösungen. Beide werden dann in ihren Hälsen durch eine krumm gebogene Glasröhre, die durch Korke geht, vereinigt und die Korke mit Siegelack luftdicht gemacht. Das Glas (a) bleibt in freier Luft, während Glas (b) in die andere Salzlösung, welche diffundiren soll, getaucht wird. In dem Maasse nun, wie die Verdunstung von der Membran des Glases (a) aus vor sich geht, tritt Salzlösung aus dem äussern Gefäss in das Glas (b) und zersetzt sich mit der hier befindlichen Salzlösung. Man kann den Prozess beliebig verlangsamem, wenn man die Membran des Glases (a) theilweis mit alkoholischer Schellacklösung zustreicht.

Auf diese Weise erhielt der Verf. ziemlich ansehnliche Krystalle von unlöslichen Verbindungen, wie chromsaures Blei-, Wismuth- und Zinkoxyd, kohlen sauren Kalk und kohlen saures Bleioxyd, Bitterspath u. a.

6) Eine natürliche ostindische Soda

war nach L. Pfeiffer (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, p. 219) ein braunes, gröbliches, etwas feuchtes Pulver, welches nur theilweis in Wasser zu einer braunen Flüssigkeit sich löste, die sich später trübte.

Die Soda, bei 120° C. getrocknet, wurde auf die gewöhnliche Art analysirt, indem das Wasser direct, die Kohlensäure durch Verlust im Will'schen Apparat und die

Alkalien als Chlormetalle, nachdem die Phosphorsäure mittelst essigsauren Bleioxyds und der Ueberschuss des letztern durch Ammoniak und kohlen-saures Ammoniak entfernt war, ermittelt wurden. Wasser zog 44,03 p. C. Lösliches aus. Die Soda bestand in 100 Th. aus:

Si	u. Sand	34,65
Fe		1,08
Al		0,26
Ca		0,16
Mg		0,30
Na		22,59
K		2,65
C		16,00
S		4,01
Cl		0,29
H		17,59
		<u>100,08</u>

Sie enthielt also 35,31 p. C. kohlen-saures Natron.

7) Der Osteolith (Phosphorit) von Amberg

besteht nach Ernst Schröder (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 221) in 100 Th. aus:

Ca	48,16
P	42,00
Si	4,97
Fe	1,56
Mg	0,75
K	0,04
Na	0,02
C	2,21
H	1,31
	<u>101,02</u>

Er ist weiss, hier und da rothbraun und gelbbraun gefleckt, ist leicht zerreiblich, hängt stark an der Zunge und riecht befeuchtet wie Thon. Spec. Gew. = 2,89.

Als Ca_3P beträgt der Gehalt an phosphorsaurem Kalk 89,43 p. C.

8) *Ein ostindischer Magnesit von Madras*

war nach L. Pfeiffer (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 219) in 100 Th. Th. so zusammengesetzt:

Mg	46,12
Ö	50,64
K	0,67
Na	0,42
Ca	0,35
Al	0,26
Si	0,23
H	0,16
P u. Cl	Spuren
	<u>98,85</u>

Spec. Gew. = 2,90.

9) *Ein römischer Cement,*

aus London stammend, wurde von Dr. Friedr. Pfaff (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 219) folgendermassen zusammengesetzt gefunden:

Ca	39,46
Al	7,40
Mg	0,41
K	1,07
Na	0,78
Fe	11,06
Si	23,45
Ö	9,74
S	1,52
P	0,34
S	0,48 (an Ca gebunden)
H	<u>2,94</u>
	98,65

Der Schwefel wurde als Schwefelblei gewogen (also nach Rose's Untersuchungen [s. Pogg. Ann. XCI, 110] nicht ganz richtig bestimmt) und befand sich in dem mit

Wasser ausziehbaren Theile des Gesteins, welches übrigens durch Salzsäure völlig aufschliessbar war.

10) Ueber einen neuen Firniss zur heliographischen Gravirung auf Stahlplatten

theilt Niepce de Saint-Victor (*Compt. rend.* XXXVII, p. 667) Folgendes mit: Der Firniss, den ich zur heliographischen Gravirung auf Stahl dargestellt habe, besitzt die Flüssigkeit des Eiweisses; er breitet sich eben so leicht als Collodium aus und trocknet eben so schnell, so dass man 10 Minuten, nachdem man ihn auf die Platte gestrichen hat, schon operiren kann. Seine Zusammensetzung ist folgende:

Benzin	100 Gr.
(<i>Bitume de Judée</i>) reines Judenpech	5 „
Reines gelbes Wachs	1 „ *)

Auch habe ich das Lösungsmittel**) in folgender Weise geändert:

Naphthaöl	5 Th.
Benzin	1 „

Es ist mir gelungen, meinen Firniss so empfindlich für das Licht zu machen, dass man die Operation in 10 Minuten oder höchstens einer Viertelstunde in der Camera obscura ausführen kann, und bei Einwirkung des directen Sonnenlichts genügen einige Minuten.

Man macht den Firniss empfindlich, indem man auf die Platte wasserfreien Aether giesst, der einige Tropfen Lavendelöl enthält.

Wenn die Platte trocken ist, setzt man sie dem Lichte aus.

Ist die heliographische Operation beendigt, so ätzt man die Stahlplatte nach der von Lemaître angegebenen Weise (dies. Journ. LIX, 363).

*) Wenn die Substanzen gelöst sind, drückt man den Firniss durch ein Tuch, lässt ihn dann ruhen, um ihn abzugliessen: ist der Firniss zu dick, so fügt man Benzin hinzu.

**) Dies Journ LIX, 363.

Bemerkungen. Die Stahlplatte muss, bevor man den Firniss aufstreicht, vollkommen gereinigt sein; deshalb nimmt man den Firniss mit Naphthaöl weg und wendet dann Alkohol und Tripel mit Baumwolle an, um, vollständig zu trocknen. Feuchtigkeit muss man auf alle mögliche Weise vermeiden, denn sie ist dem Firniss nachtheilig. Die Platte mit dem Kupferstich muss zwei bis drei Stunden dem Lichte ausgesetzt werden, wenn mittelst Contact's operirt wird (ohne Aether); übrigens hängt dies von der Intensität des Lichts und der Dicke der Firniss-schicht ab. Es ist zu empfehlen, diese Schicht nicht zu dick aufzutragen.

Die Operation bei Contact scheint mir vor der in der Camera obscura hinsichtlich der Schärfe der Zeichnung den Vorzug zu haben.

Damit die heliographische Gravirung besser von Statten geht, darf das Metall nur an den Theilen, die den starken Schattenparthieen entsprechen, bloss sein; dann wird man natürlich die Halbtöne erhalten. Nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, setzt man die Platte dem Lichte aus, um den Firniss zu trocknen und fest zu machen. Die Einwirkung des Lösungsmittels muss schnell unterbrochen werden, und wenn Wasser den Firniss wegnimmt, so ist dies ein Beweis, dass das Licht nicht genug eingewirkt hatte, oder dass Feuchtigkeit da war.

Man kann die directen oder positiven photographischen Bilder auf dünnem Papier herstellen, ohne dass es nöthig ist, sie mit Wachs zu bestreichen, und zwar habe ich dieselben sehr schön erhalten.

Der Firniss lässt sich sehr gut auf lithographischen Stein auftragen.

Ich habe versucht, in dem Firniss das Benzin durch Lavendelöl zu ersetzen; allein, obgleich dies gegen die Einwirkung des Lichts empfindlicher ist, glaube ich doch jenem den Vorzug geben zu müssen, weil es schneller verdunstet und eine gleichmässige Schicht giebt.

Doch wird man vielleicht später das Lavendelöl mit Aether anwenden, um in der Camera obscura zu operiren.

Bei Anwendung des Lavendelöls muss man die Platte, nachdem man den Firniss aufgestrichen hat, erhitzen, um letzteren schneller zu trocknen, und dennoch muss man noch 24 Stunden warten, bevor man weiter operiren kann.

F. Delessert hat (*Compt. rend. XXXVII*, p. 880) die Anwendung dieses Firnisses als höchst vortheilhaft empfohlen und der pariser Akademie eine Stahlplatte vorgelegt, die sein Sohn Benjamin Delessert mittelst dieses Firnisses gravirt hatte.

11) Analyse einer Schlacke vom Nickelschmelzen.

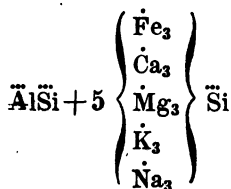
Diese Schlacke fiel nach V. Winter (*Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII*, 221) auf der Dorotheahütte bei Dillenburg beim Verschmelzen von Schwefel- und Arsenik-Nickelverbindungen unter Kalk- und Quarzzuschlag im Krummofen. Sie wird von der rohen Nickelspeise abgehoben und erkaltet also rasch.

Sie ist durch und durch krystallinisch, mit Krystallgruppen hie und da angefüllt, schwarz, von 3,465 spec. Gew. bei 15°, Härte = 5,5, wird vom Magnet schwach, nach dem Umschmelzen leicht angezogen, erleidet beim Glühen keinen Gewichtsverlust, zeigt mit Phosphorsalz Eisenreaction und Kiesel skelett. Mit Salzsäure zerfällt sie in einen löslichen und unlöslichen Theil, deren relative Mengen constant wie 40,7 : 59,3 stehen.

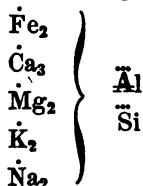
Der lösliche Theil enthielt p. C.

		Sauerstoff.
Si	33,85	17,93
Al	6,25	2,92
Fe	42,85	9,52
Ca	10,38	2,98
Mg	2,88	1,11
K	1,36	0,23
Na	2,40	0,62
Cu	0,43	
NiCoMn	0,43	
	<u>100</u>	

Daraus die Formel:



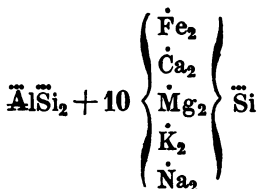
oder wenn $\bar{\text{Al}}$ als $\bar{\text{Si}}$ vertretend gesetzt wird:



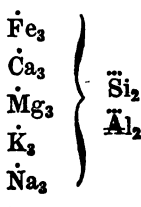
Der unlösliche Theil enthält p. C.

		Sauerstoff.
$\bar{\text{Si}}$	45,72	24,22
$\bar{\text{Al}}$	4,43	2,07
$\dot{\text{Fe}}$	17,08	3,79
$\dot{\text{Ca}}$	21,36	6,10
$\dot{\text{Mg}}$	8,38	3,23
$\dot{\text{K}}$	1,13	0,19
$\dot{\text{Na}}$	1,02	0,26
$\dot{\text{Cu}}$	0,15	
$\dot{\text{Mn}}\dot{\text{Co}}\dot{\text{Ni}}$	0,47	
	<hr/>	
	99,74	

Daraus die Formel:



oder wenn $\bar{\text{Al}}$ die $\bar{\text{Si}}$ vertritt:



12) Analyse des Gehäusedeckels von *Helix pomatia*.

Nach Joy besteht das Gehäuse dieser Schnecke aus 98,5 p. C. CaC und 1,5 p. C. organischem Gewebe. Dr. W. Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, p. 224) vermuthete, dass der Deckel, das Spätherstgebilde der Schnecke, anders zusammengesetzt sein könnte, da das Aeussere schon anders ist. Die innere und äussere Fläche des Deckels ist nämlich mit vielen Wärzchen bedeckt, die in verdünnter Essigsäure unlöslich sind, sich aber später ohne Brausen auflösen.

Nachdem durch Kali die noch anhängende organische Substanz entfernt war, wurde die Substanz analysirt und ergab in 100 Th.:

Ca ₃ P ^{••}	5,73
Ca C	94,24
Fe u. Mg P ^{••} Spuren	

Der Deckel eines Trochus, heimisch im indischen Ocean und Mittelmeer, enthielt nach demselben Verf. in 100 Theilen:

CaC	98,72
Organische Substanz und Spuren von phosphors. Magnesia	1,28
	<u>100,00</u>

13) Ein Rippenknochen

einer an Knochenbrüchigkeit zu Grunde gegangenen Kuh bestand nach Ernst Schröder (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, p. 223), nach der Methode von Heintz analysirt, aus:

CaC	6,15
Mg ₂ P ^{••}	0,13
Ca ₂ P ^{••}	32,10
Knorpelsubstanz	61,62
	<u>100,00</u>

Verglichen mit der normalen Knochensubstanz war also in dem obigen Falle eine sehr bedeutende Verminde-

zung des phosphorsauren Kalks und der phosphorsauren Magnesia eingetreten.

14) *Aluminium und Silicium*

erhielt G. Gore (Phil. Mag. March 1854. Vol. VII No. 44, p. 227) auf galvanischem Wege, als er Chloraluminiumlösung zersetzte. Es wurde in das Gefäss mit dem Thonerdesalz ein poröses Thongefäss gesetzt, welches amalgamirtes Zink und mit 12 Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure enthielt. Das Zink wurde mit einem gleich grossen Kupferblech, welches in der Thonerdelösung stand, verbunden. Nach einigen Stunden war letzteres mit einem bleifarbigem Ueberzug versehen, der polirt, weiss wie Platin wurde, in der Luft und in Wasser nicht anlied, aber durch Schwefel- oder Salpetersäure angegriffen wurde. In der Wärme und bei Anwendung einer Kupferplatte, die kleiner als die Zinkplatte war, bildete sich der Ueberzug in $\frac{1}{2}$ Minute. Er entstand auch in Alaunlösung und in essigsaurer Thonerde, auch in Salzsäure, die mit Pfeifenthon gekocht war.

Silicium setzte sich in einem ähnlichen Apparat ab aus einer Lösung, die durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Si und $2\frac{1}{4}$ Th. K \ddot{O} und Auflösen von 40 Grs. in 1 Unze bereitet war, am schnellsten, wenn ein Paar kleine Smee'sche Batterien eingeschaltet wurden. Das abgesetzte Metall war fast silberweiss.

15) *Reaction auf Anilin.*

Beissenhirtz bemerkte (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, p. 376), dass Anilin oder ein Salz desselben, mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf einer Porzellanfläche befeuchtet und einem Tropfen chromsaurer Kalilösung vermischt, nach einigen Minuten rein blau wird, verschieden vom Blau des Strychnins. Nach einiger Zeit aber verschwindet die Farbe wieder.

16) Reagens auf Manganverbindungen.

Als eine Probe, die sehr geringe Mengen Mangans angiebt, empfiehlt E. Davy (Phil. Magaz. March. 1854. Vol. VII, No. 44, p. 221) die Lösung von Kalihydrat in gleichem Theil Wasser, von welcher auf die fein gepulverte Manganverbindung ein Tropfen gegossen und auf einem Silberblech geglüht wird; es zeigt sich die bekannte grüne Färbung. Kali ist empfindlicher als Natron und als die bekannte Mischung von Soda und Salpeter oder Salpeter allein. Ist die Manganverbindung in Lösung, so fügt man einen Tropfen zu dem Tropfen der Kalilösung auf dem Silberblech.

Sehr empfindlich soll auch die Probe mittelst Kaliumeisencyanür sein. Man glüht auf einem Platinblech gleiche Volumina Schwefelblumen und der zu untersuchenden trocknen Manganverbindung, löst in Wasser und versetzt das Filtrat mit dem Doppelcyanür; es bildet sich ein weisser Niederschlag.

Man erhält schwefelsaures Manganoxydul, wenn Eisenvitriollösung mit überschüssigem Manganoxyd eine Zeit lang gekocht wird. Analog bildet sich Manganchlorid aus Eisenchlorür und Manganoxyd.

17) Den gelben Farbstoff in der Quercitronrinde,

den Bolley Quercitronsäure genannt hat, fand L. Rigaud (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 136) zu jener Classe von Substanzen gehörig, die gepaarte Verbindungen von Kohlenhydraten sind; denn er zerfällt bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker und einen andern gelben Körper, den R. mit dem Namen *Quercetin* belegt. Die quantitative Zusammensetzung dieses Stoffs wird der Verfasser später mittheilen.

LXVIII.

Ueber verschiedene Doppelsalze der Molybdänsäure und Wolframsäure.

Von

Heinrich Struve.

(Bullet. de St. Petersbourg, Tom. XII, 9. 10.)

Erste Abhandlung.

Doppelsalze der Molybdänsäure.

Das eigenthümliche Bestreben der Molybdänsäure und Wolframsäure mit den Alkalien saure Salze zu bilden und die analoge Zusammensetzung dieser Säuren mit der Schwefelsäure, nämlich auf 1 Aequivalent Metall 3 Aequivalente Sauerstoff zu enthalten, veranlasste mich zu untersuchen, ob man mit diesen Säuren nicht auch Verbindungen darstellen könnte, die eine analoge Zusammensetzung, wie die verschiedenen Alaune der Schwefelsäure zeigen würden, in der Art, dass, wenn durch die Formel $\bar{R}\bar{S} + \bar{R}\bar{S}_2 + xH$ die Alaune bezeichnet werden, in diesen Doppelsalzen die Schwefelsäure durch ein oder mehrere Aequivalente Molybdänsäure oder Wolframsäure vertreten würde.

Dass überhaupt derartige Verbindungen existiren, liessen einige wenige sehr unvollständige Beobachtungen vermuthen, die theils Svanberg und ich im Verlauf unserer Arbeit über das Aequivalent des Molybdäns*) gemacht, theils Schneider**) in seiner Arbeit über das Aequivalent des Wolframs, theils Laurent***) bei seiner Untersuchung verschiedener Verbindungen der Wolframsäure mitgetheilt hatten. Laurent†) giebt sogar ver-

*) Dies. Journ. XLIV, 257.

**) Dies. Journ. L, 155.

***) *Ann. de Chim. et de Phys.* XXI, 54 und dies. Journ. XLII, 116.†) *Compt. rend.* 1850. Tom. XXXI, 692.

schiedene Formeln solcher eigenthümlicher Doppelsalze an, doch verdienen diese Mittheilungen sehr wenig Zutrauen, da er diese Salze nicht näher beschreibt, weder die Eigenschaften derselben, noch die einzelnen Analysen angiebt. Wenn man Laurent's Formeln dieser Salze näher betrachtet, so kann man denselben gewiss nicht beistimmen und es ist höchst wahrscheinlich, dass Laurent nur Gemenge untersucht hat. Weiter auf die Arbeiten von Laurent einzugehen gehört nicht hierher, indem ich später auf dieselben zurückkommen werde.

Meine Annahme fand ich auf eine ausgezeichnete Art bestätigt, und in vorliegender ersten Abhandlung habe ich die Ehre, der Akademie meine Erfahrungen und Resultate über diese neuen Doppelverbindungen der Molybdänsäure zur Beurtheilung vorzulegen, indem ich nebenbei verschiedene Proben dieser neuen Salze beilege.

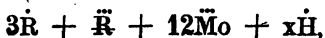
Ausser diesen Doppelsalzen werde ich hier noch verschiedene andere Salze der Molybdänsäure beschreiben, die mir im Verlauf meiner langen Arbeit über diese Verbindungen aufgestossen sind.

In der zweiten Abhandlung werde ich die entsprechenden Doppelverbindungen der Wolframsäure beschreiben, über die ich jetzt nur sage, dass sie mit den hier weiter unten beschriebenen Molybdänverbindungen nicht isomorph sind.

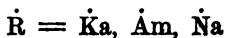
In diesen Cyclus von Untersuchungen gehören auch die Verbindungen der Vanadinsäure, da sie mit der Molybdänsäure und Wolframsäure eine analoge Zusammensetzung hat, doch in diesem Augenblick fehlt mir hierzu das nöthige Material, so dass ich diese Untersuchung auf fernere Zeiten mir vorbehalten muss.

Zur Darstellung der Doppelsalze der Molybdänsäure bilden die Ausgangspunkte das dreifach-molybdänsaure Kali = $\text{K}_3\text{Mo}_3 + 3\text{H}$, das dreifach-molybdänsaure Natron = $\text{Na}_3\text{Mo}_3 + 7\text{H}$ und das gewöhnliche molybdänsaure Ammoniumoxyd-Doppelsalz = $\text{AmMo}_3 + \text{AmMo}_3 + 3\text{H}$. Kocht man eine Lösung des einen oder des anderen dieser Salze mit frischgefälltem Thonerdehydrat, Chromoxydhy-

drat, Eisenoxydhydrat oder Manganoxydhydrat, so werden nach und nach kleine Quantitäten dieser Oxyde aufgelöst und aus den Lösungen erhält man durch Abdampfen und Krystallisiren die verschiedenen molybdänsauren Doppelsalze. Es ist aber hierbei zu beobachten, dass von dem sauren molybdänsauren Alkali ein grosser Ueberschuss vorhanden sein, und dass das Kochen viele Stunden lang fortgesetzt werden muss, damit sich etwas grössere Quantitäten dieser Oxyde auflösen. Den Gesetzen der Isomorphie nach liess sich erwarten, dass, da alle diese 4 Oxyde mit den molybdänsauren Alkalien krystallinische Doppelsalze eingehen, diese Salze dieselbe Zusammensetzung und ebenso auch dieselbe Krystallform besitzen würden. Diesem entsprechen die von mir untersuchten Doppelsalze nicht ganz, indem das Salz mit Manganoxyd eine Ausnahme davon macht. Am Einfachsten übersieht man dieses aus der Zusammenstellung der Formeln. Die Doppelsalze mit Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd lassen sich durch folgende allgemeine Formel anschaulich machen:



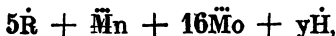
wo



und



Die Doppelverbindungen des Manganoxyds dagegen werden ausgedrückt durch die Formel:

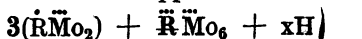


wo

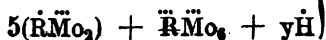


sein kann.

Wie man in diesen beiden Gruppen von Salzen die Elemente anzuordnen hat, ist schwer zu entscheiden und es lassen sich darüber verschiedene Annahmen aufstellen. Mir scheinen am wahrscheinlichsten folgende rationelle Formeln; für die erste Gruppe von Salzen



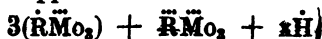
und für die zweite



In diesen Formeln ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Molybdänsäure sowohl im ersten Gliede als auch im zweiten wie 1 : 6. Der Unterschied in den wasserfreien Salzen beider Gruppen besteht nur darin, dass die Manganoxydverbindungen 2 Aequivalente zweifach-molybdänsaures Alkali mehr enthalten, als die erste Gruppe.

Eine andere rationelle Ansicht über die Zusammensetzung ist folgende:

für die erste Gruppe



und für die zweite Gruppe



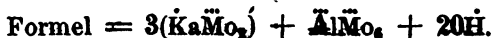
} B.

Hier stellt sich aber kein so einfaches Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der einzelnen Glieder heraus, wie nach A. Dagegen spricht für diese Formeln, dass wir die dreifach-molybdänsauren Alkalien kennen, die sich durch ihre grosse Beständigkeit auszeichnen, und dass bei der Zersetzung der Manganoxydsalze durch Kochen mit Wasser sich immer dreifach-molybdänsaures Alkali absondert. Von den zweifach-molybdänsauren Alkalien konnten Svanberg und ich nur das Natronsalz darstellen, während die vom Kali und Ammoniumoxyd nur in den Doppelverbindungen mit dem dreifach-sauren Salze bekannt sind.

Nachdem ich so das Allgemeine dieser Gruppe von Salzen betrachtet habe, gehe ich zur Beschreibung der einzelnen Verbindungen über, wobei ich die Formeln nach A angenommen habe.

Bei der Beschreibung der Analysen und Formeln habe ich meine Tabellen der Aequivalente der einfachen Körper zu Grunde gelegt.

Molybdänsaure Kali-Thonerde.



Zur Darstellung dieses Salzes wird zu einer kochenden Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali*) frisch

*) Zur Darstellung des dreifach-molybdänsauren Kali benutzte ich folgende einfache Methode. Zu einer heissen Aetzkalilösung

gefällte Thonerde gesetzt und Alles viele Stunden lang gekocht, wobei man nur das verdampfende Wasser hin und wieder ersetzen muss. Hat man sich dann in einer kleinen Probe jener Lösung entweder mit Hülfe des Mikroskops durch Krystallbildung oder durch Fällung der Lösung mit Aetzammoniak von der Bildung des neuen Salzes überzeugt, so filtrirt man die Lösung siedend heiss. War die Lösung recht concentrirt, so krystallisirt die neue Verbindung schon beim Erkalten in kleinen weissen, ganz platten vierseitigen Tafeln heraus; im anderen Falle muss die Lösung in der Wärme concentrirt werden und bei langsamer Abkühlung krystallisirt das Salz in deutlichen kleinen Cuben. Durch neue Krystallisation lässt sich das Salz reinigen.

Leichter kann man diese Verbindung nach folgender Methode darstellen. Eine Lösung von gewöhnlichem Alaun fällt man durch irgend ein neutrales molybdänsaures Salz; hierbei bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der ein Gemenge von Thonerdehydrat mit schwefelsaurer und molybdänsaurer Thonerde ist und höchst wahrscheinlich auch Kali enthält. Diesen Niederschlag behandelt man, nachdem er gut ausgewaschen war, mit dreifach-molybdänsaurem Kali, wie oben angegeben, wobei sich das neue Salz bildet. Zur Fällung der Alaunlösung benutzte ich neutrale molybdänsaure Magnesia*).

setzte ich so lange Molybdänsäure hinzu, als beim Kochen noch etwas aufgelöst wurde. Ist dieser Punkt eingetreten, so filtrirt man und nach dem Erkalten scheidet sich, je nach der Concentration der Lösung, entweder sehr bald oder nach einiger Zeit das dreifach-molybdänsaure Kali aus. Hiernach kann man dieses Salz mit Leichtigkeit in grösseren Quantitäten darstellen. Ebenso erhält man das dreifach-molybdänsaure Natron.

*) Zur Erhaltung dieses Salzes kochte ich Molybdänsäure und *Magnesia alba* mit Wasser und nach dem Filtriren und Abdampfen erhielt ich das neutrale Salz in deutlichen Krystallen. Das an der Luft getrocknete Salz hat die Formel $MgMo + 5H$. Bei 100° verliert es 3 Aeq. oder 20,01 p. C. Wasser. An der Luft verwittert es. Beim Glühen schmilzt es nicht.

(Analysen umstehend.)

Das Salz bildet im reinen Zustande weisse kleine, cubische Krystalle, die aus einer Aneinanderhäufung quadratischer Tafeln entstehen. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Salz nicht; bei 100° verliert es 6 Aequivalente oder 4,45 p. C. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen mittelst einer Spirituslampe schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen krystallinischen Masse, die in Wasser und selbst in Säuren sehr schwer löslich ist. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, indem 100 Theile bei + 17° C. 4067 Theile Wasser verlangen.

Die Zusammensetzung des Salzes ergab sich aus folgenden Analysen:

- I. 2,0385 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen 1,7405 oder 85,38 p. C. und in diesen waren 0,0898 oder 4,41 p. C. Thonerde.
- II. 0,609 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen 0,518 oder 85,07 p. C. Rückstand.

Analysen:

- I. 3,7930 Grm. Salz an der Luft getrocknet, gaben nach dem Trocknen bei 100° 3,0725 oder 81,00 p. C. Rückstand.
- II. 0,9267 Grm. Salz bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,7725 oder 83,36 p. C. Rückstand.
- III. 0,5638 Grm. Salz bei 100° getrocknet, gaben 0,2864 Mg₂P^o oder 0,1032 = 18,30 p. C. Magnesia.

Zusammensetzung des an der Luft getrockneten Salzes.

In 100 Theilen:

Berechnet.

1 Aeq. Mg	250,0	14,81
1 „ Mo	875,2	51,86
5 „ H	562,5	33,33
	1687,7	100,00

Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes.

In 100 Theilen:

Berechn. Gefund.

1 Aeq. Mg	250,0	18,52	18,32
1 „ Mo	875,2	64,83	
2 „ H	225,0	16,65	16,64
	1350,2	100,00	

III. 2,4086 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,1073 oder 4,45 p. C. Wasser.

IV. 1,6180 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0783 oder 4,83 p. C. Thonerde und 0,358 $\text{K}\ddot{\text{a}}\text{S} =$ 0,1936 oder 11,96 p. C. Kali,

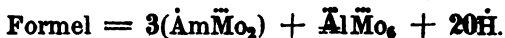
Berechnet man hiernach, so ist die Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes:

		in 100 Theilen:			
		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	
3 Aeq.	$\text{K}\ddot{\text{a}}$	— 1766,7	11,65		
1 „	$\ddot{\text{A}}\text{l}$	— 640,8	4,23	4,41	
12 „	$\ddot{\text{M}}\text{o}$	— 10502,4	69,28		
20 „	H	— 2250,0	14,84	14,62	14,94
		<hr/>			
		15159,9	100,00		

und die des bei 100° getrockneten Salzes:

		IV.		
3 Aeq.	$\text{K}\ddot{\text{a}}$	— 1766,7	12,19	11,96
1 „	$\ddot{\text{A}}\text{l}$	— 640,8	4,42	4,83
12 „	$\ddot{\text{M}}\text{o}$	— 10502,4	72,51	
14 „	H	— 1575,0	10,88	
		<hr/>		
		14484,9	100,00	

Molybdänsäure Ammoniumoxyd-Thonerde.



Zur Darstellung dieses Salzes kocht man eine Auflösung irgend eines molybdänsauren Ammoniumoxydsalzes mit Thonerdehydrat. Unter Verlust von Ammoniak wird die Thonerde nach und nach aufgelöst. Dieses Salz bildet sich viel leichter als das Kalisalz.

Es krystallisirt wie das Kalisalz in kleinen weissen glänzenden quadratischen Tafeln, die an der Luft sehr leicht Wasser verlieren und zwar $6\frac{1}{2}$ Aequivalente oder 5,09 p. C. Wasser, bei 100°—120° gehen noch $7\frac{1}{2}$ Aequivalente, ohne dass die kleinen Krystalle an Glanz verlieren, weg. Die letzten 6 Aequivalente Wasser entweichen erst bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen mit einer Spirituslampe entweicht Wasser und Ammoniak, während

der Rückstand, der gelblich gefärbt, noch die Form der Krystalle besitzt und Thonerde und Molybdänsäure enthält. In Wasser ist es leichter als das Kalisalz löslich.

Analysen:

- I. 0,831 Grm. Salz an der Luft rasch getrocknet gaben bei dem Glühen 0,651 oder 78,34 p. C. Rückstand.
- II. 1,5455 Grm. Salz, die längere Zeit an der Luft getrocknet waren, verlieren bei 100° 0,0945 oder 6,15 p. C. Wasser.
- III. 1,4300 Grm. Salz bei 100—120° getrocknet, verlieren beim Glühen 0,1885 oder 13,18 p. C. und im Rückstand waren 0,0734 oder 5,13 p. C. Thonerde.
- IV. 2,289 Grm. Salz längere Zeit an der Luft getrocknet, verlieren bei 100° 0,133 oder 5,89 p. C. Wasser; der Rückstand, 2,156 Grm. verliert beim Glühen 0,299 und im Rückstande waren 0,111 Grm. Thonerde und 1,753 Grm. Molybdänsäure enthalten.

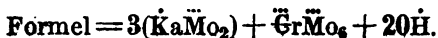
Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes.

		In 100 Theilen:			
		Berechnet.	Gefunden.		
		I.			
2 Aeq. Am	= 975,0	6,79			
1 „ Al	= 640,8	4,46	} 77,55 78,34		
12 „ Mo	= 10502,4	73,09			
20 „ H	= 2250,0	15,66			
		14368,2	100,00		

Zusammensetzung des bei 120° getrockneten Salzes.

		Berechnet.		In 100 Theilen:	
				Gefunden.	
				III.	IV.
3 Aeq. Am	= 975,0	7,62	Am + H	13,18	13,87
1 „ Al	= 640,8	5,01		5,13	5,14
12 „ Mo	= 10502,4	82,10			81,30
9 „ H	= 675,0	5,27			
		12793,2	100,00	100,31	

Molybdänsaures Kali-Chromoxyd.



Dieses Salz bildet sich unter denselben Bedingungen, wie das Thonerdesalz, indem man Chromoxydhydrat mit dreifach-molybdänsaurem Kali kocht.

Es bildet schön rosaroth gefärbte Tafeln, die an der Luft unveränderlich sind, beim Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Abkühlen krystallinisch mit grünröthlicher Farbe und ist dann sehr schwer löslich in Wasser und in Säuren. 100 Theile Salz verlangen bei +17° C. 3851 Th. Wasser zur Lösung. Fällt man die Lösung dieses Salzes mit einer Silberlösung, so erhält man einen weissen ins röthliche ziehenden amorphen Niederschlag, der neben Silberoxyd und Molybdänsäure noch Chromoxyd enthält. Beim Auswaschen mit Wasser zerlegt sich dieser Niederschlag, wie überhaupt die molybdänsauren Silberoxyde. Bei 100° verliert es 10 Aequivalente oder 7,27 p. C. Wasser.

Analysen:

- I. 0,854 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,734 oder 85,95 p. C. Rückstand, in welchem 0,0534 oder 6,25 p. C. Chromoxyd.
- II. 0,320 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen 0,274 oder 85,63 p. C.
- III. 0,6365 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,5875 oder 92,30 p. C. und nach dem Glühen 0,5452 oder 85,64 p. C.

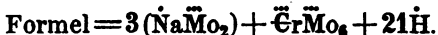
		In 100 Theilen:			
		Berechn.	Gefund.		
			I.	II.	III.
3 Acq.	Ka =	1766,7	11,41		
1 „	Cr =	957,8	6,19		
12 „	Mo =	10502,4	67,86		
20 „	H =	2250,0	14,54	14,95	14,37
		15476,9	100,00	14,37	14,36

Molybdänsaures Ammoniumoxyd-Chromoxyd.

Die Darstellung dieses Salzes ist wie die des entsprechenden Thonerdesalzes. Es krystallisirt in kleinen quadratischen Tafeln mit rosaröther Farbe. Beim Trocknen bei 100° verliert es 10 Aequivalente oder 7,66 p. C. Wasser; bei 120° gehen noch 2 Aeq. Wasser weg, im Ganzen verliert es somit bei 120° 12 Aeq. oder 9,19 p. C. Wasser. Nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von Chromoxyd und Molybdänsäure nach.

Analyse. 1,1512 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben bei 100° 1,0617 oder 92,22 p. C. Rückstand, bei 120° 1,0432 oder 90,62 p. C. und nach dem Glühen 0,9062 oder 78,89 p. C., in welchen 0,078 oder 6,78 p. C. Chromoxyd.

		In 100 Theilen:	
		Berechn.	Gefund.
3 Aeq.	Äm =	975,0	6,64
1 „	Ĉr =	957,8	6,52
12 „	M̄o =	10502,4	71,52
20 „	H̄ =	2250,0	15,32
		14685,2	100,00

Molybdänsaures Natron-Chromoxyd.

Dieses Salz wird durch Kochen von Chromoxydhydrat mit dreifach-molybdänsaurem Natron erhalten. Es bildet mikroskopische vierseitige Prismen von lilla Farbe, die an der Luft leicht verwittern und dabei eine hellere Farbe annehmen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei 100° verliert es 12 Aeq. oder 9,01 p. C. Wasser; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch mit dunkler lilla Farbe.

Analyse. 1,4015 Grm. Salz gaben nach dem Trocknen bei 100° 1,2784 Grm. oder 91,22 p. C. und nach dem Schmelzen 1,178 oder 84,05 p. C., in welchen 0,094 oder 6,71 p. C. Chromoxyd waren.

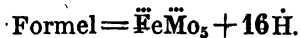
		In 100 Theilen:	
		Berechn.	Gefund.
3 Aeq. Na	=	1162,8	7,76
1 „ Fe	=	957,8	6,39
12 „ Mo	=	10502,4	70,09
21 „ H	=	2362,5	15,76
		14985,5	100,00

Molybdänsaures Kali-Eisenoxyd und Ammoniumoxyd-Eisenoxyd.

Kocht man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali oder Ammoniumoxyd mit Eisenoxydhydrat, so löst sich nach und nach das Oxyd auf und färbt die Lösung orange, aus der man durch vorsichtiges Abdampfen zuerst unkrystallinische rothbraune Eisenoxyd-Verbindungen, die sich in Wasser leicht auflösen, erhält. Bei fernerm Abdampfen krystallisirt das Eisenoxydsalz heraus, doch stets verunreinigt durch basische Verbindungen. Mir ist es nicht gelungen, dieses Salz in solcher Quantität in reinem Zustande darzustellen, dass ich die Analyse desselben ausführen konnte; doch höchst wahrscheinlich hat es dieselbe Zusammensetzung, wie die früheren Salze, indem es dieselben mikroskopischen Krystalle von gelblich-weisser Farbe, wie jene Salze giebt.

An dieses Salz schliesst sich an das

Fünffach-molybdänsaure Eisenoxyd.



Durch das eigenthümliche Verhalten des dreifach-molybdänsauren Kali zu Manganoxydul bei Gegenwart von Chlor, das ich weiter unten näher beschreiben werde, veranlasst, untersuchte ich diese Erscheinungen bei Gegenwart von Eisenoxydul unter denselben Bedingungen.

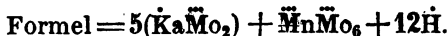
Versetzt man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit schwefelsaurem Eisenoxydul, so tritt sehr schnell eine Reduction ein, indem das Eisenoxydul der Molybdänsäure Sauerstoff entzieht. Die Lösung färbt sich blau, braun und nach und nach hellbraun, ohne aber weiter einen Niederschlag zu erzeugen. Lässt man aber gleich

beim Zusatz der Eisenlösung einen Strom von Chlor durch die Lösung streichen, so bildet sich augenblicklich ein voluminöser unkrystallinischer Niederschlag, der durch Chlorgas nicht weiter verändert wird, während die Flüssigkeit eine grüngelbe Farbe annimmt. Dieser Niederschlag kann, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser, worin er sehr schwer löslich ist, ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen an der Luft bildet er ein leichtes gelbes Pulver, das bei 100° 12 Aeq. oder 18,61 p. C. Wasser verliert. Nach stärkerem Erhitzen nimmt diese Verbindung unter Verlust seines ganzen Wassergehaltes eine gelblichgrüne Farbe an. Glüht man das Salz im Platintiegel, so schmilzt es unter theilweiser Verflüchtigung von Molybdänsäure. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ergab sich aus folgender Analyse.

0,591 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,100 oder 18,81 p. C. Wasser. Nach starkem Erhitzen betrug der Rückstand 0,446 Grm., in welchem 0,082 Grm. Eisenoxyd waren.

	In 100 Theilen:	
	Berechn.	Gefund.
1 Aeq Fe = 10000,0	13,94	13,88
5 „ Mo = 4376,0	60,98	61,59
16 „ H = 1800,0	25,08	24,53
	<hr/>	<hr/>
	7176,0	100,00
	100,00	100,00

Molybdänsaures Kali-Manganoxyd.



Dieses Salz bildet sich unter denselben Bedingungen, wie die anderen Doppelsalze, indem man nämlich eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit Manganoxydhydrat kocht. Es färbt sich hier nach und nach die Lösung schön roth und aus der siedend heiss filtrirten Lösung sondern sich beim Erkalten rothe glänzende Krystalle ab, die man durch neue Krystallisationen reinigen kann.

Viel leichter als auf dem eben angegebenen Wege kann man dieses Salz durch die Einwirkung von Chlorgas auf molybdänsaures Kali bei Gegenwart von Manganoxydul erhalten und zwar in folgender Weise. Durch eine heisse

Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali*) lässt man einen Strom von Chlorgas streichen und fügt zur Lösung nach und nach kleine Quantitäten einer schwefelsauren Manganoxydullösung hinzu. So lange das Chlorgas durch das dreifach-molybdänsaure Kali auch geleitet werden mag, es tritt keine Veränderung ein; so wie man aber eine kleine Spur eines Manganoxydulsalzes hinzubringt, so nimmt die Lösung augenblicklich eine röthliche Farbe an. Hat man eine etwas grössere Quantität Manganoxydul hinzugegeben, so wird die Färbung tiefroth und nach einiger Zeit tritt die Abscheidung des neuen Salzes ein, während die Lösung eine tiefrothe Färbung behält. Nimmt die Lösung nach einem neuen Zusatz des Mangansalzes keine dunklere Farbe an, so unterbricht man das Einleiten des Chlors. Das neu gebildete Salz setzt sich sehr schnell zu Boden, so dass die überstehende Lösung abgegossen werden kann und man das Salz mit kaltem Wasser nur noch abzuspülen nöthig hat, um es in reinem Zustande zu erhalten. Aus der tiefroth gefärbten Lösung sondert sich während des vollständigen Erkaltes noch eine neue Quantität des Salzes ab und zwar in grösseren Krystallen. Wenn man darauf die Lösung in gelinder Wärme concentrirt, so erhält man noch vom Salze. Die rückständige Lösung bleibt aber immer tiefroth gefärbt und enthält verschiedene andere Verbindungen, die ich bis jetzt nicht genauer verfolgt habe, indem sie der verwickelten Erscheinungen wegen, die sie darbieten, ein ganz besonderes Studium verlangen.

Dieses Manganoxysalz bildet orangerothe glänzende Rhomboëder, dessen Endkantenwinkel = $107^{\circ}45'$ ist, wie ich mit Hülfe eines Reflexions-Geniometers bestimmt habe. In Wasser ist es schwer löslich, indem 100 Theile bei $+17^{\circ}$ 38426 Theile Wasser zur Lösung verlangen, in

*) Behandelt man eine alkalische Lösung von Molybdänsäure in Kali mit Chlorgas, so scheiden sich nach und nach Krystalle des Kalidoppelsalzes $3\text{KaMo}_3 + \text{KaMo}_3 + 16\text{H}$, das Svanberg und ich beschrieben haben, in reichlicher Menge aus. In einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali bringt Chlorgas keine Veränderung hervor.

kochendem Wasser viel leichter auflösbar, doch hierbei erleidet es eine theilweise Zerlegung, indem sich ein basisch-molybdänsaures Manganoxyd in braunen Flocken abscheidet. An der Luft verändert sich das Salz nicht, bei 100° verliert es 9 Aequivalente oder 5,22 p. C. Wasser; bei 160° gehen noch 2 Aeq. Wasser weg, so dass der ganze Verlust 11 Aeq. oder 6,38 p. C. Wasser beträgt, wobei die Farbe des Salzes nur eine etwas dunklere wird. Setzt man das Salz einer höheren Temperatur aus, so entweicht zuerst das letzte Aeq. Wasser und das Salz nimmt eine schwarze Farbe an. Steigert man jetzt die Hitze, so schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten krystallinisch mit braunröthlicher Farbe. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit einer salpetersauren Silberoxydlösung, so erhält man augenblicklich einen voluminösen fleischfarbenen Niederschlag, der rasch zu Boden sinkt. Will man ihn aber auf einem Filter sammeln und auswaschen, so zerlegt er sich und das Wasser geht milchig durch's Filter. Er verhält sich hier ebenso, wie das früher von Svanberg und mir beschriebene saure molybdänsaure Silberoxyd. Dieses Silbersalz enthält aber neben Molybdänsäure und Silberoxyd auch Manganoxyd, so dass man diese Fällung als das dem Kalisalze entsprechende Silberoxydsalz annehmen muss. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man einen ähnlichen Niederschlag, der in einem grossen Ueberschuss der Salzlösung auflöslich ist. In einem Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxydul ist er nicht löslich, wird aber dadurch verändert, indem er nach und nach sehr zusammensinkt, eine goldgelbe Farbe annimmt und aus kleinen krystallinischen Nadeln besteht. Diese Verwandlung geht noch rascher beim Kochen vor sich.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde durch folgende Analysen festgestellt:

I. 1,2448 Grm. Salz an der Luft getrocknet, verloren bei 100° 0,0696 Grm. oder 5,58 p. C. Wasser und nach gelindem Erhitzen, wobei das Salz eine schwarze Farbe annahm, blieben 1,1595 oder 93,11 p. C. nach. Dieser Rückstand wurde nun durch Kochen mit Wasser und Ammoniak zerlegt, wodurch 0,0601 Grm. $Mn\ddot{M}n = 0,0622$ oder

4,996 p. C. Manganoxyd erhalten wurden. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen und Glühen im Platintiegel 1,098 Grm. oder 88,21 p. C. Diese geschmolzene und krystallinisch erstarrte Masse löste sich vollständig in Ammoniak auf. Die Molybdänsäure wurde nun als Schwefelmolybdän durch Hydrothionammoniak und Salzsäure gefällt, nach geschehener Fällung Alles so lange auf der Sandkapelle erhitzt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden war, darauf das Schwefelmolybdän auf einem Filter gesammelt und mit heissem, Salzsäure haltigen Wasser ausgewaschen. Das ausgewaschene Schwefelmolybdän wurde noch feucht vom Filter in ein Becherglas genommen, in demselben mit Salpetersäure oxydirt und nach vollbrachter Oxydation, wobei sich Schwefel ausschied, abgedampft. Der Rückstand wurde in Ammoniak gelöst, der sich nicht auflösende Schwefel durch Filtration getrennt und nun die Lösung in einem tarirten grossen Platintiegel im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wurde vorsichtig auf einer Spirituslampe erhitzt, wobei sich Ammoniak, Wasser, Schwefelsäure und schweflige Säure entwickeln. Als Rückstand bleibt blaues Molybdänoxid nach, das mit Hülfe einiger Tropfen Salpetersäure und durch Erhitzen auf der Spirituslampe zu Molybdänsäure oxydirt und darauf gewogen wurde. Nach dieser Methode erhielt ich in diesem Versuch 0,900 oder 72,30 p. C. Molybdänsäure. Aus dem Filtrat vom Schwefelmolybdän wurde das Kali als schwefelsaures Kali bestimmt und zwar 0,371 Grm. schwefelsaures Kali = 0,201 oder 16,15 p. C. Kali erhalten.

II. Salz von einer neuen Bereitung.

1,0745 Grm. Salz gaben nach dem Trocknen bei 100 bis 110° 1,014 oder 94,37 p. C. und nach dem Schmelzen 0,9953 oder 92,63 p. C. Rückstand. Diese Analyse wurde eben so wie die erste ausgeführt und gab 0,0539 Mn \ddot{I} n = 0,0558 oder 5,19 p. C. Manganoxyd; 0,791 oder 73,61 p. C. Molybdänsäure und 0,3202 schwefelsaures Kali = 0,1731 oder 16,11 p. C. Kali.

III. 2,1806 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100—120° 2,0410 oder 93,50 p. C. Rückstand.

IV. 0,702 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 110° 0,666 oder 94,87 p. C., bei 160° 0,6585 oder 93,80 p. C. und nach dem Schmelzen 0,652 oder 92,80 p. C. Rückstand.

	In 100 Theilen:			
	Berechn.	Gefund.		IV.
		I.	II.	
5 Aeq. $\dot{K}a = 2944,5$	15,19	16,15	16,11	
1 „ $\ddot{M}n = 089,4$	5,10	5,00	5,19	:
16 „ $\ddot{M}o = 14103,2$	72,75	72,30	73,61	
12 „ $\dot{H} = 1350,0$	6,96	6,89	6,56	7,20
	19387,1	100,00	102,34	101,47

Molybdänsaures Ammoniumoxyd-Manganoxyd.



Kocht man eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniumoxyd mit Manganoxydhydrat, so bildet sich dieses Salz unter denselben Erscheinungen wie das Kalisalz, nur dass hier die Lösung des Oxyds rascher erfolgt. Dieses Salz ist isomorph mit dem Kalisalz und stimmt in allen Eigenschaften mit jenem überein. Es ist leichter löslich in Wasser, indem 100 Theile bei 17° 10172 Theile Wasser zur Lösung verlangen. An der Luft verändert es sich nicht. Bei 100° verliert es 9 Aeq. oder 4,60 p. C. Wasser, bei 160° 11 Aeq. oder 6,85 p. C. Wasser.

Analyse. 0,5325 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100—110° 0,5040 oder 94,65 p. C., bei 160° 0,4970 oder 93,34 p. C. Rückstand und nach dem Glühen 0,4475, in welchem 0,025 $\ddot{M}n\ddot{M}o = 0,0258 \ddot{M}n = 4,85$ p. C. enthalten waren.

	In 100 Theilen:		
	Berechn.	Gefund.	
5 Aeq. $\dot{A}m = 1604,0$	8,99	15,96 = $\dot{A}m + \dot{H}$.	
1 „ $\ddot{M}n = 989,4$	5,47	4,85	
16 „ $\ddot{M}o = 14103,2$	78,07		
12 „ $\dot{H} = 1350,0$	7,47		
	18067,6	100,00	

Beim Kochen des molybdänsauren Ammoniumoxyds mit Manganoxhydrohydrat ist das Hauptprodukt die Bildung obigen Salzes, ausserdem erzeugen sich aber noch verschiedene andere manganhaltige Salze und Doppelsalze, die ich nicht weiter verfolgt habe und hier nur einige Bemerkungen über dieselben mittheilen will.

Wenn man nach der Bildung des rothen Salzes das Ungelöste versucht auszuwaschen, so löst sich der Rückstand, so wie keine anderen Salze mehr vorhanden sind, mit tiefbrauner Farbe in Wasser auf. Diese Lösung giebt nach dem Abdampfen im Wasserbade eine dunkelbraunschwarze, glänzende, unkrystallinische Masse, die im Wasser leicht löslich ist, woraus sie durch andere Salze, wie zum Beispiel durch Chlorammonium, in Flocken wieder niedergeschlagen wird. Durch Ammoniak wird die Verbindung zerlegt, indem sich Manganoxyd absondert und molybdänsaures Ammoniumoxyd in der Lösung bleibt. Eine Analyse einer solchen bei 100° getrockneten Masse führte zur Annahme, dass sie als *basisch-molybdänsaures Manganoxyd* zu betrachten ist. Ich fand nämlich, dass 0,311 Grm. bei 100° getrocknet beim Glühen 0,046 Grm. verloren und im Rückstande waren 0,192 Grm. Manganoxyd enthalten. Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

		In 100 Theilen:	
		Berechn. Gefund.	
2 Aeq.	$\ddot{M}n =$	1978,8	
		59,89	61,77
1 „	$\ddot{M}o =$	875,2	
		26,49	23,43
4 „	$H =$	450,0	
		13,62	14,80
		3304,0	100,00 100,00

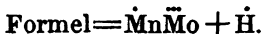
Diese Verbindung bildet sich auch bei der Zersetzung der beiden Manganoxyd-Doppelsalze durch Kochen mit Wasser, indem sie sich hierbei in braunen Flocken ausscheidet.

Bleibt diese Verbindung als unlöslich und unkrystallinisch bei der Bildung des rothen Salzes nach, so finden sich in der Lösung noch andere krystallinische Salze. Dampft man die Lösung des molybdänsauren Ammoniumoxyds, aus der das rothe Salz herauskrystallisirt war und die eine hellbraune Farbe hat, weiter ab, am besten an

der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, so krystallisirt zuerst das gewöhnliche Ammoniaksalz heraus. Wird die Lösung concentrirter, so sondert sich ein gelblich-weisses Salz in deutlichen Krystallen ab, das sich, wenn man es mit Wasser behandelt, in dreifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd und in ein gelbes, schwer lösliches Salz zerlegt. Zugleich mit diesem Salze bilden sich, aber nur in sehr geringer Quantität im Vergleich zu den anderen Salzen, dunkelschwarze octaëdrische Krystalle, die einen starken Glanz besitzen und ohne Veränderung in Wasser löslich sind. Welche Bedingungen zur Erhaltung dieser Salze gerade erforderlich sind, kann ich nicht angeben, da ich auch verschiedene andere Salze beim Abdampfen der Mutterlauge vom rothen Salze erhielt.

Das dreifach-molybdänsaure Natron verhält sich eben so zu Manganoxyd, und giebt mit demselben gelbrothe Krystalle, die im Wasser sehr leicht löslich sind. Näher habe ich dieses Salz nicht untersucht.

Molybdänsaures Manganoxydul.



Dieses Salz erhielt ich bei der Behandlung von kohlen-saurem Manganoxydul mit dreifach-molybdänsaurem Kali oder Natron. Es bildet ein weisses schweres Pulver, das sich, unter dem Mikroskope betrachtet, als prismatische Tafeln zu erkennen giebt. Bei der Luft und beim Trocknen bei 100° verliert es das eine Aequivalent Wasser nicht; dieses entweicht erst bei höherer Temperatur, wobei das Salz eine hellbräunliche Farbe annimmt. Wenn das kohlen-saure Manganoxydul manganoxydhaltig ist, so erhält man dieses Salz von dunklerer Farbe und findet dann in der Analyse auch einen grösseren Gehalt von Manganoxydul, als die Theorie verlangt. Das Salz ist sehr schwer in kochendem Wasser löslich.

Analyse:

- I. 0,8595 Grm. Salz an der Luft getrocknet gaben nach dem Erhitzen 0,791 und hierin waren 0,523 Grm. Molybdänsäure und 0,270 Grm. Manganoxydul.

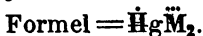
II. 0,838 Grm., bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,771 Rückstand.

Berechnung:

	In 100 Theilen:		
	Berechn.	Gefund.	
		I.	II.
1 Aeq. Mn = 444,7	31,05	31,41	
1 „ Mo = 875,2	61,10	60,85	
1 „ H = 112,5	7,85	7,97	7,67
	1432,4	100,00	100,23

Kocht man dieses Salz längere Zeit mit einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali oder Natron, so erhält man in der Auflösung ein Manganoxydul-Doppelsalz, das nach dem Abdampfen herauskrystallisirt. Diese Verbindungen habe ich aber weiter nicht verfolgt.

Zweifach-molybdänsaures Quecksilberoxydul.



Fällt man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so erhält man einen gelblich-weißen flockigen Niederschlag. In der Lösung findet sich aber immer sowohl Quecksilberoxydul, als auch Molybdänsäure, so dass in diesem Fall die Fällung der Molybdänsäure sehr unvollständig erfolgt. Sammelt man augenblicklich den Niederschlag auf einem Filter, so geht er beim Waschen mit Wasser milchig durch das Filter und sinkt etwas zusammen. Unterbricht man das Auswaschen, wenn ein Tropfen des Filtrats beim Abdampfen und starken Glühen auf einem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt, so hat man auf dem Filter das zweifach-molybdänsaure Quecksilberoxydul. Setzt man das Auswaschen noch ununterbrochen fort, so nimmt der Niederschlag nach und nach eine schöne goldgelbe Farbe an und besteht aus kleinen mikroskopischen Nadeln, die das neutrale molybdänsaure Quecksilberoxydul bilden. Rascher geht diese Umwandlung vor sich, wenn man nach der Fällung des dreifach-molybdänsauren Kali durch die Quecksilberlösung das Ganze längere Zeit kocht oder auch sich selbst überlässt.

Das zweifach-molybdänsaure Quecksilberoxydul ist ein wasserfreier unkrystallinischer, gelblich - weisser Niederschlag, der sich beim starken Glühen in Molybdänsäure, Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. Hiernach wurde auch die Analyse ausgeführt.

1,353 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen im Platintiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und nach der Oxydation des rückständigen Oxydes 0,536 Grm. oder 39.63 p. C. Molybdänsäure.

	In 100 Theilen: Berechn. Gefund.
1 Aeq. $\ddot{H}g = 2600,0$	59,76
2 „ $\ddot{M}o = 1750,4$	40,24 39,63
	4350,4 100,00

Basisch-molybdänsaures Kupferoxyd.



Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine kochende Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer concentrirten Lösung des molybdänsauren Ammoniumoxydsalzes = $(\ddot{A}m\ddot{M}o_3 + \ddot{A}m\ddot{M}o_2 + 3\ddot{H})$, wobei sich rasch ein grünes schweres unkrystallinisches Pulver ausscheidet. Diesen Niederschlag muss man gleich auf einem Filter sammeln, denn sonst wird er durch andere basische Verbindungen verunreinigt. Das Filtrat giebt beim Eindampfen zuerst noch von diesem Salze, doch schon mit einem anderen vermischt, das eine hellere Farbe hat. Beim ferneren Eindampfen scheidet sich ein Doppelsalz aus, das weiter unten beschrieben wird.

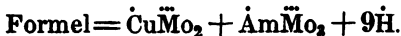
Dieses Salz enthält nach dem Trocknen an der Luft 5 Aeq. Wasser, von welchem es bei 100° 3 Aeq. oder 6,52 p. C. verliert, ohne aber dabei die Farbe zu verändern. Bei höherer Temperatur verliert es die beiden letzten Aequivalente Wasser, wobei die Farbe in eine dunkelbraunrothe übergeht. Uebergiesst man das wasserfreie Salz mit Wasser, so nimmt es nach und nach dieses wieder auf.

Analysen.

- I. 1,163 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,077 Grm. oder 6,62 p. C. Wasser und beim Glühen noch 0,048 oder 10,75 p. C.
- II. 0,801 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,036 oder 4,49 p. C. Wasser und gaben 0,3264 oder 40,75 p. C. Kupferoxyd.
- III. 1,034 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,451 oder 43,62 p. C. Cu und 0,5796 oder 56,06 p. C. Molybdänsäure. Zur Bestimmung der Molybdänsäure wurde das Salz mit einer gewogenen Quantität von wasserfreiem kohlsauren Natron zusammenschmolzen und aus dem Verlust von Kohlensäure die Quantität der Molybdänsäure berechnet, unter der Annahme, dass sich beim Schmelzen neutrales molybdänsaures Natron bildet.

	In 100 Theilen:		
	Berechn.	Gefund.	
		I.	III.
4 Aeq. Cu = 1986,4	38,39		38,88
3 „ Mo = 2625,6	50,74		49,96
5 „ H = 562,5	10,87	10,75	
	5174,5	100,00	

Molybdänsaures Ammoniumoxyd-Kupferoxyd.



Dieses Salz bildet sich, wie ich so eben gesagt habe, beim Abdampfen des Filtrats vom vorhergehenden Salze, doch ist es hier fast immer durch ein saures molybdänsaures Ammoniumoxyd verunreinigt, von welchem es durch Auflösen in kochendem Wasser getrennt werden kann. Am leichtesten erhält man dieses Salz, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem Ueberschuss von molybdänsaurem Kupferoxyd in der Kälte versetzt. Es scheidet sich hierbei ziemlich schnell ein weissblaues krystallinisches Salz ab, das unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen Rhomben besteht. In kaltem Wasser

ist es schwer löslich, in kochendem löst es sich ohne Zersetzung auf und kann beim Abdampfen ohne Veränderung wieder erhalten werden. Das lufttrockne Salz enthält 9 Aeq. Wasser, von welchen es bei 100° 4 Aeq. oder 7,25 p. C. und bei 130° noch 4 Aeq. Wasser verliert, im Ganzen 8 Aeq. oder 14,49 p. C. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen entweichen Ammoniak und Wasser, und es bleibt eine gelbliche Masse zurück, die beim heftigen Glühen schmilzt, wobei Spuren von Molybdänsäure entweichen.

Analysen:

- I. 0,7855 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0598 oder 7,613 p. C. Wasser, bei 130° 0,1200 Grm. oder 15,287 p. C. Wasser. Nach dem Glühen blieben 0,612 oder 77,91 p. C. als Rückstand, in welchem 0,060 oder 7,64 p. C. Kupferoxyd enthalten waren.
- II. 0,5604 Grm. Salz von einer anderen Bereitung verloren beim Glühen 0,121 oder 21,59 p. C.

		In 100 Theilen:			
		Berechn.	Gefund.	I.	II.
1 Aeq. Cu =	496,6	7,99	7,64		
5 „ Mo =	4376,0	70,46			
1 „ Am =	325,0	5,23	} 22,09	} 21,59	
9 „ H =	1012,5	16,32			
	6210,1	100,00			

LXIX.

Verbindungen des basisch-salpetersauren
Quecksilberoxyduls mit salpetersauren
Salzen.

Von

G. Städeler.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 129.)

Concentrirte Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Bleioxyd geben beim Vermischen einen Niederschlag mikroskopischer Octaëder, die aus $2\text{Pb}\ddot{\text{N}} + \text{Hg}_2\ddot{\text{N}}$ bestehen. Aus verdünnten Lösungen erhält man dieses Doppelsalz in grösseren Krystallen mit lebhaftem Diamantglanz. Dieselben sind wasserfrei, lösen sich unzersetzt in verdünnter kochender Salpetersäure, so wie in der Mutterlauge, aus der sie sich ausschieden, und zersetzen sich mit Wasser unter Abscheidung eines citronengelben basischen Salzes. Bemerkenswerth ist das Zerfallen des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyds durch das neutrale Bleisalz und dass selbst durch grossen Ueberschuss freier Salpetersäure die Bildung jenes Doppelsalzes nicht zu verhindern ist.

Ein analoges Salz bildet sich mit salpetersaurer Baryterde: $2\text{Ba}\ddot{\text{N}} + \text{Hg}_2\ddot{\text{N}}$, und mit salpetersaurer Strontianerde: $2\text{Sr}\ddot{\text{N}} + \text{Hg}_2\ddot{\text{N}}$. Letzteres aber entsteht nur aus sehr concentrirten Lösungen, die man am zweckmässigsten so bereitet, dass in einer gesättigten sauren Lösung des Quecksilbersalzes unter Erhitzen salpetersaure Strontianerde und salpetersaures Quecksilberoxydul gelöst werden. Unter Umständen scheint das Strontiidoppelsalz Krystallwasser aufzunehmen und dann in Prismen zu krystallisiren.

Die beschriebenen Doppelsalze sind farblos, wenn sie aus saurer Lösung unter Abschluss des Lichts krystallisiren, sie färben sich aber im Licht gelblich. Im trocknen Zustande werden die Blei- und Barytverbindungen am

Licht bald citronengelb und später bräunlich-grün; die Strontianverbindung wird sehr schnell fleischfarben und dann schmutzig-braun. Durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure erhält man sie wieder farblos.

Die salpetersauren Salze der Kalkerde, des Silberoxyds, Kupferoxyds und Quecksilberoxyds gaben keine entsprechenden Doppelsalze.

Der Niederschlag, den Schwefelsäure in einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls erzeugt, besteht aus unmessbaren Prismen, HgS , die durch Umkrystallisiren nicht grösser werden, sehr schwer löslich sind, beim Erhitzen zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen, dann sich sublimiren unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Quecksilber. Am Licht wird das Salz grau, wahrscheinlich weil ebenfalls Oxydsalz dabei entsteht.

LXX.

Voluminometrische Bestimmung der Manganverbindungen.

Von

Gustav Krieger.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 257.)

Der Vf. bedient sich derselben Methode wie Bunsen bei der Bestimmung des Jods (s. dies. Journ. LVIII, 248), indem er die zu untersuchende Manganverbindung, die natürlich eine höhere Oxydationsstufe als Oxydul enthalten muss, mit Chlorwasserstoffsäure kocht, das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung leitet, das dadurch ausgeschiedene Jod mittelst titrirter wässriger schwefliger Säure im Ueberschuss zerstört und schliesslich durch eine titrirte Jodlösung den Gehalt an noch vorhandener schwefliger Säure bestimmt, wobei die Bläuung zugesetzten Stärkekleisters die Beendigung der Operation anzeigt.

Wenn n Volumina schwefliger Säure überhaupt angewendet sind und t' Bürettengrade mit a Mengen Jod zur Zerstörung des Ueberschusses der schwefligen Säure erforderlich waren, so beträgt, wenn z die dem entwickelten Chlor äquivalente Menge Jod bedeutet, die zur Zerstörung von n Vol. schwefliger Säure erforderliche Menge Jod $z + a.t'$. Erfordert ferner 1 Vol. schwefliger Säure t Bürettengrade mit a Jod, so ist

$$z + a.t' = n.a.t$$

also $z = a(nt - t')$

Da nun 1 Aeq. Jod aus dem Jodkalium frei gemacht wird durch das Chlor, welches sowohl aus 1 Aequivalent \ddot{Mn} , als auch aus 1 Aeq. \ddot{Mn} und aus 1 Aeq. $\dot{Mn}\ddot{Mn}$ entwickelt wird, so ergeben sich die drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{I. } J : \ddot{Mn} &= a(nt - t') : x \\ \text{II. } J : \ddot{Mn} &= a(nt - t') : x \\ \text{III. } J : \dot{Mn}\ddot{Mn} &= a(nt - t') : x \end{aligned}$$

und daraus:

$$\begin{aligned} \text{I. } x &= \frac{a(nt - t') \cdot \ddot{Mn}}{J} \\ \text{II. } x &= \frac{a(nt - t') \cdot \ddot{Mn}}{J} \\ \text{III. } x &= \frac{a(nt - t') \cdot \dot{Mn}\ddot{Mn}}{J} \end{aligned}$$

Es ist bekannt, dass wenn Manganoxydul- oder Oxyd-Verbindungen durch Alkali gefällt werden, der geglühte Niederschlag aus $\dot{Mn}\ddot{Mn}$ besteht. Der Verf. hat nun mittelst der obigen Methode ermittelt, ob das Oxyduloxyd des Mangans, wenn es gleichzeitig mit andern Oxyden ausgefällt und geglüht wird, $\dot{Mn}\ddot{Mn}$ bleibt, oder auch in eine andere Oxydationsstufe des Mangans übergeht. Das zu den Versuchen angewendete Manganoxyduloxyd wurde aus reinem schwefelsauren Manganoxydul dargestellt, indem er es durch kohlen-saures Natron fällte und den Niederschlag andauernd bei Luftzutritt glühte. Das Produkt wurde dann mit andern Oxyden in Salzsäure gelöst und die Lö-

sung durch kohlen-saures Natron ausgefällt. Die Versuche ergaben für verschiedene Oxyde folgendes Resultat:

War Manganoxoxydul gemengt mit 100 p. C. *Eisenoxyd*, mit 75,3 p. C. *Thonerde* und mit 12,5 p. C. *Beryllerde*, so blieb es unverändert. War es dagegen gemengt mit 176 p. C. *Kupferoxyd*, mit 145 p. C. *Bleioxyd*, mit 652 p. C. *Cadmiumoxyd*, mit 146 p. C. *Wismuthoxyd*, mit 100 p. C. *Zinkoxyd* und mit 50 p. C. *Magnesia*, so ging dasselbe beim Glühen in Manganoxyd über.

Der Niederschlag, den kohlen-saures Natron in der Lösung von Chlorbaryum, gemengt mit der salz-sauren Lösung des Manganoxoxyduls, bewirkte, bestand in 100 Th. aus:

$\ddot{M}n$	43,63
$\dot{B}a$	41,72
$\dot{B}a\ddot{C}$	14,65

und der Niederschlag in einer Strontian- und Kalksalz-lösung aus:

$\ddot{M}n$	28,60	$\ddot{M}n$	48,94
$\dot{S}r$	18,49	$\dot{C}a$	17,13
$\dot{S}r\ddot{C}$	52,91	$\dot{C}a\ddot{C}$	33,93

In diesen Fällen war also beim Glühen eine dem Manganoxyd äquivalente Menge Kohlen-säure ausgetrieben, indem eine Verbindung von $\dot{B}a$, $\dot{C}a$ und $\dot{S}r$ mit $\ddot{M}n$ sich bildete.

Wenn man nun Manganoxoxydul im Gemenge mit einer der oben genannten Basen zu untersuchen hat, so wird, wenn die Basen Eisenoxyd, Thonerde und Beryllerde sind, bei Berechnung nach der voluminometrischen Prüfung die Formel III. anzuwenden sein, bei den übrigen Basen die Formel II., vorausgesetzt, dass die Basen in hinreichender Menge vorhanden waren, um das Manganoxyd zu binden. Entgegengesetzten Falls führt man eine solche Base, z. B. Zinkoxyd, in die zu untersuchende Probe ein. Man löst die Probe P mit der Hälfte ihres Gewichts (N) Zinkoxyd in Säuren auf, verfährt auf die angegebene Weise

mit Ausfällen, Glühen u. s. w. und nimmt von dem Niederschlag p Gewichtstheile zur Prüfung. Dann ergibt sich der Procentgehalt an Manganoxyd in der Probe P durch die Formel:

$$x = \frac{100 N}{Pp} \cdot \frac{a(nt-t')\bar{M}_n}{J}$$

LXXI.

Ueber die Braunkohlen des Westerwaldes.

Von

Dr. W. Casselmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 41. 181.)

Die in dem Basaltgebirge des Westerwaldes abgelagerten fünf Braunkohlenflötze, von denen nur die beiden untersten, zwischen 5—15 Fuss mächtig, abgebaut werden, enthalten drei verschiedene Braunkohlensorten: *Lignite* (bituminöses Holz), *Pseudolignite* und *Blatterkohle*.

Die *Lignite* besitzen vollkommen deutliche Holzstruktur, sind glanzlos, splittrig oder fasrig auf dem Bruch, stets frei von Schwefelkies, reissen beim Trocknen in zähe krumme Lamellen, haben 1—2, selten 3,5 p. C. Aschengehalt und 1,27—1,3 spec. Gew. Sie finden sich in zwei Varietäten, a) als *helle Lignite*, braungelb bis röthlich-gelb, härter als Gyps, häufig von Harzen durchtränkt und darum beim Verkohlen viel Gas entwickelnd, b) als *dunkle Lignite*, fester und härter als die vorigen, olivenbraun, langfasrig.

Die *Pseudolignite* sind tiefbraun-schwarz, meist mit deutlicher Holzstruktur, welche aber bei zunehmendem Aschengehalt zurücktritt, und frisch auf den Bruchflächen glanzlos. Beim Trocknen zerbröckeln sie in unregelmässige Stücke mit flachmuschligem Bruch, der lebhaften Glanz zeigt. Sie enthalten mitunter Schwefelkieskrystalle; stets fein eingesprengtes Schwefeleisen und beschlagen daher beim Ver-

wittern mit basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Sie sind spröde und weniger fest, als die Lignite, enthalten auch weniger Harz und 8—20 p. C. Asche. Spec. Gew. = 1,5.

Die *Blätterkohle* besteht aus Aggregaten vermoderter Blätter, zerfällt beim Trocknen in sehr dünne Lamellen, glänzend auf dem Bruch. Aschengehalt 10—11 p. C.

Am häufigsten kommen von diesen drei Arten die Pseudolignite vor, demnächst die hellen Lignite, seltener dunkle Lignite und Blätterkohle.

Oft finden sich Stücke von Ligniten und Pseudoligniten zu *Conglomeraten* gemengt, wozu Wurzeln, kleine Zweige und Blätter, auch thonige und sandige Massen Veranlassung gegeben haben, und sie bilden eigentlich die Hauptmasse der Flötze, den Teig, worin die Lignit- und Pseudolignitmassen liegen.

In den Ligniten kommen auf Absonderungsflächen Scheererit und Retinit vor, vielleicht auch Walchowit.

Der *Wassergehalt* der Kohle wurde durch Trocknen im Wasserbade ermittelt und die Grenze der Wasseranziehung dadurch, dass die entwässerten Kohlen in einem abgeschlossenen Raum über einer Schüssel mit Wasser so lange stehen gelassen wurden, als sie noch Gewichtszunahme erfuhren. Sie wurden ziemlich frisch, wenigstens in einem Keller aufbewahrt, auf den Wassergehalt untersucht. Die No. bezeichnet die No. der Handstücke für die spätere Tabelle über die Elementaranalyse.

		Wasser.	Grenze	
Bezeichnung der Grube.		p. C.	der	No.
			Wasser-	
			anziehung.	
I. Helle Lignite.	Seegen Gottes, unterstes Lager	48,17	—	4
	Nassau, oberstes Lager	32,69	10,07	9
	Victoria, „ „	39,52	8,00	10
	Alexandria, „ „	48,47	—	1
	Gute Hoffnung, unterstes Lager	38,58	10,00	11
II. DunkleL.	Adolph	20,18	11,1	14
III. Pseudo- Lignite.	Seegen Gottes, oberes Lager	41,30	—	38
	„ „ „ „	38,90	—	—
	„ „ „ „ unteres „	43,84	—	27
	Nassau, unteres Lager	46,63	—	29
	„ „ „ „	36,55	—	—
	„ „ „ „ oberes „	46,59	—	25
	Victoria, „ „	33,54	12,42	31
	„ „ „ „	37,60	—	—
	„ „ „ „ unteres „	42,50	—	37
	„ „ „ „	49,72	—	—
	Alexandria, unteres Lager	36,24	—	34
	„ „ „ „	41,94	13,74	—
	Wilhelmsfund, oberes „	32,70	14,89	—
	„ „ „ „ unteres „	33,64	16,18	—
	Oranien, unteres Lager	34,25	14,13	—
„ „ „ „	33,84	14,45	—	
Gute Hoffnung, unteres Lager	36,12	13,00	—	
Eduard, unteres Lager	27,58	14,24	—	
„ „ „ „	33,06	13,85	—	
„ „ „ „	35,69	14,33	—	
„ „ „ „	33,75	15,38	—	
„ „ „ „	29,19	12,78	—	
Blätterkohle.	Wilhelmsfund,	24,58	8,00	50
	„	24,53	8,63	—
	„	26,12	8,02	—
Conglome- rate aus Ligniten und Pseudolign.	Nassau, oberes Lager	32,59	—	—
	Alexandria, oberes Lager	38,10	—	—
	Oranien, unteres „	33,77	14,27	—
	„ „ „ „ „	34,94	14,08	—
	Gute Hoffnung, unteres Lager	34,14	14,22	39
Erdige Conglome- rate.	Seegen Gottes, unteres Lager	31,93	—	—
	Nassau, unteres Lager	53,93	—	—
	„ „ „ „	48,90	—	—
	Victoria, „ „	40,72	—	47

Ein Pseudolignit aus der Grube Ludwig Haas, der zwei Jahre im Trocknen gelegen hatte, enthielt noch 19,83 p. C. Wasser und zog entwässert 15,5 wieder an;

ein Conglomerat, drei Jahre im Magazin gelegen, enthielt 18 p. C.; ein dunkler Lignit, sechs Monate im warmen Zimmer gelegen, 13,28 p. C. Wasser.

Sollen die Kohlen zum Puddeln angewendet werden, so reicht das Trocknen an der Luft nicht aus, und in Bezug auf künstliche Trocknung hat der Verf. Versuche angestellt, welche Temperatur die zweckmässigste sei. Er fand, dass bei 100° ausgetrocknete Kohlen, wenn sie harzreich sind, schon bei 125° wieder Gewichtsverlust erleiden, der bis zu 3 p. C. sich steigern kann und dass bei 100° daher am zweckmässigsten getrocknet wird.

Die Elementaranalyse der Kohlen wurde auf die gewöhnliche Art ausgeführt, die Aschenbestimmung und Coaksermittlung mit vollkommen getrockneten Kohlen, die zu letzterm Zweck bis zur schwachen Rothgluth erhitzt wurden.

Bezeichnung der Grube.	In Procenten.					Zusammensetzung der organischen Substanz nach Abzug der Asche in 100 Theilen.
	Coaks.	Asche.	C.	H.	N und O.	
I. Helle Lignite.						
1. Alexandria, oberes Lager	49,35	1,87	70,25	6,46	21,42	71,58
2. Mariane	39,82	1,21	70,20	6,37	22,22	71,06
3. Oranien, unteres Lager	53,99	1,93	69,78	5,89	22,31	71,34
4. Seegen Gottes, unteres Lager	40,80	1,40	68,05	5,98	23,97	69,62
5. Hermannszeche, (harzreich)	46,64	1,39	67,56	6,58	24,47	68,51
6. Christiane	49,81	2,22	66,85	5,60	25,33	68,36
7. "	52,02	1,67	66,84	5,55	25,94	67,97
8. Neue Hoffnung, unteres Lager	48,62	1,00	66,77	5,59	26,64	67,44
9. Nassau, oberes Lager	52,03	3,68	66,46	6,03	23,83	69,00
10. Victoria, "	52,64	1,54	65,75	5,41	27,30	66,77
11. Gute Hoffnung, oberes Lager	46,29	1,92	65,30	5,95	26,73	66,57
12. Seegen Gottes, "	48,85	2,60	64,76	5,59	27,05	66,48
13. Nassau, oberes Lager	50,60	5,83	62,56	5,26	26,35	66,43
14. Adolph	37,79	1,74	58,24	5,88	35,14	59,27
15. Trischberg, oberes Lager	52,55	2,37	66,70	5,59	25,34	68,31
16. Neue Hoffnung	50,81	1,38	66,54	5,66	26,42	67,47
17. Wilhelmshund	48,62	3,13	65,45	5,90	25,52	67,56
18. Ludwigs Zuversicht	54,90	5,32	64,85	5,41	24,42	68,49
19. Kohlenseegen, oberes Lager	51,02	2,80	64,66	5,70	26,84	66,52
20. Christiane	47,39	5,26	64,45	4,67	25,02	68,02
21. Kohlenseegen, unteres Lager	51,33	4,07	64,27	5,55	26,11	67,00
22. Oranien, unteres Lager	47,84	7,48	62,43	4,64	25,45	67,47
23. Adolph	51,25	6,86	61,64	4,62	26,88	66,18
24. Oranien, unteres Lager	49,77	8,41	60,48	4,51	26,60	66,03
25. Nassau, oberes "	53,81	10,94	60,43	4,89	23,74	67,85
26. Ludwigs Zuversicht, unteres Lager	56,01	7,73	60,24	5,14	26,89	68,24

	In Procenten.		Zusammensetzung der organischen Substanz nach Abzug der Asche in 100 Theilen.					
	Coaks.	Asche.	C.	H.	N und O.	C.	H.	O und N.
	52,06	9,47	59,97	4,70	25,86	66,24	5,19	28,57
	53,73	10,12	59,82	4,30	25,76	66,55	4,78	28,67
	65,92	9,61	59,59	4,60	26,20	65,92	5,08	29,00
	52,40	8,79	59,11	4,94	27,16	64,80	5,41	29,79
	54,66	10,0	58,79	4,50	26,71	65,32	5,00	29,68
	55,06	10,76	58,77	4,65	25,82	65,85	5,21	28,94
	53,88	9,07	58,55	4,68	27,70	64,39	5,14	30,47
	54,65	8,88	58,38	4,34	28,40	64,06	4,76	31,18
	55,23	11,50	57,05	4,45	27,00	64,46	5,02	30,52
	55,06	12,68	56,73	4,13	26,46	64,96	4,72	30,32
	55,34	13,59	56,62	4,24	25,55	65,52	4,90	29,58
	60,02	16,89	54,60	4,13	24,38	65,69	4,96	29,35
	49,66	3,14	61,78	5,17	29,91	63,78	5,33	30,89
	56,06	14,14	56,34	4,13	25,39	65,61	4,81	29,58
	55,91	12,77	56,09	4,00	27,14	64,30	4,58	31,12
	57,95	14,02	55,21	4,17	26,60	64,21	4,85	30,94
	55,41	15,29	60,65	4,20	19,86	71,59	4,95	23,46
	50,30	14,76	58,18	5,00	22,06	68,25	5,86	25,89
	52,69	14,02	55,82	4,34	25,82	64,92	5,06	30,02
	56,11	19,88	50,22	3,94	25,96	62,68	4,91	32,41
	73,44	44,35	33,92	3,05	18,68	60,95	5,49	33,56
	59,43	30,70	41,74	3,12	24,44	60,23	4,50	35,27
	65,01	45,58	32,33	2,90	19,19	59,40	5,32	35,28
	—	11,01	62,80	6,76	19,43	70,57	7,60	21,83
	72,21	22,17	57,27	3,28	17,28	73,51	4,21	22,28

Bezeichnung der Grube.

27. Seegen Gottes, unteres Lager
 28. Ludwig Haas
 29. Nassau, unteres Lager
 30. Herrmannszeche
 31. Victoria, oberes Lager
 32. Trieschberg, unteres Lager
 33. Herrmannszeche
 34. Alexandria, unteres Lager
 35. Wilhelmszeche, oberes Lager
 36. Mariane
 37. Victoria, unteres Lager
 38. Seegen Gottes, oberes Lager
 39. Gute Hoffnung " "
 40. Christiane
 41. Seegen Gottes, unteres Lager
 42. Nassau, oberes Lager
 43. Wilhelmszeche
 44. Alexandria, oberes Lager
 45. Oranien, " "
 46. Eduard
 47. Victoria
 48. Eduard
 49. Alexandria (von Basalt ganz umschlossen)
 50. Wilhelmsfund
 51. Alexandria

III. Pseudo-lignite.

IV. Conglomerate aus Ligniten und Pseudolign.

Erdige Conglomerate.

Blätterkohle. Verkohltes Holz.

Rücksichtlich der Beziehungen der Lignite und Pseudolignite zu einander hat der Verf. mehrere Beobachtungen gemacht, welche auf die Bildung jener Fossilien Licht werfen. Er schliesst aus denselben, dass die Bedingungen der Vermoderung bei beiden dieselben waren, und dass nur eine reichlichere Infiltration mineralischer Stoffe, namentlich schwefelsaurer Salze, in die Holzsubstanz die Umwandlung in Pseudolignite bewirkt hat. Wahrscheinlich hat derselbe Vorgang stattgefunden, wie Bunsen bei den Kohlen des Habichtswaldes beschrieben: Lösung von Gyps und kohlensaurem Eisenoxydul drangen ein, zersetzten sich mit der Holzsubstanz, indem ersteres Salz in Schwefelcalcium überging und dieses mit dem kohlen-sauren Eisenoxydul Schwefeleisen und kohlen-saure Kalk-erde lieferte.

Einwirkungen des Basaltes, wie man auf dem Habichtswald am Meissner und Hirschberge beobachtet, haben auf die Braunkohlen des Westerwaldes augenscheinlich nicht stattgehabt. Es scheint vielmehr, als ob selbst da, wo die Kohlen in unmittelbarer Berührung mit dem Basalt sind, sie erst später angeschwemmt worden sind oder als ob wenigstens, wenn der Basalt geschmolzen zum schon gebildeten Kohlenlager hervordrang, derselbe unter dem untersten Flötz zum Erstarren kam und nur eine Einwirkung auf die zu unterst liegende wässrige Schlammschicht ausübte.

LXXII.

Classification des Weizens.

Von

E. Millon.

(*Compt. rend. XXXVIII, p. 119.*)

In zwei früheren Mittheilungen habe ich mehrere, die chemische Natur der Weizensorten angehende Thatsachen

mitgetheilt; einige derselben, die auf den einfachsten und sehr leicht zu bestimmenden physikalischen Eigenschaften des Korns beruhen, scheinen mir ganz besonders geeignet, bei der praktischen Beurtheilung der Weizensorten die Grundlagen einer den Interessen der Agricultur und des Handels entsprechenden Classification zu bilden.

Bisher haben die botanischen Eigenschaften bei der Beurtheilung der Weizensorten entschieden. Man hat um dieselben zu bestimmen, mehrere Eigenschaften der Aehre und auch des Stengels hervorgehoben, allein derartige Bestimmungen sind nicht aus den wissenschaftlichen Büchern und Abhandlungen herausgetreten. Auf den Märkten wird das von der Aehre isolirte Weizenkorn nur noch durch einen Namen unterschieden, der in der Regel den Ursprung bezeichnet; dies genügt zwar für den Handel an Ort und Stelle, allein der Sinn des Worts verschwindet mit der Entfernung und ist für die Mehrzahl der Landwirthe, und derer, die sich dafür interessiren, bedeutungslos.

Stützt man sich auf den relativen Gehalt an Gluten und Stickstoff, so giebt man der in der Handelssprache schon üblich gewordenen Unterscheidung in weichen und harten Weizen eine feste und vollkommen wissenschaftliche Grundlage. Diese Eintheilung ist eine völlig natürliche, und wird durch folgende Eigenschaften begründet:

Weicher Weizen. Weisser, undurchsichtiger, mehligter Bruch, aus welchem die Stärke mehr oder weniger reichlich austritt; theilweise oder vollständige Ersetzung des Glutens durch eine lösliche eiweissartige Substanz; grosse Schwankungen im Stickstoffgehalt.

Harter Weizen. Hornartiger, halbdürscheinender Bruch, auf dem man keine Stärke bemerkt; aller Stickstoff ist als Gluten vorhanden, und das Gewicht desselben übersteigt immer ein wenig die Menge der durch den Stickstoff repräsentirten eiweissartigen Substanz; geringe Schwankungen im Stickstoffgehalt, der immer sehr bedeutend ist.

Man wird bemerken, dass der hohe Stickstoffgehalt nicht hinreicht, um den harten Weizen zu charakterisiren; man findet nicht selten weichen Weizen, der eben so viel

und mehr Stickstoff enthält, als die Mehrzahl der harten Weizensorten.

Zwischen diesen beiden Arten des Weizens giebt es Mittelsorten, die man im Handel als *blés mitadins* oder *glacés* (*glacés*) Sorten unterscheidet; es würde viel besser sein sie *halb-harte* zu nennen; diese bisweilen gebrauchte Benennung hätte den Vortheil sie den harten Sorten näher zu stellen, mit welchen sie in der That die grösste Aehnlichkeit besitzen, während sie sich von den weichen Sorten sehr unterscheiden; man kann dies aus folgenden Angaben beurtheilen:

Halb-harter Weizen. Der Bruch ist weniger fest und weniger hornartig als der des harten Weizens; an der gequetschten Stelle ist er weisslich. Gluten und eiweissartige Substanz sind gemischt; der Stickstoffgehalt ist bedeutend und wenig schwankend.

Der halb-harte Weizen findet sich im Norden häufig und wird in einigen Gegenden, z. B. in der Champagne und im Soissonnais vorzüglich erbaut; auch im südlichen Frankreich ist er sehr verbreitet.

Nur selten findet man einen harten Weizen der von halb-harten und selbst von weichen Körnern ganz frei ist, und umgekehrt sind die weichen Sorten in der Regel mit halb-harten Körnern gemischt; meistens findet man Gemenge in diesen letzteren. Es ist von Wichtigkeit, dass man die Verschiedenheit der harten, halb-harten und weichen Körner, die in dem Wesen derselben liegt, nicht mit den Schwankungen verwechselt, die von der Form derselben abhängen, und auf den *Typus* des Weizens zurückzuführen sind. Ein Gemisch verschiedener Typen in einer Menge von Weizen beweist Nachlässigkeit und Unordnung in der Wahl der Aussaat, oder auch eine Vermischung der geernteten Produkte; während das Gemischtsein von dem Wesen nach verschiedenen Sorten Ursachen hat, die noch Niemand kennt; man würde dasselbe vielleicht auch nicht beseitigen, wenn man die Samen Korn für Korn aussuchte. Man muss hier Versuche anstellen, die von der grössten Wichtigkeit sind, seitdem man angefangen

hat, die beim Mahlen erhaltenen Produkte in Rechnung zu ziehen.

Betrachtet man diejenigen Sorten, die ich als wesentlich verschiedene bezeichnet habe, als die drei Hauptarten, so ist es leicht, die Bestimmung derselben durch die äussern Merkmale des Kornes, welche sich auf Volumen, Farbe, Hüllen und Furche beziehen, zu vervollständigen.

Nachdem man angegeben hat, ob ein Weizen hart, halb-hart oder weich ist, führt man der Reihe nach jedes der angegebenen Merkmale in folgender Weise auf:

Volumen. Das Korn ist schlank, klein, dünn, lang, dick, aufgequollen etc.

Farbe. Das Korn ist weiss, gelb, rothgelb, roth, braun. Es ist gut anzugeben, ob die färbende Substanz, die sich in der Regel unter der Samenhülle, in der obersten Schicht des Perispermiums befindet, nur auf der Oberfläche liegt, oder ob sie mehr oder weniger tief in das Innere des Kornes eingedrungen ist.

Hülle. Die Umhüllung des Kornes ist leicht, dünn, durchsichtig, glasig oder trübe, dick, starr, runzlig.

Furche. Sie nimmt an den Charakteren der Hülle Theil; allein die Riefe dringt mehr oder weniger in das Korn ein, und diese Eigenschaft, verbunden mit denen der Samenhülle liefert vorzügliche Anzeichen in Bezug auf das Beuteln des Mehls.

Man darf nicht vergessen, dass es von grosser Wichtigkeit ist, zu wissen, ob ein käuflicher Weizen rein, oder von Staub und Erde beschmutzt ist; ob er mit Steinchen, Sand, Stroh, Gerstekörnern und anderen fremden Körnern yermischt ist, und welches jene letzteren sind; ob Geruch und Geschmack rein sind, oder ob sie an den Silo, an Kornwürmer, Schimmel etc. erinnern, ob der Weizen fleckig, gesprenkelt etc. ist, endlich ob er durch Insekten, Brand, Rost u. s. w. gelitten hat.

Hinsichtlich der letzteren Veränderungen des Weizens kann ich nicht genug empfehlen, Zahlen einzuführen, so oft es möglich ist; dadurch können die nichtssagenden Angaben und die immer mehr oder weniger irrigen Behauptungen beseitigt werden. Ich führe beispielsweise den

von Kornwürmern benagten Weizen an. Hat man eine Probe, die geeignet ist, die Gesammtmenge des Weizens zu repräsentiren, so nimmt man von derselben zuerst eine Handvoll, etwa 100 bis 150 Körner, und zählt wie viel Körner unter denselben benagt sind, dies wiederholt man mit derselben Probe noch zweimal; aus dem Mittel dieser drei Zählungen erhält man eine Procentzahl, welche den von den Kornwürmern angerichteten Schaden sehr genau angiebt.

Eine exacte Nomenclatur und Präcision der Sprache sind auch beim Ackerbau und im Handel wie in allen anderen Zweigen des menschlichen Erkennens unentbehrlich. Dies ist die Grundlage der Verbreitung und der richtigen Beurtheilung der Thatsachen. Da die Operationen im Handel und in der Agricultur verschieden und vielfältig sind, so muss auch die Nomenclatur derselben eine specielle sein.

LXXIII.

Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulniss und Gährung.

Von

H. Schröder und Dr. **Th. v. Dusch.**

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 232.)

In Bezug auf die bekannte Thatsache, dass aufgekochte Infusionen organischer Substanzen, wenn sie nachher nur mit ausgeglühter Luft in Berührung kommen, weder Gährung noch Fäulniss erleiden (s. d. Journ. XIX, 186 u. XXXI, 429.), haben die Verff. neue Versuche mit filtrirter Luft angestellt, da solche Luft ein sehr merkwürdiges und abweichendes Verhalten gegen übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron zeigt.

Als Filtrationsmittel wurde Baumwolle gewählt, die vorher einige Zeit im Wasserbade erwärmt worden. Der

Apparat war folgender: der Glaskolben, welcher die zu prüfende Flüssigkeit enthielt, war mit einem in Wachs getränkten doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in welchem zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren sich befanden. Die eine von diesen, die Zuleitungsröhre, war mit einem 1 Zoll weiten und 20 Zoll langen mit der Baumwolle gefüllten Glasrohr verbunden, welches am entgegengesetzten Ende in eine offene Glasröhre ausmündete. Die andere Glasröhre, die Saugröhre reichte im Kolben fast bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit und stand aussen mit einem Aspirator in Verbindung. Der Apparat schloss völlig luftdicht.

Nachdem der Hahn des Aspirators geschlossen, wurde die Flüssigkeit so lange im Kochen erhalten, bis alle Verbindungsröhren bis an die Baumwolle hin heiss geworden und dann das Wasser aus dem Aspirator tropfenweis fliessen gelassen, täglich 2 Cub.-F.

Am 9. Febr. 1853 wurde Fleisch abgekocht und bis zum 6. März in der angegebenen Weise Luft durch den Apparat gesogen. Beim Oeffnen zeigte sich der reine Geruch ungewürzter warmer Fleischbrühe, während ein gleichzeitig mit Fleischabkochung angesetzter offener Kolben schon in der zweiten Woche in volle Fäulniss übergegangen war.

Am 20. April wurde ein ähnlicher Versuch wiederholt, jedoch nur 1 Cub.-F. Luft täglich durchgesogen. Daneben wurde gestellt

1. ein offener Kolben mit frisch abgekochtem Fleisch,
2. ein ähnlicher Kolben mit gleichem Inhalt und mit einem wachsgetränkten Korke verschlossen, durch welchen eine 1 Fuss lange Glasröhre von 1 Linie Durchmesser ging, um den Zutritt der Luft zu verzögern,
3. ein Kolben mit Fleischflüssigkeit, der noch heiss mit einem losen Baumwollenpfropf versehen, über den ein grösserer Baumwollenwulst gestülpt und an den Kolbenhals mit Seidenschnur befestigt war.

Das Fleisch im Kolben 1 ging in der zweiten Woche in Fäulniss über, die Flüssigkeit in 2 enthielt nach 9 Tagen kräftige Schimmelbildungen und roch nach 19 Tagen ge-

öffnet nicht faulig, sondern mülstrig. Die beiden Kolben 3 und der mit dem Aspirator verbundene waren am 14. Mai frei von Schimmel und von Fäulniss, das Fleisch sah nur an einzelnen Stellen etwas weisslich aus.

Am 14. Mai wurde frisch gekochte süsse Malzwürze, mit etwas Hopfen versetzt, die nur schwach sauer reagirte, in der zuerst angeführten Weise mit Luft behandelt, indem in den letzten 8 Tagen täglich 1 Cub.-F. Luft in schnellem Strom durchgesogen wurde. Am 6. Juni war die Würze klar, süss und unverändert wie im Beginn, während in einem gleichzeitig angestellten offenen Kolben mit gleicher Würze schon nach 8 Tagen Schimmelbildung eintrat.

Eine Probe neuer frischer Würze wurde in dem Apparat mit Luft behandelt, die nicht vorher durch Baumwolle strich und daneben ein offener Kolben mit derselben Würze gestellt. In letzterem trat in der ersten Woche, in ersterem nach 12 Tagen Schimmelbildung und Trübung ein.

Frisch abgekochte Milch gab sowohl im Apparat als im offenen Kolben ein gleich negatives Resultat. Sie coagulirte gleich schnell in beiden und der Käsestoff ging in faulige Gährung über. Nur die Schimmelbildung an der Oberfläche der Milch blieb in dem Kolben, welcher filtrirte Luft bekam, aus. Die Versuche waren im Juni und Juli angestellt.

Als Fleisch ohne Wasser bis zur Temperatur des siedenden Wassers in einem Wasserbade erhitzt und nachher mit filtrirter Luft behandelt wurde, ging es eben so schnell in Fäulniss über als Fleisch im offenen Kolben oder in einem Kolben, wie oben unter 3. vorgerichtet.

Am 18. Juli wurde wieder Fleisch mit Wasser in dem Filtrirapparat behandelt. Am 23. Juli war die Flüssigkeit mit einer Fetthaut bedeckt, in der dritten Woche wurde sie röthlich und am 15. Aug. beim Oeffnen des Kolbens zeigte sich Geruch nach stinkendem Fett, beim Erwärmen zugleich Geruch nach frischer Fleischbrühe. Wahrscheinlich war in diesem Versuch nicht lange genug gekocht und noch nicht alles Eiweiss coagulirt.

Aus ihren Versuchen schliessen die Vff., dass es wohl wenigstens zweierlei freiwillige Zersetzungen organischer

Substanzen gebe, die nicht auf dieselbe Ursache zurückzuführen seien. Die Gährung, die Säuerung des Milchezuckers, die Fäulniss des Fleisches ohne Wasser, die Fäulung des Käsestoffs scheinen nur des Sauerstoffs der Luft zu bedürfen, während Fäulniss von Fleisch unter Wasser, Gährung der Malzwürze auch jene unbekanntem Beimischungen der Luft bedürfen.

Die Vf. beabsichtigen ferner zu untersuchen, ob Kohle, Schwefelblei, Bimstein, Glaspulver, Gyps und andere Substanzen sich ähnlich wie Baumwolle verhalten oder ob sie vielleicht die eine Art Gährung aufhalten, während sie die andere Art nicht zu hindern vermögen.

LXXIV.

Ueber Anwendung des Wasserstoffs bei Bestimmung der Dampfdichten und die Säuerung der Alkohole durch Sauerstoff oder Luft.

Von

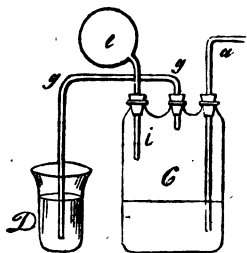
Robert Railton.

(*Quarterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VI, p. 205.*)

Als der Vf. die Dampfdichte des von Bouis im Ricinusöl entdeckten Alkohols nach den gewöhnlichen Methoden ermittelte, fand er, dass die gefundenen Zahlen-Resultate die berechneten weit überschritten und der nachher condensirte Dampf sauer reagirte, während die angewendete Flüssigkeit völlig neutral war. Augenscheinlich also hatte sich der Alkohol bei höherer Temperatur mit Sauerstoff verbunden und nach der Dampfdichte 4,535 zu schliessen, hatte sich der Oenanthylalkohol völlig in die Oenanthylsäure verwandelt, deren Dampfdichte 4,531 ist. Darum entschloss sich der Verf. die Kugel, in welcher die Be-

stimmung der Dampfdichte vorgenommen werden sollte, mit Wasserstoff zu füllen und dies führte zu befriedigenden Resultaten.

Die Methode wurde nun so angewendet: man wog die mit trockner Luft angefüllte Kugel und brachte die nöthige Menge Alkohol hinein und verdrängte dann in neben-



stehenden Apparat die Luft mittelst Diffusion durch Wasserstoffgas, welches aus einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche durch das Rohr *a* in die ebenfalls Säure haltende Flasche *C* eintritt. Die Kugel *e* ist mit ihrem Rohr *i* in den einen Tubulus von *C* luftdicht eingesteckt, und in den mittleren Tubulus von *C* ist ein gebogenes

Rohr *g* eingepasst, welches sehr enge ist und in *D* unter Schwefelsäure taucht, damit Wasserstoffgas und die Luft unter Druck entweicht und keine feuchte Luft etwa nach *C* zurücktreten kann. Die Wasserstoffentwicklung wird 2—3 Stunden fortgesetzt, während welcher Zeit die Luft allmählich aus der Kugel ausgetrieben wird, und dann weiter wie gewöhnlich bei Bestimmung der Dampfdichte verfahren.

Folgendes sind Resultate der Versuche, wenn die Kugel 1. Luft, 2. wenn sie Wasserstoff enthielt.

1. Capacität der Kugel bei 60° F.	27,7 Cub.-Z.
Gewicht der Kugel, gefüllt bei 58° F. und 30,12 Zoll Barom.	866,58 Grs.
Gewicht der Kugel, gefüllt mit Dampf bei 30,12 Zoll Barom. und 531° F.	878,17 „
Rückständige Luft bei 57° F. u. 29,73 Z. Bar.	0,55 C.-Z.
27,7 Cub.-Z. Luft von 58° F. bei 30,12 Z. Barom. sind = 27,92 Cub.-Z. bei 60° F. und 30 Zoll Barom. und wägen 8,66 Grs., also Gewicht der leeren Kugel = 857,92 Grs.	
Capacität der Kugel bei 531° F.	27,87 Cub.-Z.
Volumen d. rückständigen Luft bei 531° F.	1,06 „
Volum des Dampfes bei 531° F. u. 30,12 Z. B.	26,81 „
„ „ „ „ 60° F. u. 30 Z. B.	14,59 „

Gewicht der rückständigen Luft	0,17 Grs.
„ „ leeren Kugel	857,92 „
	<u>858,09 Grs.</u>
„ „ Kugel und des Dampfes	878,17 „
„ von 14,59 Cub.-Z. Dampf bei 60° F.	20,08
„ „ 100 Cub.-Z. Dampf	137,63
	<u>4,535</u>
Folglich erhaltene Dichte	4,531
Für $C_{14}H_{14}O_4$ berechnete Dichte	4,018
Für $C_{14}H_{16}O_2$ „ „	
2. Capacität der Kugel bei 60° F.	24,50 Cub.-Z.
Gewicht der Kugel mit trockner Luft	
von 56° F. und 29,65 Zoll Barom.	1577,077 Grs.
Gewicht der Kugel mit Dampf von	
552° F. und 29,65 Zoll Barom.	1584,876 „
Rückständiger Wasserstoff bei 60° F.	0,20 Cub.Z.
24,50 Cub.-Z. Luft von 56° F. und 29,65 Zoll Barom.	
sind = 24,4 Cub.-Z. bei 60° F. und 30 Zoll Barom. und	
wägen 7,566 Grs., also Gewicht der leeren Kugel =	
1569,511 Grs.	
Capacität der Kugel bei 552° F.	24,67 Cub.-Z.
Rückständiger Wasserstoff bei 552° F.	0,39 „
Volum des Dampfes bei 552° F. und	
29,65 Zoll Barom.	24,28 „
Volum d. Dampfes bei 60° F. u. 30 Z. Barm.	12,323 „
Gewicht des rückständigen Wasserstoffs	0,008 Grs.
„ der leeren Kugel	1569,511 „
	<u>1569,519 Grs.</u>
„ der Kugel und des Dampfes	1584,876 „
„ von 12,323 Cub.-Zoll Dampf	
bei 60° F.	15,357 „
Gewicht von 100 Cub.-Z. Dampf bei 60° F.	124,62
Folglich erhaltene Dichte	4,019
Für $C_{14}H_{16}O_2$ berechnete Dichte	4,018

Der zuletzt erhaltene verdichtete Dampf war völlig neutral.

Die vorher angeführten Thatsachen veranlassten den Vf. zu versuchen, den Alkohol $C_{14}H_{16}O_2$ durch einen Strom von trockenem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in die Säure $C_{14}H_{14}O_4$ überzuführen. Zu diesem Behuf wurde in

einem Kolben der Alkohol im Kochen erhalten und die Dämpfe desselben verdichtet wieder in den Kolben zurückgeleitet, während ein Strom Sauerstoff durch den Alkohol geführt wurde.

Bei dieser Operation wurde eine ansehnliche Menge Oenanthylsäure erhalten und daraus Baryt- und Kalisalz dargestellt.

Auch Fuselöl, auf ähnliche Weise behandelt, lieferte die entsprechende Säure und wahrscheinlich werden auch die andern Alkohole sich eben so oxydiren.

LXXV.

Zur Kenntniss einiger flüchtigen Basen.

Von

A. v. Planta und Aug. Kekulé.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, p. 129.)

Im Anschluss an ihre frühern Untersuchungen (s. d. Journ. LX, 237) haben die Verf. jetzt das Verhalten des Coniins studirt und zwar speciell gegen Jodäthyl.

Das Coniin zur Untersuchung wurde fast alles von E. Merck bezogen und war aus Schierlingssamen dargestellt nach der Methode von Geiger und Hesse. Trotzdem zeigt das verschiedene Verhalten der verschiedenen käuflichen Produkte, dass dieselben Gemenge verschiedener Basen enthalten, von denen die eine die von Gerhardt angenommene Zusammensetzung $C_{16}H_{15}N$ besitzt. Diese nennen die Verf. Coniin.

Aethylconiin $C_{20}H_{19}N$. Die eine Sorte Coniin, in eine Röhre mit Jodäthyl eingeschmolzen, gab im Wasserbad eine zähflüssige Substanz, die auch im luftleeren Raume keine Spur von Krystallisation zeigte. Der Inhalt der Röhre, vom überschüssigem Jodäthyl abgegossen und längere Zeit gelinde erwärmt, war in Wasser mit schwach gelbrother

Farbe löslich, geruchlos und schwach sauer. Kali schied daraus ein röthlich-gelbes Oel von flüchtigem Geruch, dem Coniin ähnlich, aus, welches entwässert und in Wasserstoff destillirt fast farblos wird, das Licht stark bricht, leichter als Wasser und wenig darin löslich ist. Es ist eine Base, die aber keinen constanten Siedepunkt hat. Die nicht ganz wasserfreie Substanz lieferte nach Eliminirung des Wassergehalts aus den analytischen Resultaten in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

			Berechnet nach:	
C	78,49	78,38	C ₂₀	78,43
H	12,35	12,45	H ₁₉	12,40
N	9,16	9,17	N	9,17

Diese Basis ist also Aethylconiin, d. h. ein Coniin, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Aethyl ersetzt ist $C_{16}^{\overset{H_{14}}{C_4H_5}} N$.

Die Salze dieser Basis eignen sich wenig zur Analyse, theils krystallisiren sie nicht, wie das Jodid und Bromid, theils sind sie zerfliesslich, wie das Chlorid.

Das *Doppelsalz des Chlorids mit Platinchlorid* erhält man aus Aether-Alkohol beim Verdunsten als gelbes Krystallpulver, welches aus



besteht.

Aethylconiingoldchlorid scheidet sich als rothgelbes krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches aus heisser verdünnter Lösung in schön gelben Krystallen erhalten werden kann.

Aethylconiinquecksilberchlorid scheidet sich aus verdünnten Lösungen in rhombischen Tafeln aus.

Diäthylconiin, $C_{24}H_{24}NO = C_{16}^{\overset{H_{14}}{C_4H_5}} NO$, entsteht, wenn

Aethylconiin mit Jodäthyl im Wasserbade behandelt und die krystallinische Masse des dabei erhaltenen Jodids durch frisch gefälltes Silberoxyd zersetzt wird. Es ist geruchlos, scharf bitter und alkalisch.

Diäthylconiinjodid bildet weiche Krystalle, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether löslich sind. Sie sind schwer zu reinigen und deshalb nicht analysirt.

Diäthylconiinplatinchlorid erhält man beim vorsichtigen Abdampfen der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Basis als ein krystallinisches Salz $C_{24}H_{24}NCl + PtCl_2$.

Das *Goldchloriddoppelsalz* scheidet sich beim Erkalten als krystallinisch-erstarrende Tropfen ab.

Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* ist ein weisser flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen schmilzt und in mikroskopischen Krystallen aus der Lösung zu erhalten ist.

Aethylmethylconiin $C_{22}H_{22}NO = C_{18}C_4H_5^{H_{17}}NO$. Diese Basis ist aus den meisten Sorten Coniin zu erhalten, während das Aethylconiin allein nur aus einer Sorte erhalten wurde. Wenn nach der vollendeten Einwirkung des Jodäthyls auf Coniin das gewaschene Produkt mit Kali zersetzt wird, so schwimmt das Aethylconiin oben auf und die darunter befindliche Schicht erstarrt krystallinisch. Die Krystalle bestehen aus

Aethylmethylconiinjodid $C_{22}H_{22}NJ$. Sie werden mit Aether-Alkohol abgewaschen, bis alles Kali entfernt ist und stellen dann ein schneeweisses in Wasser und Alkohol leicht lösliches Krystallpulver dar, in Aether und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich; in Kalilauge beim Kochen löslich und unverändert beim Erkalten sich abscheidend.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

				Berechn.	Atome.
C	44,86	44,87		44,73	22
H	8,42	8,30		7,46	22
N				4,74	1
J		43,24	43,11	43,07	1

Aethylmethylconiin. Durch frisch gefälltes Silberoxyd wird die vorige Verbindung zerlegt und die daraus gebildete Basis löst sich in Wasser mit scharf bitterem Geschmack, reagirt stark alkalisch und wirkt ätzend auf die Epidermis. Sie ist farb- und geruchlos, kann unzersetzt eingedampft und gekocht werden, zieht aber dabei Koh-

lensäure an und die krystallinische Masse deliquesceirt. Die Salze der Base sind meist krystallisirbar, in Wasser löslich und zerfliesslich.

Das *Platindoppelsalz* scheidet sich in gelben krystallinischen Octaëdern aus, $C_{22}H_{22}NCl + PtCl_2$, die selbst in Wasser wenig löslich sind.

Das *Goldchloriddoppelsalz* bildet einen schwefelgelben krystallinisch werdenden Niederschlag $C_{22}H_{22}NCl + AuCl_3$, der beim Erhitzen schmilzt.

Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* ist ein krystallinisches Pulver $C_{22}H_{22}NCl + 6HgCl$, welches in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich löslich ist. Es schmilzt, mit Wasser erhitzt, und giebt ein anderes Doppelsalz $C_{22}H_{22}NCl + 5HgCl$.

Bei erneuter Behandlung mit Jodäthyl wird vom Aethylmethylconiin kein weiteres Aequivalent Aethyl aufgenommen und es gehört dasselbe also zu der Classe Basen wie Teträthylammonium. Wie letzteres verhält es sich auch bei der trocknen Destillation: es bilden sich nämlich Wasser, eine neue ölartige Base, die anfangs farblos, zuletzt gelblich wird, und ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas, Aethylen.

Die ölartige Basis ist *Methylconiin*, $C_{18}H_{17}N$, leichter als Wasser, wenig darin löslich und stark alkalisch reagirend. Die Verf. bemerken ausdrücklich, dass der Name Methylconiin nichts anderes bezeichnen soll, als eine Verbindung, die C_2H_2 mehr als das Coniin $C_{16}H_{15}N$ enthält. Die Analyse der Basis, wovon nur eine geringe Menge zu Gebot stand, gab ein Verhältniss von N : C in drei Versuchen von 1 : 17,97; 1 : 17,96 und 1 : 18,33.

Da niemals das Aethylconiin und Diäthylconiin durch Behandlung mit Jodäthyl in Methylconiin oder Aethylmethylconiin übergeht, während letzteres bei der trocknen Destillation Methylconiin liefert, so schliessen die Verf., dass das rohe Coniin selbst ein Gemenge zweier Basen sein müsse, die sich von einander in der Zusammensetzung um C_2H_2 unterscheiden. Es entstand nur die Frage, ob die im käuflichen Coniin vorhandene Base, welche das Aethylmethylconiin bilde, $C_{14}H_{13}N$ oder $C_{18}H_{17}N$ sei. Im

erstern Falle entsteht Aethylmethylconiin durch Aufnahme von 2 At. C_4H_5 , im letztern Falle durch Aufnahme von 1 At. C_4H_5 . Die Analyse musste darüber entscheiden, abgesehen davon, dass die eine Coniinsorte durch Behandlung mit Jodäthyl sogleich das krystallisirte Jodid des Aethylmethylconiins mit Leichtigkeit lieferte und daher die Anwesenheit letzterer Basis, $C_{18}H_{17}N$, wahrscheinlich war. Die Analyse des rohen Coniins lieferte bei der einen Sorte ein Verhältniss des

N : C
 1 : 17,65
 1 : 17,33
 1 : 17,75

bei der andern Sorte

N : C
 1 : 17,5
 1 : 17,64
 1 : 17,09

Daraus folgte, dass das Aethylmethylconiin aus einer Verbindung sich bilden müsse, die mehr als 16 At. C enthält, sonst hätte die Analyse des rohen Coniins ein Verhältniss von C : N kleiner als 16 : 1 geben müssen.

Man hat also zunächst das rohe Coniin als ein Gemenge zweier Basen, des Coniins $C_{16}H_{15}N$ und des Methylconiins $C_{18}H_{17}N$ zu betrachten. Dies wird auch durch die Untersuchung der Platindoppelsalze bestätigt, die aus der salzsauren Lösung des rohen Coniins erhalten wurden; diese lieferten für die in ihnen enthaltene Basis die Zusammensetzung $C_{16,8}H_{15,8}N$. Dies ist = $3.C_{16}H_{15}N + 2.C_{18}H_{17}N$.

Indessen war auch das oben beschriebene Aethylconiin noch mit einer an Kohlenstoff ärmeren Verbindung, wiewohl in geringen Mengen, vermischt, welche sich im reinen Zustande nicht abscheiden liess, obgleich das Aethylconiin von ihr sich völlig befreien liess und auch im reinen Zustande analysirt wurde. Die Verf. sind geneigt, in einigen Coniinsorten die Anwesenheit dreier Basen $C_{14}H_{13}N$, $C_{16}H_{15}N$ und $C_{18}H_{17}N$ anzunehmen.

Die früher von Ortigosa (s. dies. Journ. XXVII, 45) und Blyth (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXX, 73) mitgetheilten Analysen des Coniins machen es wahrscheinlich, dass Letzterer ein Coniin untersuchte, welches nahezu aus gleichen Aequivalenten der Basen $C_{16}H_{15}N$ und $C_{18}H_{17}N$ bestand, während Ersterer ein fast reines Coniin $C_{16}H_{15}N$ vor sich hatte.

Beim Erwärmen der Platin- oder Quecksilbersalze bemerkten die Verf. stets den Geruch nach Buttersäure und es wäre daher wohl möglich, dass, wie R. Wagner (s. d. Journ. LI, 238) vermuthet, das Coniin eine Atomgruppe mit C_8 (ob C_8H_7 oder C_8H_8 ?) enthalte.

LXXVI.

Ueber Xanthoxylin, eine neue krystallinische Substanz aus dem japanischen Pfeffer (*Xanthoxylum piperitum*).

Von

J. Stenhouse.

(Phil. Mag. Jan. 1854. Vol. VII, No. 42, p. 28.)

Vor einigen Monaten erhielt ich von meinem Freund Daniel Hanbury, Jun. Esq., eine kleine Quantität einer sehr eigenthümlichen Frucht aus Japan, bekannt im Handel als japanischer Pfeffer. Gleichzeitig wurde mir auch nachstehende botanische Notiz über den Baum, der ihn liefert, mitgetheilt:

„Japan. Pfeffer ist das Produkt von *Xanthoxylum piperitum*, De Cand. (*Fagara piperita* Linn.), eines japanischen Baumes aus der natürlichen Familie der *Rutaceen*, beschrieben in Kämpfer's *Amoenitat.* p. 892—95. Er besteht aus runden sitzenden Kapseln von Art der Pfefferkörner, die normal vier an der Zahl gewesen zu sein scheinen, am

Ende eines Pedunculus befestigt; aber nur eine oder zwei sind gewöhnlich vollständig entwickelt. Die äusserlich rothbraunen Kapseln sind mit zahllosen hervorstehenden Höckern besetzt, die eine scharfe Flüssigkeit einschliessen, welcher der Pfeffer seinen stechenden Geschmack verdankt. Die Saamen sind schwarz, glänzend und frei von Schärfe; wegen Aufspringens der Kapseln fehlten sie in dem untersuchten Exemplar. Der Geschmack des japanischen Pfeffers ist gewürzhalt und angenehm mit einer Schärfe, nicht unähnlich der von *Radix pyrethri*. Sein Geruch ist beim Zerstoßen merkwürdig duftend. Man wendet ihn in Japan und China als Gewürz an.“

Wird der gepulverte Pfeffer so lange mit Weingeist digerirt, bis letzterer geschmacklos bleibt und nachher die grösste Menge des Weingeists abdestillirt, so scheiden sich aus dem Rest schwarz gefärbte Krystalle von beträchtlicher Grösse aus, die am zweckmässigsten durch kaltes Ammoniak von der färbenden Materie befreit werden. Man erhält sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aetherweingeist leicht von 1 Zoll Länge und vollkommen farblos. Die Krystalle gehören nach einer Messung des Prof. W. H. Miller zum schiefen rhombischen System.

Das Xanthoxylin ist ganz unlöslich in kaltem und heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Die Lösungen reagiren neutral und scheinen weder basische noch saure Eigenschaften zu besitzen. Die Krystalle schmelzen bei 80° C., ihr Geschmack ist gewürzhalt und harzig, wie die des Elemi oder Weihrauch. Der Gehalt an Xanthoxylin im japanischen Pfeffer ist sehr beträchtlich.

Bei 100° getrocknet bestand es in 100 Th. aus:

C	61,09	61,09
H	6,45	6,8

Später fand ich, dass das Xanthoxylin auch eine geringe Quantität Stickstoff enthält, die ich jedoch aus Mangel an Material nicht bestimmen konnte. Indessen hoffe ich beträchtliche Mengen des Pfeffers bald zu erhalten und werde dann die Analysen vervollständigen.

Obwohl das Xanthoxylin Stickstoff enthält, besitzt es doch keine basischen Eigenschaften, sondern ähnelt im Allgemeinen den sogenannten Stearoptemen.

LXXVII.

Ueber die Darstellung der wasserfreien organischen Säuren.

Von

Dr. G. Wunder,

Assistenten am I. Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Bekanntlich erhält man nach Gerhardt's Entdeckung die wasserfreien einbasischen Säuren, indem man die entsprechenden Natronsalze mit Phosphoroxychlorür behandelt. Die Darstellung des Phosphoroxychlorürs ist zwar durch die später von Gerhardt angegebene Methode, nach welcher man dasselbe durch Destillation des Phosphorchlorids mit vollkommen getrockneter Oxalsäure erhält, wesentlich erleichtert, allein sie gehört doch immer zu den sehr misslichen Operationen, da der Oxalsäure das Kristallwasser schwer vollkommen entzogen werden kann, und man bei der Destillation derselben mit Phosphorchlorid immer einer grossen Menge von Dämpfen ausgesetzt ist, welche die Augen und die Respirationswerkzeuge sehr heftig afficiren. Ich habe daher versucht, auf andere Weise als mit Hülfe des Phosphoroxychlorürs die einbasischen Säuren wasserfrei zu erhalten, und gefunden, dass die Darstellung auch durch unmittelbare Einwirkung des Phosphorchlorids PCl_3 auf die entsprechenden Natronsalze gelingt. Zunächst habe ich auf diese Weise wasserfreie Benzoësäure bereitet.

Phosphorchlorid wurde mit gut getrocknetem benzoësauren Natron im Verhältniss von 1 Aeq. zu 6 Aeq. in einem Kolben zusammengeschüttelt; das Gemisch erhitzte sich sehr stark und schmolz, ohne dass äussere Wärme

angewendet wurde, zu einer syrupsdicken Flüssigkeit. Dieselbe wurde im Sandbade noch einige Zeit bis ungefähr 130° erhitzt; die beim Erkalten erstarrte Masse wurde mit kaltem Wasser behandelt, der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst; die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle besaßen alle von Gerhardt angegebene Eigenschaften der wasserfreien Benzoësäure. Die alkoholische Lösung derselben reagierte vollkommen neutral. Beim Erhitzen mit Wasser schmolzen sie unter demselben und machten es nach längerem Kochen sauer.

Der vollständigen Sicherheit wegen wurde noch eine Elementaranalyse ausgeführt.

0,4237 Grm. trockner Substanz gaben 1,1552 Kohlen-säure und 0,1785 Wasser.

Dem entsprechen:

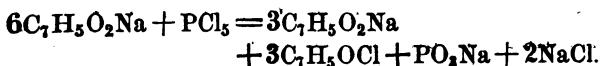
	Berechnet.	
C	74,35	74,34
H	4,68	4,42
O	20,97	21,24
	100,00	100,00

nach der Formel: $C_{14}H_{10}O_2$.

Der Vorgang bei dieser Bildungsweise ist offenbar ganz analog demjenigen, welcher bei Bereitung mittelst Phosphoroxychlorür stattfindet; es sind zwei Phasen der Reaction zu unterscheiden; in der ersten wird die Hälfte des benzoësauren Natrons in Benzoylchlorür verwandelt, welches in der zweiten Phase auf den noch unzersetzten Theil des benzoësauren Natrons reagiert.

Der Vorgang scheint durch folgende Gleichungen ausgedrückt zu sein.

Erste Phase:



Zweite Phase:



LXXVIII.

Ueber active Modificationen des Sauerstoffs
und des Wasserstoffs.

Von

G. Osann.

In einem früheren Aufsatz (dies. Journ. LVIII, 385) habe ich gezeigt, dass Wasserstoffgas, welches bei einer galvanischen Zersetzung des Wassers in den Poren von fein zertheiltem Platin oder Kohle aufgenommen worden ist, die Eigenschaft besitzt, Silber aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu fällen. Da der Wasserstoff als Gas diese Eigenschaft nicht besitzt, so tritt er thatsächlich in einen andern Zustand über. Man könnte diese beiden Zustände wohl am besten dadurch bezeichnen, dass man den gewöhnlichen den passiven, den in Rede stehenden den activen nennt. Es war mir nun darum zu thun, den Sauerstoff in einen gleichen Zustand zu versetzen.

Es wurden aus Bunsen'schen Kohlenelementen zwei längliche viereckige Stücke geschnitten, $3\frac{1}{2}$ " lang und $\frac{1}{2}$ " breit. Die nächste Aufgabe war jetzt, sie von dem darin enthaltenen Eisen und Schwefel zu befreien. Sie wurden daher zuerst mit Salpeter-Salzsäure gekocht, hierauf ausgewaschen und getrocknet. Nach diesem wurden sie in Glasröhren gebracht und darin mittelst einer Lampe von doppeltem Zug erhitzt. Es hatte dies den Zweck, den darin enthaltenen Schwefel zu verflüchtigen. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis die Säure kein Eisen mehr auszog, und beim Erhitzen kein Schwefel sich mehr verflüchtigte. Sie wurden nun durch Auswaschen von aller Säure befreit und mittelst Ofenwärme getrocknet. Nachdem sie trocken waren, wurden an ihren schmälern Endflächen zwei Löcher eingebohrt, welche dazu dienen sollten, die Leitungsdrähte des Elektrometers aufzunehmen. Ich bediene mich als solchen einer kleinen Grove'schen Säule, wie ich sie in meinen Erfahrungen im Gebiete des Gal-

vanismus, Erlangen 1853 bei Enke, S. 48, beschrieben habe. Als elektrolytische Flüssigkeit wurde eine Mischung von 200 R.-Th. Wasser und 5 R.-Th. Schwefelsäure angewendet. Nachdem die Kohlenstücke in die Flüssigkeit gebracht worden waren, wurde die Säule durch sie geschlossen. Man beobachtet bei der Schliessung der Säule die bemerkenswerthe Erscheinung, dass der Sauerstoff am positiven Pol sich eher entwickelt, als der Wasserstoff am negativen. Bei der ersten Auffassung dieser Erscheinung scheint es, es müsse gerade das umgekehrte Verhalten eintreten; denn da die Kohle ein beträchtliches Absorptionsvermögen für den Sauerstoff hat, aber nur ein ganz geringes für den Wasserstoff und zu jeder Wirkung eine gewisse Zeit erforderlich ist, so sollte angenommen werden können, dass die Absorption des Wasserstoffs längst beendet sei, während die des Sauerstoffs noch in Gang sich befände. Bei näherer Betrachtung stellte sich jedoch heraus, dass hier noch ein anderes Vermögen in Betracht gezogen werden müsse. Dies ist das Diffusionsvermögen der beiden Gase. Bekanntlich hat das Wasserstoffgas ein ohngefähr 3 Mal so grosses Diffusionsvermögen, als das Sauerstoffgas. Es wird daher das Wasserstoffgas in viel feinere Poren eindringen können, als das Sauerstoffgas. Und da hierzu ebenfalls Zeit erforderlich ist, so begreift man, wie das Eindringen des Wasserstoffgases in die Poren der Kohle noch nicht beendet ist, während das des Sauerstoffgases bereits seine Grenze erreicht hat. Es wurde nun folgender Versuch angestellt.

Die oben erwähnte Säule war mit folgenden Flüssigkeiten angefüllt. Die äussere in den Zinkzellen befindliche Flüssigkeit war eine Mischung von 200 R.-Th. Wasser und 5 R.-Th. Schwefelsäure und 4 R.-Th. Salpetersäure, die innere in den Gypscylindern befindliche war käufliche Salpetersäure. Als die Säule durch die Kohlenstücke, in oben erwähnter Flüssigkeit enthalten, geschlossen wurde, entwickelte sich sogleich Sauerstoffgas, hingegen dauerte es $2\frac{1}{2}$ Minute, bis an der negativen Kohle Wasserstoffgas auftrat. Nach Verlauf von 5 Minuten wurden beide Kohlenstücke herausgenommen. Die hydrogenirte Kohle wurde

in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gebracht, die oxygenirte in eine Lösung von Stärkekleister, versetzt mit Jodkalium. Zu dieser Mischung nehme ich 32 Gran Stärke, befeuchte sie mit 32 Gran Wasser und reibe sie damit zusammen. Hierauf werden 2 Unzen Wasser, dem 1 Gran Jodkalium zugesetzt ist, zum Kochen gebracht und diese zu Obigem gesetzt und das Ganze nochmals aufgekocht. Beim Erkalten geseht die Mischung. Hiervon wird in ein Gläschen gebracht und dem Volumen nach eine gleiche Menge Wasser zugegossen. Dies ist die Mischung, welche angewendet wurde. Ohngefähr nach Verlauf von einer Minute, nachdem die beiden Kohlenstücke in die Flüssigkeiten gebracht worden sind, beginnt die Reaction. An der hydrogenirten Kohle sieht man Silber sich niederschlagen und die Jodkaliumflüssigkeit wird violett, zuletzt ganz schwarz. Ich habe gefunden, dass eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd sich zu diesem Versuch besser eignet, als die von salpetersaurem. Die Menge des ausgeschiedenen Silbers betrug 0,1122 Grm., wobei das Silber nicht gerechnet ist, was sich in die Poren gezogen hatte. Da man diesen Versuch in einem Zeitraum von 8 Minuten beenden kann, so eignet er sich sehr gut, um in Vorlesungen die beiden veränderten Zustände des Sauerstoffs und Wasserstoffs zu zeigen.

Ich will diesen Aufsatz mit folgender Bemerkung schliessen. Man könnte vielleicht folgende Einwendung gegen die hier aufgestellte Ansicht machen, dass die beiden Körper hier in dem Zustand eigener Modificationen sich befänden. Man könnte sagen, die beiden Gase bilden mit den Kohlenstücken und den leitenden Flüssigkeiten galvanische Ketten, deren Wirkung bei dem einen Versuch eine Ausscheidung von Silber, bei dem anderen eine Zerlegung des Jodkaliums zur Folge hat. Um hierüber ins Reine zu kommen, wurde folgender Versuch angestellt. In eine am einen Ende geschlossene Glasröhre wurde ein Kohlenstück gethan und der freie Raum mit einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gefüllt. Hierauf wurde die Röhre mit ihrem offenen Ende unter derselben Flüssigkeit umgekehrt. Es wurde jetzt Wasserstoffgas ein-

geleitet und die Röhre halb damit gefüllt. Weder anfänglich noch nach Verlauf von mehreren Tagen konnte eine Ausscheidung von Silber an der Kohle wahrgenommen werden. Auf gleiche Weise wurde mit einer Auflösung von Jodkaliumstärke und Kohle verfahren. Nur dass in diese Glasröhre Sauerstoffgas eingeleitet wurde. Hier bildeten sich gleich anfänglich einige kleine Streifen an der Oberfläche der Kohle, die jedoch stets nach mehreren Tagen nicht zugenommen hatten. Wurde eine Glasröhre mit dieser Jodkaliumstärkelösung gefüllt und hierauf Sauerstoffgas eingeleitet, so fand weder anfänglich noch nach mehreren Tagen eine Färbung statt. Diese Versuche widerlegen meine oben aufgestellte Ansicht nicht, sondern sind nur günstig dafür; denn dass im zweiten Versuch sich blaue Streifen zeigten, lässt sich sehr wohl aus der grossen Absorptionfähigkeit der Kohle für das Sauerstoffgas erklären, in Folge welcher das in die Poren eingedrungene Sauerstoffgas die besagte Modification erlangen musste.

Würzburg, den 31. März 1854.

LXXIX.

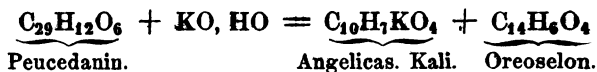
Notizen.

1) Ueber Peucedanin und Imperatorin, Moringerbsäure u. s. w.

(Aus einem Briefe des Prof. Dr. Wagner in Nürnberg
an Erdmann.)

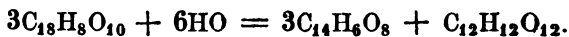
Aus meiner Untersuchung der chemischen Bestandtheile einiger Umbelliferen kann ich Ihnen bis jetzt folgende Thatsachen mittheilen. *Das Peucedanin ist identisch mit dem Imperatorin.* Hofrath Wackenroder hatte die Güte, mir eine Quantität Imperatorin, sowohl von ihm selbst, als auch von dem Entdecker Osann dargestellt, zukommen zu lassen. Das von mir angewendete Peucedanin rührte zum Theil von der in Ihrem Laboratorium von Dr. Bothe dargestellten Quantität her; den zweiten

Theil hatte ich jedoch mit aus verschiedenen Quellen bezogener Peucedanumwurzel selbst dargestellt. Die Identität des Peucedanins mit dem Imperatorin habe ich nachgewiesen durch völlige Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften, durch Uebereinstimmung der chemischen Zusammensetzung und durch Uebereinstimmung der Zersetzungsprodukte. Beim Verseifen mit weingeistiger Kalilösung geben nämlich beide Körper *angelicasures Kali* und *Oreosolon*.



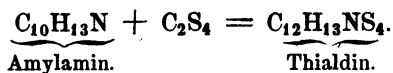
Die Angelicasäure scheint ein Bestandtheil vieler Umbelliferen zu sein; ich fand sie ausser bei der Verseifung des Peucedanins und Imperatorins (oder vortheilhafter der weingeistigen Extracte der Wurzeln), auch im Levisticum. Mir scheint es, als ob die von Winckler und Schnedermann bei der Spaltung des Athamantins erhaltene Valeriansäure nur flüssige, unreine Angelicasäure sei. In dem weingeistigen Extract der Imperatoria findet sich eine stickstoffhaltige Substanz, die beim Behandeln mit Kali eine flüchtige Base giebt, welche *Conin* zu sein scheint. In einigen Wochen hoffe ich Ihnen das Nähere mittheilen zu können.

Meine Moringersäure hat mir in den letzten Monaten viel zu schaffen gemacht. Herr Streckler giebt in seiner organischen Chemie (1853 p. 294) an, dass die Moringersäure sich in Morin und Zucker spalte nach folgender Gleichung:



Eine solche Spaltung zu effectuiren, ist mir nun trotz aller Mühe nicht gelungen. Allerdings konnte ich, nachdem ich die Substanz tagelang mit verdünnter Schwefelsäure gekocht hatte, kleine Mengen von Zucker nachweisen; aber welche stickstofffreie complicirt zusammengesetzte organische Substanz gäbe nicht endlich als Produkt Zucker, wenn man sie wochenlang mit Schwefelsäure quält? Herr Gerhardt lässt jetzt auf meine Bitte in seinem Laboratorium meine Versuche wiederholen.

Wie ich aus den letzten Nummern der *Compt. rend.* (20. Mai 1854 p. 556) erfuhr, ist es Dr. Gössmann in Göttingen gelungen, das Thialdin $C_{12}H_{13}NS_4$ in Leucin $C_{12}H_{13}NO_4$ überzuführen. Hierbei erinnere ich mich eines im Jahre 1851 in Ihrem Laboratorium angestellten Versuches, nach welchem Amylamin mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, einen krystallinischen Körper giebt. Die so geringen Mengen von Amylamin, das ich beim Behandeln von weissem Präcipitat mit Amylmercaptan erhalten habe, verhinderten mich, meine Versuche fortzusetzen. Es ist mir aber sehr wahrscheinlich, dass der fragliche Körper Thialdin war:



Ist dem so, so hat man die Mittel, bei Anwendung von Methylamin, Aethylamin u. s. w., die mit dem Thialdin homologen Verbindungen $C_4H_5NS_4$ und $C_6H_7NS_4$ darzustellen, und aus diesen Körpern durch Behandeln mit Silberoxyd Glycocoll $C_4H_5NO_4$ und Alanin $C_6H_7NO_4$ zu erhalten.

2) Indigpurpur

(Purpurschwefelsäure, Phönicinschwefelsäure) lässt sich nach Edward Haefely (*Chem. Gaz.* Febr. 1854. No. 272. p. 79.) sehr gut auf wollenen und Seidenzeugen befestigen und theilt diesen eine blaue Farbe mit, welche durch Waschen mit alkalischem Wasser eine purpurne Schattirung annimmt, welche denen mit Campecheholz oder Persio hervorgebrachten sehr ähnlich ist. Das Färben geschieht am besten in einem Bad, welches durch Salzsäure etwas angesäuert ist. Auf Baumwolle lässt sich die Farbe nicht befestigen.

Ob beim Kochen die Purpurschwefelsäure sich zersetzt in freie Schwefelsäure und Indigoblauf, konnte der Verf. nicht feststellen; er glaubt, die Farbe sei eine Modification des Indigoblaus oder der Purpurschwefelsäure selbst.

Der getrocknete Indigopurpur ist nicht, wie häufig angegeben wird, blau sondern intensivroth, giebt aber auf

Zeugen befestigt eine blaue Farbe, wenn nicht mit Seife oder alkalischem Wasser nachgewaschen wird. So verhält sich der reine Indigo nicht, dieser wird nie durch die letztgenannte Behandlung purpurschattirt.

Der Vf. bereitete seinen Indigpurpur so, dass er die schwefelsaure Indiglösung kurz nach ihrer Darstellung in eine grosse Menge Wasser goss und den rothen Niederschlag mit Wasser auswusch.

3) Legirung zu Walzen.

Eine Legirung die zu Walzen in Fabriken Anwendung findet besteht nach Fr. J. Reindel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 225.) aus

Sn	15,78
Cu	5,61
Zn	78,24
	99,63

4) Aldehyd unter den Destillationsprodukten des Zuckers.

Die frühere Muthmassung von der Anwesenheit des Aldehyds in den Destillationsprodukten des Zuckers (siehe d. Journ. Bd. LX, pag. 65.) hat C. Völckel durch neue Versuche (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 303.) ausser Zweifel gesetzt, indem er das bei der Destillation des ersten sauren Produkts bei 30° Uebergegangene mit etwas kohlensaurem Natron behandelte und über Chlorcalcium rectificirte. Das schwach gelbe Destillat, mit wasserfreiem Ammoniak gesättigt, setzt farblose Krystalle mit allen Eigenschaften des Aldehyd-Ammoniaks ab.

Sicher ist auch der Aldehyd in den Destillationsprodukten des Holzes vorhanden, und die Ursache, warum über Kalk destillirter Holzgeist sich wieder braun färbt, wenn Aetzkali darin gelöst wird.

Mit der Bildung des Aldehyds scheint dem Vf. die Entstehung der Ameisensäure bei der Destillation des Zuckers in nahem Zusammenhange zu stehen, denn 1 Aeq.

Aldehyd $C_4H_4O_2 + 1$ Aeq. Ameisensäure, $C_2H_2O_4$ sind = $C_6H_6O_6$.

Nachträglich hat der Vf. auch von den flüchtigen Oelen, denjenigen Antheil, der zwischen $80-100^\circ C.$ siedet, analysirt und fand in 100 Th.:

C 62,72
H 9,69
O 27,59

Die ganze Menge dieser ölartigen Flüssigkeit welche aus den Destillationsprodukten von 8 Pfund Zucker erhalten wurde, betrug nicht mehr als 2—3 Grm. Sie ist leichter als Wasser und in demselben beim Erwärmen ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich. Dieselbe Flüssigkeit findet sich auch in den Destillationsprodukten des Holzes und ist nebst den Furfurolen die Ursache der gelben Farbe des rohen Holzgeistes.

5) Ueber den *Mimetesit* (*Kampylit*) von *Caldbeck-Fell* in *Cumberland*.

Von C. Rammelsberg.

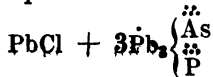
(Pogg. Ann. XCL. 1854. No. 2. p. 316.)

Eine Abänderung des *Mimetesits* in wachsgelben gekrümmten Prismen kommt mit *Psilomelan* in *Cumberland* vor. Das Mineral zeigt vor dem Löthrohr dasselbe Verhalten wie andere *Mimetesite*, aber zugleich ein wenig Chromreaction. Spec. Gew. = 7,218. In verdünnter Salpetersäure völlig aber schwer auflöslich.

Die Analyse ergab im Mittel aus 4 Versuchen:

Cl	2,41	Sauerstoff	
As	18,47	6,41	} 8,28
P	3,34	1,87	
Pb	76,47	4,94	} 5,08
Ca	0,50	0,14	
	101,09		

Diese Zahlen entsprechen der Formel



6) *Parophit*

hat T. J. Hunt (Sillim. Amer. Journ. Jan. 1854. Vol. XVII, No. 49. p. 127.) ein Gestein genannt, welches dem Dycyntribit von Shepard und dem Rensselärit von Emmons verwandt ist. Der Name 'spielt auf die Aehnlichkeit mit dem Serpentin an, obwohl sein Charakter nicht der eines Magnesiumminerals ist. Es findet sich unvollkommen schieferig sowohl wie massig und ist bisweilen ein völliger Schiefer; selten ist es traubig mit Anschein concentrischer Structur. Bruch körnig bis dicht. Spec. Gew. 2,7—2,784. Farbe blass-grünlich, gelblich-olivengrün, aschgrau, röthlich. Glanz wachsartig, halbdurchsichtig. Härte nicht über 2,5—3. Schneidet sich mit einem Messer wie massiver Talk. Zusammensetzung:

	a.	b.	c.	d.
Si	48,50	48,42	49,13	48,10
Al	27,50	27,60	27,80	28,70
Fe	5,67	4,50	5,90	4,80
Ca	1,30	2,80	3,80	2,10
Mg	2,24	1,80	1,40	1,41
K	5,30	5,02	—	4,49
Na	1,91	2,78	—	1,53
H	7,00	6,88	6,30	8,40
	99,42	99,80		99,53

a. schieferig, spec. Gew. = 2,705.

b. schieferig, spec. Gew. = 2,714.

c. traubig, spec. Gew. = 2,784.

d. Schiefer.

7) *Zusammensetzung der Quarzporphyre.*

Von Dr. von Tribolet.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 327.)

Mit Bezug auf Bunsen's Ansichten über die Zusammensetzung plutonischer Gesteine aus normaltrachytischen und normalpyroxenischen Gesteinen hat der Verf. eine Anzahl Porphyre untersucht und gefunden, dass sie, wenn sie

keine nochmalige Metamorphose erlitten, durchschnittlich normaltrachytisch sind.

Die Resultate der Analysen sind folgende auf wasserfreie Substanz berechnet:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Si	76,06	78,01	75,18	71,89	77,09	74,28	79,46
Fe	} 15,74	} 13,85	} 15,51	} 17,48	} 15,42	2,01	} 12,94
Al						15,12	
Ca	0,77	0,21	1,01	2,36	1,03	0,63	0,78
Mg	0,21	0,55	0,47	0,83	0,20	0,25	0,37
K	7,11	} 6,33	} 4,15	} 6,07	} 4,28	} 6,26	} 5,30
Na	1,11						
		1,04	3,56	1,39		1,33	1,15
						H	3,00

I. Macht einen grossen Theil des Thüringer Waldes aus, durchbricht den Gneis. Lavendelblau, sehr porös und zäh, mit eingewachsenen fleischrothen Feldspathkrystallen. Wird zu Mühlsteinen verarbeitet.

II. Durchbricht den Thonschiefer bei Bruchhausen in der Nähe von Brilon. Enthält eine Menge kleiner Quarz- und Feldspathkrystalle. Gleich einem feinkörnigen Granit. Im Bruch mehr eben, nicht sehr schwer zersprengbar.

III. Von Zinnwald in Böhmen, gewöhnlich als granitischer Porphy bezeichnet. Die Grundmasse ist durch ein dichtes Gemenge von Krystallen fleischrothen Feldspaths und rauchgrauen Quarzes ziemlich zurückgedrängt. Häufig eingesprengt eine chloritähnliche Substanz. Grundmasse braunroth. Gestein sehr hart und zähe, im Bruch ziemlich uneben.

IV. Von der Insel Arran im O. von Nordengland. Durchbricht einen rothen Sandstein von unbestimmtem Alter. Gelb mit vielen weissen Feldspathkrystallen und Quarz.

V. und VI. Aus dem Waldenburger Kohlendistricte in Schlesien, auf der halben Höhe des Sattelwaldes, am Contact des Prophyrs mit dem angrenzenden Conglomerat. V. ist unverändert, nur sparsame Feldspathkrystalle und fast keine Quarzaussonderungen enthaltend. Auch sonst keine Beimengungen. VI. augenscheinlich unverändert, von lichterer Farbe, geringerem Zusammenhang und erdig-

zerstetztem Aussehen. Es gleicht äusserlich dem durch Fumarolenwirkung zersetzten Trachyt von Langarfüll am grossen Geysir.

VII. In der Nähe von Dossenheim bei Heidelberg. In dem überwiegend vorhandenen Teig sind kleine Krystalle von Feldspath und Quarz eingebettet, begleitet von Carneol-, Chalcedon- und Quarz-Drusen. Gehört einem grossen Gebirgsstock von Gneis, Granit und Syenit an. Wechselt ausserordentlich nach den Localitäten: bei Ziegelhausen blutroth mit ausgezeichnet kugeligen Absonderungen, am Oelberg in Hornsteinporphyr übergehend, am Raubschlösschen herrschen Feldspathkrystalle vor, die theilweis zu Kaolin zersetzt sind. Auf dem Porphyrliegt bunter Sandstein, beide sind durch Tuff und schöne Conglomerate von einander getrennt.

8) Analyse des Zinnkieses.

Von J. W. Mallet.

(Sill. Amer. Journ. Vol. XVII. Jan. 1854. No. 49. p. 53.)

Der Verf. erhielt von einem Freunde aus England ein Mineral, welches im St. Michaels Berg (Cornwall) gefunden worden und sich als Zinnkies auswies, reiner als er sonst vorzukommen pflegt. Das Stück findet sich in Quarz, der augenscheinlich einer Ader im Granit entnommen ist. Das Gefüge scheint krystallinisch, wiewohl keine bestimmten Flächen beobachtet werden konnten. Farbe nicht stahlgrau, wie in dem Erz von Wheal Rock, sondern eisen-schwarz, auf der Oberfläche hie und da schwach blau und roth angelaufen. Strich schwarz. Glanz halbmatt. Bruch uneben. Härte = 4. Spec. Gew. = 4,522. Vor dem Löthrohr auf Kohle giebt das Mineral schweflige Säure, Zinnoxid und eine schwarze Kugel, die Kupfer und Zinn enthält.

Die Analyse, mittelst Chlor ausgeführt, gab folgende Resultate:

S	29,46	8,092
Sn	26,85	2,0
Cu	29,18	4,044
Fe	6,73	2,040
Zn	7,26	
Gangart	0,16	
	<u>99,64</u>	

Diese Zusammensetzung stimmt also mit Kudernatsch's Formel

$\text{Fe}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Sn} + \text{Cu}_2\text{Sn} \\ \text{Zn}_2 \end{array} \right.$. Der bedeutende Zink-

gehalt des Minerals, den auch Johnston in einem Mineral von derselben Localität fand (Rammelsb. Handwörterb. Suppl. I, p. 160), ist von Interesse, weil er Aufschluss über die Formeln giebt, denn man kann nicht wohl die Zusammensetzung des Zinnkieses durch $\text{Sn}_2\text{Fe} + \text{Cu}_2\text{Fe}$ ausdrücken, da Zink und Eisen in nahezu gleichen Atomgewichten auftreten, man also eine bisher nicht bekannte Schweflungsstufe des Zinks, ZnS_2 , annehmen müsste. Demnach bleibt Kudernatsch's Formel die einzig wahrscheinliche.

Bemerkenswerth erscheint dem Verf. die Relation des Zinnkieses zum Fahlerz (R_4Sb), letzteres enthält 1 At. der Sulphobasen, die freilich im Fahlerz Sb ist; beide kommen in demselben Krystallsystem vor, und ähneln sich sehr in Härte, spec. Gew. und allgemeinen physikalischen Eigenschaften.

9) Stickstoffbenzoyl aus Hippursäure.

Unterwirft man nach Dr. Limpricht und von Uslar (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 433.) Hippursäure der trocknen Destillation, so schmilzt sie bei 130° , giebt bei 210° ein wenig Sublimat von Benzoëssäure und geräth bei 240° ins Sieden. Dabei verflüchtigen sich schwach roth gefärbte Benzoëssäure, Spuren von Blausäure und ein flüssiger Körper, welcher mit Wasser destillirt überging und über Kalk rectificirt bei 192° kochte, ganz wie Bittermandelöl. roth und starkes Lichtbrechungsvermögen zeigte. Derselbe gab bei der Analyse in 100 Th.:

			Berechn. nach:
C	81,07	81,15	C ₁₄ 81,58
H	4,93	4,96	H ₅ 4,85
N	—	—	N 13,57
		12,42	

Derselbe ist also Stickstoffbenzoyl, welches Fehling durch Destillation des benzoësauren Ammoniak_s erhielt.

Wird bei der Destillation der Hippursäure 250° nicht überschritten, so bleibt ein schwarzer harzartiger Rückstand, der kalt spröde, in der Wärme weich ist, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung setzt sich beim Verdunsten eine braunrothe dicke Masse ab, und später gelb und roth gefärbte Benzoësäure.

Da das Stickstoffbenzoyl dem Bittermandelöl so ähnlich riecht, so wäre seine Darstellung aus der Hippursäure Behufs der Anwendung zu Parfümerieartikeln vielleicht nicht unvortheilhaft.

10) *Das Verhalten des Kreosots zu Kalk bei höherer Temperatur* ist von C. Völckel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 306.) untersucht worden.

Wird reines wasserfreies Kreosot mit frisch geglühtem Kalk vermischt, so findet keine Einwirkung statt. Beim Erwärmen destillirt nahe beim Kochpunkt des Kreosots unverändert ein grosser Theil des letztern über und später erhält man ein wenig ölartige gelbe Flüssigkeit, gegen Ende der Destillation brennbare Gase; in der Retorte bleibt ein schwarzer Rückstand. Das gelbe Destillat giebt bei Erwärmen im Wasserbade ein wenig farblose Flüssigkeit, die wie Aceton riecht; durch Kali von Kreosot befreit und mit Wasser destillirt giebt es eine schwach gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; von 0,976 spec. Gew. bei 20° C., welche bei 120° C. zu kochen beginnt. Zwischen 180° C. und 200° C. destillirt der Flüssigkeit grösster Anteil, schwach gelblich gefärbt, über. Jenseits 200° gehen nur noch wenige Tropfen

von fast gleichem spec. Gew. wie Wasser und dem Geruch des Kapnomor über.

Das zwischen 180—200° Ueberdestillirte wurde in zwei Hälften aufgefangen, zwischen 180—190° und 190—200°. Sie enthielten in 100 Th.:

	bei 180°—190°	bei 190°—200°.
C	77,72	79,16
H	8,49	8,60
O	13,79	12,24

Es sind dies augenscheinlich mehrere Zersetzungsprodukte des Kreosots, die viel Aehnlichkeit mit dem Reichenbach'schen Kapnomor haben; denn in concentrirter Essigsäure löst sich die Flüssigkeit leicht auf und in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe.

Dieselben Zersetzungsprodukte des Kreosots sind auch in den Destillationsprodukten des Holzes enthalten und zwar sowohl im leichten als auch im schweren Theeröl. Daher liefert das leichte Theeröl, wenn es nur mit Aetzkali gereinigt ist, bei der Analyse weniger Wasserstoff als einer Mischung von C_6H_5O mit C_6H_4 entsprechen würde.

Diese ölarartigen Flüssigkeiten lösen sich mit dem Kreosot in Kalilauge und werden zum Theil durch Wasserzusatz wieder abgeschieden, aber vollständig erst durch längeres Kochen. Deshalb enthält das käufliche Kreosot mehr oder weniger dieser Zersetzungsprodukte und sein spec. Gew. ist geringer als 1,076.

Ein solches unreines Kreosot hat nach des Verf. Ansicht v. Gorup-Besanez (S. d. Journ. LX, 79.) untersucht.

11) Das ätherische Oel von *Osmitopsis asteriscoides*

hat E. von Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 214.) untersucht.

Einige Unzen dieses Oels waren aus der Kapstadt an Hr. Th. Martius geschickt unter der Bezeichnung „ätherisches Oel von *Osmites Bellidiastrum*.“ Das beigefügte Exemplar der Pflanze, aus welcher das Oel genommen war, wies sich als *Osmitopsis asteriscoides* aus.

Das rohe Oel war dünnflüssig, gelblichgrün, von durchdringendem nicht angenehmen Geruch, an den des Kamphers und Cajeputöls zugleich erinnernd. Es schmeckte brennend, im Schlunde kratzend, war neutral und schied bei niedriger Temperatur kein Stearopten aus. Spec. Gew = 0,931 bei 13° R.

Wasser nahm den Geruch des Oels an und trübte sich. In Aether und Alkohol löste es sich in allen Verhältnissen, Schwefelsäure bräunte es, Salpetersäure zersetzte es in der Wärme und verdickte es, Kalium oxydirte sich darin langsam. Jod löste sich.

Mit ammoniakalischer Silberlösung reducirte sich erst nach längerem Kochen Silber. Mit zweifach schwefligsauren Salzen des Ammoniaks und Natrons konnten keine krystallisirten Verbindungen erhalten werden.

Das rohe Oel begann bei 130° C. zu sieden, im Beginn destillirte eine milchige Flüssigkeit über, das Thermometer stieg und erst bei 176° C. kochte die Flüssigkeit regelmässig, zwischen 178—188° C. ging $\frac{2}{3}$ des Oels über, bis 206° C. ein gelblich gefärbtes Oel und bei 208° sublimirte Kampher.

Das Destillat zwischen 178—188° war farblos, von 0,921 spec. Gew., hatte einen feineren Geruch als das rohe Oel und ging bei der Rectification grösstentheils bei 178° C. über. Der Siedpunkt stieg noch bis 182° und das zwischen 178—182° Uebergegangene, $\frac{2}{4}$ Stunden über Chlorcalcium getrocknet, war in 100 Th. folgendermaassen zusammengesetzt:

Berechnet nach			
C	77,36	77,92	C ₂₀
H	11,53	11,69	H ₁₈
O	11,11	10,39	O ₂

Dieses Oel ist also dem Borneokampfer, Cajeputöl u. s. w. isomer. Ein Kohlenwasserstoff daraus konnte vermittelst Destillation mit alkoholischer Kalilösung nicht dargestellt werden. In allen seinen Eigenschaften ähnelte es am meisten dem Cajeputöl.

Die Pflanze, aus der man es gewinnt, wächst auf dem Tafelberg (bei der Kapstadt) in grosser Menge, gehört zur

Familie der *Compositae* (*Senecionideae*) und wird wegen ihrer antispasmodischen, tonischen und auflösenden Eigenschaften als kräftiges Heilmittel angewendet.

12) Ueber das Wurmsamenöl

sind von Vöckel (Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII, 312.) Untersuchungen angestellt worden.

Das rohe Oel war aus der Fabrik von Engelmann und Böhringer in Stuttgart, dickflüssig und stark gefärbt. Bei der Rectification mit Wasser ging es gelb gefärbt über und liess sich auch durch Kali und erneute Destillation nicht farblos erhalten.

Das über Chlorcalcium entwässerte Oel fängt an bei 170° C. zu kochen und destillirt zur Hälfte bis 180° C. über. Dann steigt der Siedepunkt bis 220° C., indem das Oel sich immer mehr färbt und endlich bleibt ein dickflüssiges stark gefärbtes Oel in der Retorte zurück.

Durch wiederholte Destillation des zuerst Uebergegangenen kann man es dahin bringen, dass der grösste Theil zwischen 175—180° C. übergeht, welcher ein Paar Male über Aetzkali rectificirt farblos wird und constant bei 174—175° C. bei 0,712 M. Barometerstand siedet. Bei der Behandlung mit Aetzkali leidet dieser Theil des Oels keine Veränderung, nur der andere wird verharzt.

Die Analyse des bei 174—175° C. kochenden Oels ergab in 100 Th. folgende Zusammensetzung:

Berechnet					
nach Atomen.					
C	79,90	79,74	79,87	C	12 80,00
H	11,32	11,30	11,32	H	10 11,11
O	8,78	8,96	8,81	O	1 8,89

Das so gereinigte Oel färbt sich an der Luft nicht, riecht feiner als das Oel, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, brennt mit russender Flamme. Spec. Gew. 0,919 bei 20° C. Es löst sich unter starker Färbung und Erwärmung in Schwefelsäure, von Salpetersäure wird es in Oxalsäure und eine gelbe harzige Sub-

stanz zersetzt. Es verbindet sich mit Chlorwasserstoffgas zu sehr leicht zerfliesslichen Krystallen.

Das dickflüssige gelbe Oel, welches sich nicht leicht im reinen Zustande erhalten lässt, muss ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff sein, wie sich aus den frühern Analysen (S. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVIII, 110.), mit den oben angeführten verglichen, ergibt.

Aus einer Apotheke bekam der Verf. ein mit dem Geruch des Wurmsamenöls behaftetes Oel, welches bei 150° C. zu kochen begann und an der Luft bald ganz in Krystalle überging. Diese sind farblose Prismen, die bei 210—220° C. unverändert überdestilliren. Sie zeigten die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O$, also die des Menthenkampfers.

Wahrscheinlich war jenes Wurmsamenöl mit Pfeffermünzöl versetzt.

L i t e r a t u r .

Traité de chimie organique, par Charles Gerhardt. 5. Livraison. Paris chez Firmin Didot etc.

Theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Von Dr. Sheridan Muspratt. Ausgabe für Deutschland. Unter specieller Mitwirkung des Verf. etc. von F. Stohmann, Assistent am chem. Laborator. des Prof. Graham. Mit gegen 1000 Holzschnitten. Erste Lieferung. Braunschweig, C. A. Schwetschke und Sohn. 1854. 4. 64 S. (Ein Wörterbuch. Die erste Lieferung enthält d. Artikel: Acetylsäure.)

B e r i c h t i g u n g e n .

Bd. LX, p. 474, Z. 4 u. 5 v. u. statt: abnehmen lies: sich verhalten.

„ „ p. 476, Z. 9 v. o. statt: sichtlich lies: seitlich.

„ LXI, p. 150, Z. 18—19 ist statt: sehr schwach geglüht, zu setzen: stark erhitzt. (Es wurde nämlich das phosphorsaure Eisenoxyd nur einer starken Rösthitze ausgesetzt, bei der es nicht zum Glühen kam.)

„ „ p. 153, Vers. 5, ist nach: „kein Knoten,“ das Comma zu streichen.