

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

HERAUSGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

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

UND

**GUSTAV WERTHER,**

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

---

**JAHRGANG 1855.**

**ZWEITER BAND.**

---

**LEIPZIG 1855.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.**

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

HERAUSGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

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

UND

**GUSTAV WERTHER,**

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

FÜNF UND SECHZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

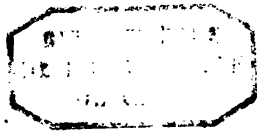
BERLÉ, DOLLFUS, FRANKLAND, HERMANN, v. KOBELL,  
C. G. LEHMANN, LÖWE, LÖWIG, MARX, NEUBAUER,  
PETZOLDT, PUGH, REINDEL, RITTHAUSEN,  
TH. SCHEERER, SCHEIBLER, SCHÖNBEIN,  
SCHWEIZER, SONNENSCHN. EIN.

Mit 2 Steindrucktafeln.

---

**LEIPZIG 1855.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.



# I n h a l t

des fünf und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

## Erstes und zweites Heft.

	Seite
I. Agrikulturchemische Untersuchungen. Von Dr. H. Ritt- hausen.	
I. Chemische Untersuchung der Runkelrübe . . . . .	1
II. Chemische Zusammensetzung des rothen und schwe- dischen Klees ( <i>Trif. pratense</i> und <i>Trif. hybridum</i> ) in verschiedenen Vegetations-Perioden . . . . .	8
III. Veränderungen des Heus von Rothklee durch Aus- waschen von Regen . . . . .	13
IV. Ueber den Einfluss der Düngung mit Asche und Gyps auf die chemische Zusammensetzung des Klees . . . . .	15
II. Ueber organische Metallverbindungen. Von Dr. E. Frank- land . . . . .	22
III. Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen. Von Dr. E. Frankland . . . . .	45
IV. Untersuchungen über Ilmenium, Niobium und Tantal. Von R. Hermann . . . . .	54
V. Verschiedene Mittheilungen. Von C. Marx.	
1. Eine alte chemische Gewichtsbestimmung . . . . .	91
2. Künstliche Zusammensetzung des Alkohols . . . . .	92
3. Erwärmungs-Fähigkeit der Gase . . . . .	—
VI. Ueber einige Berührungswirkungen. Von C. F. Schön- bein . . . . .	96
VII. Untersuchung, von wo die Pflanze ihren Stickstoff her- nimmt. Von Alexander Petzholdt . . . . .	101
VIII. Notizen.	
1. Einwirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien . . . . .	116
2. Analyse eines Mergels . . . . .	—
3. Analyse der Bierasche von Erlanger Lagerbier . . . . .	117
4. Analyse von Thonschiefern . . . . .	119
5. Drittel salpetersaures Bleioxyd . . . . .	121
6. Die Reduction des Schwefelbleis . . . . .	—
7. Zinnsaure Alkalien . . . . .	122
8. Darstellung des Lithiums . . . . .	123
9. Buttersaures und arsenigsaures Kupferoxyd . . . . .	125
10. Ferrum pulveratum . . . . .	126
11. Luftleerer Raum auf chemischem Wege . . . . .	—
12. Cyangehalt im kohlen-sauren Kali . . . . .	128

## Drittes und viertes Heft.

	Seite	
IX.	Ueber die chemischen Wirkungen der Elektrizität, der Wärme und des Lichtes. Von C. F. Schönbein . . . . .	129
X.	Ueber das Verhalten von schwächeren Säuren zum chromsauren Kali. Von E. Schweizer . . . . .	173
XI.	Schwefelsaure Doppelsalze der Magnesiagruppe und ihre Verbindung unter einander . . . . .	177
XII.	Zusammensetzung einiger Salze . . . . .	181
XIII.	Ueber voluminometrische Bestimmung des Eisens, Antimons und Kupfers . . . . .	184
XIV.	Mineralanalysen. Von Th. Kjerulf	
	1. Aus der vulkanischen Eifel . . . . .	187
	2. Analyse von Glimmerarten, Thon- und Glimmerschiefeln . . . . .	190
XV	Ueber die, bei der Eruption vom 25. November 1843 ausgeworfene, vulkanische Asche des Guntur auf Java. Von E. Schweizer . . . . .	194
XVI.	Chemische Untersuchung einiger Schalsteine des Herzogthums Nassau. Von Armand Dollfus und Dr. Carl Neubauer . . . . .	199
XVII.	Untersuchung von Mergeln . . . . .	228
XVIII.	Ermittelung des Stickstoffgehalts im Guano . . . . .	230
XIX.	Ueber das Papaverin. Von Thom. Anderson . . . . .	233
XX.	Ueber Nitranilin und Paranitranilin . . . . .	238
XXI.	Ueber die Anilidverbindungen der Weinsäure. Von A. E. Arppe . . . . .	241
XXII.	Notizen.	
	1. Darstellung des Aethylamins . . . . .	244
	2. Neue Bildung des Amarins und Lophins . . . . .	245
	3. Ueber substituirte Harnstoffe . . . . .	246
	4. Der grüne Stoff der Coccoidea viridis . . . . .	248
	5. Darstellung des schwefelbasischen Quecksilberchlorids auf trockenem Wege . . . . .	—
	6. Krystallisirtes Zinnsulfuret . . . . .	249
	7. Verzinnung auf galvanischem Wege . . . . .	250
	8. Legirung für Buchdruckerlettern . . . . .	—
	9. Efflorescirendes Chlorkalium . . . . .	251
	10. Neuer Gas-Schmelzofen . . . . .	252
	11. Die Einäscherung organischer Substanzen . . . . .	253
	12. Wasserhaltige kohlen saure Kalkerde . . . . .	—
	13. Analyse des Edingtonit . . . . .	254
	14. Ueber Gummi-Mezgnit . . . . .	255
	Literatur . . . . .	256

## Fünftes Heft.

XXIII.	Ueber eine neue Verbindung des Rhodans mit Aetherein. Von Fr. L. Sonnenschein . . . . .	257
XXIV.	Ueber die Einwirkung des Anilins auf Isatin, Bromisatin und Chlorisatin. Von A. Engelhardt . . . . .	260

	Seite
XXV. Ueber die Einwirkung des Bromanlins und Chloranilins auf Isatin. Von A. Engelhardt . . . . .	265
XXVI. Ueber einige neue Körper aus der Propylenylreihe. Von N. Zinin . . . . .	269
XXVII. Ueber die Reproduktion des Alkohols aus Doppelt-Kohlenwasserstoff. Von Berthelot . . . . .	274
XXVIII. Ueber die Produkte der trocknen Destillation thierischer Substanzen. Von Thom. Anderson . . . . .	280
XXIX. Untersuchung des vegetabilischen Talgs aus <i>Stilkingia sebifera</i> , einer chinesischen Pflanze. Von N. S. Mackelyne . . . . .	287
XXX. Ueber das Stärkemehl. Von A. Béchamp . . . . .	296
XXXI. Ueber die Verseifung der Oele unter dem Einflusse derselben in den Samen begleitenden Stoffe. Von J. Pelouze . . . . .	300
XXXII. Ueber die Veränderungen, welche die neutralen Fette in Berührung mit der atmosphärischen Luft erleiden. Von Berthelot . . . . .	309
XXXIII. - Notizen.	
1. Ueber das Vorkommen des Aldehyds im Weine, Essig, destillirten Essig und Branntwein, so wie über einige neue Reactionen des Aldehyds, welche dasselbe mit der Glucose gemein hat . . . . .	313
2. Gallussäure . . . . .	315
3. Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Strontianerde und der schwefelsauren Kalkerde vermittelt der kohlsauren Alkalien. Von H. Rose . . . . .	316
4. Ueber das Verhalten der verschiedenen Basen gegen Lösungen ammoniakalischer Salze und namentlich gegen die Lösung von Chlorammonium. Von H. Rose . . . . .	317
5. Ueber das Thiosinäthylammoniumjodid . . . . .	318
6. Ueber die Darstellung des Sauerstoffs im Grossen . . . . .	320

## Sechstes Heft.

XXXIV. Stauroskopische Beobachtungen. Von Prof. F. v. Kobell . . . . .	321
XXXV. Ueber die chemische Zusammensetzung der Hornblende des Norwegischen Zirkonsyenits. Von Th. Scheerer . . . . .	341
XXXVI. Ueber die Dichtigkeit einiger Substanzen (Quarz, Korund, Metalle etc.) nach dem Schmelzen und schnellen Erkalten. Von Ch. Sainte Claire-Deville . . . . .	345
XXXVII. Beitrag zur Kenntniss fluorescirender Körper . . . . .	349
XXXVIII. Ueber eine Verbindung von Schwefelwismuth mit Chlorwismuth . . . . .	351
XXXIX. Ueber Selenwismuth und dessen Verbindung mit Chlorwismuth . . . . .	353
XL. Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen. Von C. Löwig . . . . .	355
XLI. Hämatinsalpetersäure, identisch mit Pikraminsäure. Von E. Pugh, aus Philadelphia . . . . .	362

	Seite	
XLII.	Ueber die Verbindung der Hippursäure mit Zinkoxyd. Von Dr. Julius Löwe . . . . .	369
XLIII.	Ueber die Gewinnung und Reinigung der Hippursäure. Von Dr. Julius Löwe . . . . .	372
XLIV.	Notizen.	
	1. Detonirende Eigenschaft des schwammförmigen Siliciums. Von Chenot . . . . .	374
	2. Ueber borsaures Kali und Ammoniak . . . . .	375
	3. Untersuchungen oxalsaurer Salze . . . . .	377
	4. Vorkommen eines lithionhaltigen Feldspaths . . . . .	379
	5. Ueber das schwefelsaure Jodchinin . . . . .	380
	6. Ueber die chemische Zusammensetzung und optischen Eigenschaften der Glimmer von Dublin, Wicklow und der Carlow-Granite . . . . .	381
	7. Die Siedepunkte der Benzolreihe . . . . .	383

## Siebentes und achttes Heft.

XLV.	Untersuchungen über die Stibamyle und einige ihrer Verbindungen, nebst einer vergleichenden Zusammenstellung der wichtigeren Eigenschaften der organischen Metallradikale. Von Ferdinand Berlé . . . . .	285
XLVI.	Ueber die Wurzel der <i>Ononis spinosa</i> . Von Dr. Heinrich Hlasiwetz . . . . .	419
XLVII.	Ueber einige Doppelcyanüre. Von Franz Reindel . . . . .	450
XLVIII.	Ueber den Marienbader Mineralmoor. Von Prof. Dr. C. G. Lehmann zu Leipzig . . . . .	457
XLIX.	Ueber die Wirkung des Phosphorchlorürs auf die Monohydrate mehrer Säuren. Von Béchamp . . . . .	495
L.	Ueber den activen Sauerstoff. Von Aug Houzeau . . . . .	499
LI.	Notizen.	
	1. Ueber das Upasgift . . . . .	502
	2. Ueber den Wilsonit . . . . .	503
	3. Aschenbestandtheile von <i>Viscum album</i> . . . . .	504
	4. Elaychlorür . . . . .	—
	5. Zweifelhafte Aldehyde . . . . .	505
	6. Ueber die Einwirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien . . . . .	—
	7. Die Reinigung der Schwefelsäure von arseniger Säure . . . . .	506
	8. Der Metaldehyd der Valeriansäure . . . . .	—
	9. Ueber Wolfram und Molybdän . . . . .	507
	10. Analyse zweier Mergel . . . . .	508
	11. Analysen von Pflanzenaschen und des Bodens . . . . .	510
	12. Darstellung des Leucins aus dem Valeral . . . . .	512
	Bekanntmachung. Die Vertagung der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte betreffend . . . . .	—

# I. Agrikulturchemische Untersuchungen.

Von  
Dr. H. Ritthausen.

(Im Auszuge aus dem 3ten und 4ten Berichte der landwirthschaftl.  
Versuchsstation Möckern vom Verf. mitgetheilt.)

## I. Chemische Untersuchung der Runkelrübe.

### a) Einfluss des Blattens auf die Zusammensetzung der Runkelrübe.

Im mittleren Deutschland insbesondere pflegen die Landwirthe schon von Mitte August an die äusseren Blätter des Rübenkopfes abzunehmen, um sie als Futter zu verwenden. Schon mehrmals hat man beobachtet, dass dadurch die Entwicklung der Rübe gehemmt und in Folge dessen die Quantität der Ernte vermindert wird. Versuche, welche im Jahre 1853 in Möckern angestellt wurden, um über den nachtheiligen Einfluss des Blattens auf die Quantität und Qualität der Runkelrüben weitere und bestimmtere Aufklärung zu erhalten, ergaben, dass unter den vorhandenen Verhältnissen das Gesamtgewicht der gegen Ende October bewirkten Ernte in Folge des Blattens um  $\frac{1}{5}$  vermindert worden war. Zur chemischen Untersuchung wurden zwei nach Form und Wachstumsverhältnissen sehr verschiedene Rübensorten verwendet: eine fast kugelförmige, hellrothe, völlig in der Erde wachsende Rübe mit weissem Fleische und eine lange, walzenförmige, hellrothe, wenigstens zur Hälfte über der Erde wachsende Sorte, ebenfalls



mit weissem Fleische. Diese Rüben waren auf den betreffenden Versuchsflächen am 19. August und Mitte Septbr. geblattet worden. Ende October, bei der Ernte, wurden von den geblatteteten und nicht geblatteteten je 3 Stück von mittlerer Grösse zur Analyse ausgewählt.

*Gewicht der angewendeten Rüben.*

	Geblattet.		Ungeblattet.	
Runde Rübe.	1. 1758 Grm.		Runde Rübe.	1. 2290 Grm.
	2. 2213 "			2. 1648 "
	3. 1415 "			3. 1877 "
Lange Rübe.	1. 1748 "		Lange Rübe.	1. 1850 "
	2. 2074 "			2. 1505 "
	3. 1086 "			3. 1505 "

Zur Analyse wurden alle 3 Rüben der betreffenden Sorte in der Art verwendet, dass man sie von oben nach unten durchschnitt, eine ganze Scheibe aus der Mitte herausnahm und von dieser einen Längs- und Querstreifen zur Untersuchung bestimmte. Die Quantität des Zuckers ist durch Behandlung der getrockneten Rüben mit Alkohol von 0,86 spec. Gewicht ermittelt und die Menge der gleichzeitig ausgezogenen Mineralbestandtheile ebenfalls bestimmt und abgerechnet worden.

*Procentische Zusammensetzung der Rüben im frischen Zustande.*

	Runde geblattet. p. C.	Runde ungeblattet. p. C.	Lange geblattet. p. C.	Lange ungebl. p. C.
Trockensubstanz	10,506	10,185	10,446	12,518
Wasser	89,494	89,815	89,554	87,482
Holzfaser	0,869	0,843	0,936	1,004
Asche	1,010	1,050	0,943	1,125
Zucker	5,076	6,183	4,594	5,365
Pectin, Gummi etc.	2,604	1,090	3,201	4,024
Stickstoffhalt. Substanz	0,937	1,019	0,772	1,000
Wasser	89,494	89,815	89,554	87,482

Verhältniss zwischen der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nährsubstanz:

$$1 : 8,2 \quad 1 : 7,14 \quad 1 : 10,11 \quad 1 : 9,39$$

Verhältniss zwischen der Holzfaser und der Gesamtmenge der Nährstoffe:

$$1 : 9,84 \quad 1 : 9,94 \quad 1 : 10,35 \quad 1 : 9,15$$

*Procentische Zusammensetzung der Rüben im wasserfreien Zustande.*

	Rund geblatt.	Rund ungebl.	Lang gebl.	Lang ungebl.
	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
Holzfaser	8,27	8,28	9,16	8,02
Asche	9,61	10,38	9,03	8,98
Zucker	48,32	60,71	43,99	42,85
Pectin, Gummi	24,87	10,72	30,42	32,18
Proteinsubstanz	8,93	9,91	7,40	7,97

Aus diesen Analysen geht hervor, dass das wiederholte Abnehmen der Blätter nicht nur auf die Quantität der Rübenenernte von Einfluss ist, sondern auch auf deren Qualität.

a. Bei der runden, *völlig in der Erde wachsenden Rübe* ist:

1) die procentische Menge der stickstoffhaltigen Verbindungen in den frischen und wasserfreien Rüben in Folge des Blattens deutlich vermindert worden;

2) der Zuckergehalt ist in der frischen, wie in der wasserfreien Substanz der ungeblatteten Rüben grösser, als in den geblatteten;

3) auf den gesammten Nahrungswerth dieser Rübensorte scheint das Blatten insofern nicht nachtheilig eingewirkt zu haben, als die Menge der festen Bestandtheile in beiden, den geblatteten und nicht geblatteten Rüben, fast gleich ist.

b. Bei der langen, *grossentheils über dem Boden wachsenden Rübe* ist:

1) die Menge der stickstoffhaltigen Substanzen durch Ablatten vermindert worden, obwohl in geringerem Grade, als bei der anderen Varietät;

2) auf alle übrigen einzelnen Bestandtheile, selbst auf den Zucker, hat das Blatten keinen Einfluss ausgeübt;

3) die Gesammtmenge der festen Bestandtheile hat sich jedoch fast um  $\frac{1}{6}$  verringert, womit der Futterwerth um  $\frac{1}{6}$  erniedrigt worden ist.

Die genannten beiden Rübenvarietäten werden demnach nicht in völlig gleicher Weise durch das Blatten in ihrer Zusammensetzung verändert.

b) *Einfluss der Grösse der Runkelrüben auf deren Zusammensetzung.*

1. Runde, rothe, völlig in der Erde wachsende Rübe.

Von vier verschiedenen Grössen wurden je 3 Rüben in der oben angeführten Weise im December 1853 der chemischen Untersuchung unterworfen. Die Rüben, welche in einem verschlossenen, mit denselben ganz angefüllten Keller aufbewahrt worden waren, zeigten nicht die geringste Veränderung und hatten ein ganz frisches Aussehen.

	I. Grm.	II. Grm.	III. Grm.	IV. Grm.
Durchschnittliches Gewicht einer Rübe	2196	1463	988	643
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
Holzfaser	0,890	0,930	1,076	0,941
Asche	0,936	0,945	0,912	0,825
Zucker	4,856	5,547	6,123	5,937
Pectin, Gummi etc.	2,813	1,877	4,384	3,580
Proteinsubstanz	0,726	0,741	0,608	0,677
Wasser	89,777	89,960	86,897	88,040

Verhältniss zwischen der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nährsubstanz.

1:10,53    1:10,02    1:17,28    1:14,06

Verhältniss zwischen der Holzfaser und der Gesamtmenge der Nährstoffe.

1:9,43    1:8,78    1:10,33    1:10,83

*Auf wasserfreien Zustand berechnet, ist die Zusammensetzung:*

	I.	II.	III.	IV.
Holzfaser	8,70	9,26	8,21	7,87
Asche	9,16	9,41	6,96	6,90
Zucker	47,50	55,25	46,73	49,64
Pectin, Gummi etc.	27,60	18,84	33,47	30,02
Proteinsubstanzen	7,04	7,24	4,63	5,57

Die Rüben waren sämmtlich geblattet worden. Vergleicht man die gefundene Zusammensetzung mit den oben mitgetheilten Resultaten, so ergiebt sich eine fast vollkommene Uebereinstimmung der beiderseitigen Untersuchungen. Es bestehen jedoch einige Unterschiede, welche von der verschiedenen Bearbeitung des Bodens, auf welchem die Rüben cultivirt wurden, herrühren.

	Durchschn.- Gewicht der Rübe. Grm.	Trockensub- stanz.	Asche.		Proteinver- bindungen.	
			Frisch.	Trocken.	Frisch.	Trocken.
Gebblattet (s. oben)	1795	10,506	1,010	9,61	0,937	8,93
1. Grösse	2196	10,223	0,936	9,16	0,728	7,04
2. "	1463	10,040	0,945	9,41	0,741	7,24
3. "	988	13,103	0,912	6,96	0,608	4,63
4. "	643	11,960	0,825	6,90	0,677	5,57

Die Rüben, welche zur Ermittlung des Einflusses, den das Blatten auf die Qualität der Ernte ausübt, benutzt wurden, enthielten fast genau dieselbe Menge an Trockensubstanz, wie die Rüben erster und zweiter Grösse, dagegen sind sie reicher an Mineralbestandtheilen und an Proteinsubstanzen. Ohne Zweifel ist diese Verschiedenheit dadurch bedingt, dass jene auf einer Abtheilung des Feldes gewachsen waren, welches man im Herbst zuvor 18 Zoll tief umgegraben und gepflügt und stark gedüngt hatte. Die hier untersuchten Rüben von verschiedenen Grössen waren dagegen auf einer gleichfalls gedüngten, aber nur in gewöhnlicher Weise bearbeiteten Stelle desselben Feldes geerntet.

2. Rothe, lange, zur Hälfte über dem Boden wachsende Rüben.

Von dieser Sorte wurden zur weitem Untersuchung nur kleine Rüben verwendet, da die grössern derselben Art schon früher ihrer Zusammensetzung nach bestimmt worden waren. Zur Vergleichung sind die Resultate beider Analysen hier zusammengestellt.

	Grosse R.		Kleine R.	
	Frisch. Grm.	Trocken.	Frisch. Grm.	Trocken.
Durchschnittliches Gewicht d. Rübe	1636	—	366	—
	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
Trockensubstanz	10,446	—	14,17	-
Wasser	89,554		85,83	
Asche	0,933	9,03	0,913	6,443
Holzfasern	0,936	9,16	1,486	10,486
Zucker	4,594	43,99	8,766	61,846
Pectin etc.	3,201	30,42	2,209	15,604
Proteinsubstanz	0,772	7,40	0,796	5,621
			Gr. R.	Kl. R.

Verhältniss zwischen der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nährsubst. 1: 9,39 1:13,79  
 Holzfasern und der Gesammtmenge der Nährstoffe 1:10,35 1: 7,92

### 3. Die schlesische Zuckerrübe.

Das Feld, auf dem diese Rübe erbaut wurde, hatte eine schwache Mistdüngung erhalten und war in seinen übrigen Bodenverhältnissen dem ähnlich, auf welchem die Futterrüben wuchsen.

Es wurden von dieser Rübe 3 Grössen analysirt.

	I. Grm.	II. Grm.	III. Grm.
Durchschnittliches Gewicht einer Rübe	1060	522	243
	p.C.	p.C.	p.C.
Trockensubstanz	18,231	17,928	20,472
Wasser	81,769	82,072	79,528
Asche	0,944	0,836	0,881
Holzfasern	1,364	1,258	1,523
Zucker	11,213	11,313	12,073
Pectin etc.	3,864	3,693	5,091
Stickstoffhaltige Subst.	0,846	0,828	0,904

Verhältniss zwischen den stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nährstoffen:

1:17,82 1:18,24 1:18,99

Verhältniss zwischen der Holzfasern und der Gesammtmenge der Nährstoffe:

1:11,05 1:11,93 1:11,27

*Zusammensetzung im wasserfreien Zustande:*

Asche	5,180	4,664	4,305
Holzfasern	7,481	7,017	7,439
Zucker	61,170	63,114	58,975
Pectin etc.	21,529	20,585	24,863
Proteinsubst.	4,640	4,620	4,118

Aus den mitgetheilten Analysen lassen sich in Hinsicht des Einflusses der Grösse der Rüben auf deren chemische Constitution für alle 3 Varietäten folgende Schlüsse ziehen:

1. Der procentische Gehalt der frischen Rübe an Trockensubstanz steigt mit der Abnahme des Gewichts; die kleinern Rüben enthalten mehr Trockensubstanz als die grössern.

2. Im Verhältniss zur Gesamtmenge der Trockensubstanz enthalten die kleinen Rüben weniger Mineralstoffe und Proteinsubstanzen, als die grössern Rüben. Es erhöht sich daher der Nahrungswerth der frischen Rübe nicht genau in dem Verhältniss, als die Trockensubstanz steigt, sondern etwas langsamer.

3. Die procentische Menge des Zuckers steigt in der frischen Rübe mit der Zunahme an Trockensubstanz, und zwar bei den in der Erde wachsenden Sorten ziemlich in geradem Verhältniss zu der Trockensubstanz, während der Zuckergehalt bei den theilweise über der Erde wachsenden Varietäten in den kleinern Rüben verhältnissmässig höher sich erhebt.

4. Die Menge der Holzfasern scheint gleichmässigen Schwankungen nicht unterworfen zu sein.

5. Man kann der chemischen Zusammensetzung nach im Allgemeinen nur 2 Grössen unterscheiden, grosse Rüben von 3—5 Pfund, kleine Rüben unter 2 Pfd. an Gewicht. Der Nahrungswerth der kleinern verhält sich unter diesen Voraussetzungen zu dem der grössern wie 5 : 6, d. h. 5 Pfd. der erstern bringen denselben Nähreffect hervor, wie 6 Pfd. der letztern.

6. Bei Ausführung von vergleichenden Rübenanalysen scheint die Berücksichtigung der Grösse der untersuchten

Exemplare nicht ganz gleichgültig, insofern namentlich die Asche und die Proteinsubstanzen mit der verschiedenen Grösse bestimmte Veränderungen erleiden.

## II. Chemische Zusammensetzung des rothen und schwedischen Klees (*Trif. pratense* und *Trif. hybridum*) in verschiedenen Vegetations-Perioden.

Die von Wolff 1853 angestellten Untersuchungen\*) führten zu dem Ergebniss, dass der schwedische Klee (*T. hybridum*) langsamer sich entwickelt, als der Rothklee, daher dann nach längerer Zeit einen leichtverdaulichen und schmackhaften Zustand besitzt, wenn dieser aufgehört hat, ein wohlschmeckendes und sehr nutzbares Futter für die Thiere abzugeben; dass ferner die oft beobachtete Verminderung des Nahrungswerthes, welche beim Rothklee nach Beginn der Blüthe eintritt, darin begründet ist, dass von dieser Zeit an eine rasche Zunahme der Pflanze an Holzfaser stattfindet; mit der Vermehrung der Holzfaser nimmt die Verdaulichkeit und Schmackhaftigkeit des Futters fortwährend ab. — Ich habe die Untersuchung dieser beiden Kleespecies 1854 fortgesetzt; die zu den Analysen verwendeten Kleeproben stammten von Feldern, auf welchen sich der Klee sehr üppig entwickelt hatte.

### α) Zusammensetzung des rothen Klees.

	Den 23. Mai. Jung.		Ganze Pflanze.	
	Blätter.	Stengel.	Frisch.	Heutrocken.
Wasser	80,899	87,769	83,915	16,00
Asche	2,038	1,223	1,451	7,58
Holzfasern	3,125	3,685	3,874	20,23
Stickstoffr. Subst.	7,048	5,535	6,760	35,30
Proteinsubst.	6,9	1,788	4,010	20,89

\*) 3ter Bericht der landwirthschaftl. Versuchsstation Möckern. Leipzig 1854.

Den 2. Juni. Blütenköpfe hervortretend.

	Blätter.	Stengel.	Ganze Pflanze.	
			Frisch.	Heutrocken.
Wasser	—	—	82,805	16,00
Asche	—	—	1,648	8,04
Holzfaser	—	—	5,169	25,25
Stickstoffr. Subst.	—	—	7,393	36,12
Proteïnsubst.	—	—	2,987	14,59

Den 22. Juni. Volle Blüthe.

Wasser	74,201	87,322	79,484	16,00
Asche	2,775	1,188	1,57	6,42
Holzfaser	4,287	7,465	6,777	27,75
Stickstoffr. Subst.	} 18,687	9,028	8,919	36,52
Proteïnsubst.			3,250	13,31

β) Schwedischer Klee.

Den 19. Mai. Ganz jung.

Wasser	74,87	85,12	80,33	16,00
Asche	1,82	1,34	1,73	7,36
Holzfaser	3,9	4,07	3,81	16,28
Stickstoffr. Subst.	10,52	7,26	8,45	36,12
Proteïnsubst.	8,09	2,21	5,68	24,24

Den 2. Juni.

Wasser	—	—	83,0	16,00
Asche	—	—	1,56	7,7
Holzfaser	—	—	4,45	21,96
Stickstoffr. Subst.	—	—	7,43	36,77
Proteïnsubst.	—	—	3,56	17,57

Den 22. Juni. Volle Blüthe.

Wasser	74,69	84,84	82,83	16,00
Asche	2,16	1,08	1,47	7,2
Holzfaser	4,82	6,88	5,51	26,97
Stickstoffr. Subst.	9,43	6,25	7,27	35,32
Proteïnsubst.	8,90	1,95	2,92	14,31

Den 10. Juli. Ende der Blüthe.

Wasser	80,25	16,00
Asche	1,46	6,2
Holzfaser	8,58	36,51
Stickstofffreie Substanzen	6,72	28,59
Proteïnsubstanzen	2,99	12,7



Den 28. August. Saamenklee.

	Ganze Pflanze.	
	Frisch.	Heutrocken.
Wasser	15,76	16,00
Asche	3,93	3,92
Holzfaser	48,83	48,69
Stickstofffreie Substanzen	21,25	21,18
Proteinsubstanzen	10,23	10,21

Aus den Analysen der Stengel und Blätter ergibt sich:

1) dass die Blätter stets bedeutend *reicher an Trockensubstanz* sind, als die Stengel;

2) dass die Blätter in allen Vegetationsperioden durch einen *hohen Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen* ausgezeichnet sind; diese bilden fast immer den dritten Theil der gesammten Trockensubstanz der Blätter;

3) dass die Stengel, Stiele etc. mit der weitem Entwicklung der Pflanze fortwährend sehr beträchtlich an Holzfaser zunehmen, — in viel höherem Grade, als die Blätter, — womit ihr Gehalt an Nährstoffen stetig sinkt, die Blätter ändern sich nur wenig in ihrer Zusammensetzung, sie bewahren bis in die letzten Entwicklungsstufen fast unverändert ihren hohen Nahrungswerth;

4) die Zunahme der Pflanze an Blättern und Stengeln schreitet nicht in gleichem Verhältniss fort, sondern die Stengel nehmen mehr an Masse zu, als jene. Die Verhältnisse zwischen den genannten Theilen der Pflanze in den verschiedenen Perioden der Vegetation fand ich:

	Rother Klee.		Schwedischer Kl.	
	Blätt.	Steng.	Blätt.	Steng. Blüth.
Ganz jung	d. 23. Mai	1 : 3,5	d. 19. Mai	1 : 1,7
Anf. d. Blüthe	„ 2. Juni	1 : 3,3	„ 2. Juni	1 : 2,9
Volle Blüthe	„ 12. „	1 : 3,9	„ 22. „	1 : 3,9 : 0,29
Ende d. Blüthe			„ 12. Juli	1 : 6,3 : 0,82

Die Veränderungen in der Zusammensetzung der ganzen Pflanzen bei ihrer fortschreitenden Entwicklung lassen sich nach folgenden Verhältnisszahlen leicht übersehen:

*Verhältniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile zu den stickstofffreien.*

Rother Klee.		Schwedischer Klee.	
Den 23. Mai	1 : 1,68	den 19. Mai	1 : 1,49
„ 2. Juni	1 : 2,47	„ 2. Juni	1 : 2,09
„ 12. „	1 : 2,74	„ 22. „	1 : 2,5
		„ 10. Juli	1 : 2,25
		„ 28. August	1 : 1,85

*Verhältniss der Holzfaser zur Gesammtemenge der Nährstoffe.*

Den 23. Mai	1 : 2,78	den 19. Mai	1 : 3,7
„ 2. Juni	1 : 2,0	„ 2. Juni	1 : 2,47
„ 12. „	1 : 1,8	„ 22. „	1 : 1,85
		„ 10. Juli	1 : 1,1
		„ 28. August	1 : 0,64

Die Nahrungswerthe, in Heuwerthen ausgedrückt, sind, nach Wolff's Methode auf das Verhältniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile zu den stickstofffreien = 1 : 3 berechnet, folgende:

	Bother Klee.			Schwed. Klee.	
	Frisch.	Heutrocken*)		Frisch.	Heutrocken*)
d. 23. Mai	333	73	d. 19. Mai	255	53
d. 2. Juni	415	85	„ 2. Juni	350	73
d. 12. „	377	92	„ 22. „	437	88
			„ 10. Juli	546	125
			„ 28. Aug.	—	224

Die Verhältnisse der stickstoffhaltigen Bestandtheile zu den stickstofffreien zeigen:

1) dass die Kleepflanze in ihrer Jugend sowohl nach ihrer procentischen Zusammensetzung, als nach ihrem absoluten Gewicht die grösste Menge stickstoffhaltiger Substanzen enthält;

2) dass bei der weitem Entwicklung die Vermehrung der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Substanzen nicht in demselben Verhältniss fortschreitet; die letzteren vermehren sich viel bedeutender, als jene, und es steigt das Verhältniss zu Gunsten der stickstofffreien fortwährend,

\*) Mit 16 p. C. Wasser.

bis es bei der vollen Blüthe *das Maximum* erreicht. Schon aus der procentischen Zusammensetzung ist dies deutlich zu erkennen, noch deutlicher aber treten die gedachten Beziehungen hervor, wenn man von einer bestimmten Fläche den Ertrag an den einzelnen Substanzen berechnet. Nimmt man an, dass der untersuchte Rothklee pr. sächs. Acker gegeben habe am 23. Mai 20 Ctr., den 2. Juni 40 Ctr., den 12. Juni 60 Ctr. Kleeheu (mit 16 p. C. Wasser), so wurden producirt:

	Stickstoffhalt. Subst.	Stickstoffr. Subst.
den 23. Mai	458 Pfd.	777 Pfd.
„ 2. Juni	632 „	1589 „
„ 12. „	878 „	2410 „

Absolute Zunahme = 1 : 1,38 : 1,91; 1 : 2,03 : 3,1.

3) Nach dem Eintritt der vollen Blüthe ist die Produktion an Pflanzensubstanz um Vieles geringer, als früher; die Proteinverbindungen vermehren sich wenig oder gar nicht, die stickstofffreien Nährstoffe bilden sich nicht in der sonstigen Menge, dagegen wächst die Menge der Holzfaser noch sehr beträchtlich. Ist der Ertrag des schwedischen Klees pr. sächs. Acker den 19. Mai 20 Ctr., den 2. Juni 40 Ctr., den 22. Juni 60 Ctr., den 10 Juli 70 Ctr., so werden producirt:

	Stickstoffhalt. Subst.	Stickstofffreie.	Holzfaser.
d. 19. Mai	533 Pfd.	794 Pfd.	348
d. 2. Juni	773 „	1617 „	966
d. 22. „	944 „	2409 „	1780
d. 10. Juli	944 „	2201 „	2821

Absolute Zunahme  
= 1:1,41:1,77; = 1:2,12:3,05:2,76; = 1:2,78:5,11:8,11.

4) Man kann hiernach 3 Perioden im Leben der Kleepflanze, ihrer chemischen Zusammensetzung nach, unterscheiden: eine erste Periode, die Jugend; sie ist charakterisirt durch den Reichthum der Pflanze an Proteinverbindungen; eine zweite Periode, die Zeit etwa bis zur vollen Blüthe, wird durch die enorme Zunahme der Pflanze an stickstofffreien Substanzen bezeichnet; die dritte Periode endlich, die Zeit von der vollen Blüthe bis zur Reife, ist

dadurch ausgezeichnet, dass die Pflanze vorzugsweise Holzfaser bildet.

5. Die oben angeführten, aus den Analysen berechneten Nahrungswerthe zeigen endlich, wie Wolff bereits gefunden hat, dass der schwedische Klee im lufttrocknen Zustande in allen Vegetationsperioden einen höhern Nahrungswerth besitzt, als der Rothklee, dass er viel langsamer, als dieser, sich entwickelt, und auch in der vollen Blüthe noch einen hohen Grad an Schmackhaftigkeit und Verdaulichkeit bewahrt.

Die chemische Zusammensetzung des Klees scheint unter dem Einflusse wenig abweichender Boden-, aber verschiedener Witterungsverhältnisse nur geringe Schwankungen zu erleiden, wenn übrigens die Bedingungen zu einer kräftigen Entwicklung vorhanden sind. Stellt man die Analysen von Wolff aus dem Jahre 1853 und die von mir aus dem Jahre 1854 zusammen, so findet man nur sehr unbedeutende Verschiedenheiten; nur verdient hervorgehoben zu werden, dass der Klee 1854 dieselben Vegetationsstufen 8—10 Tage früher durchlief, als 1853.

	Rother Klee.		Schwedischer Klee.	
	(Anfang der Blüthe.) 1853 den 11. Juni.	1854 d. 2. Juni.	(Volle Blüthe.) 1853 d. 29. Juni.	1854 d. 22. Juni.
Wasser	83,07	82,805	82,60	82,83
Asche	1,43	1,646	1,45	1,47
Holzfaser	4,24	5,169	5,11	5,51
Stickstoffr. Sbst.	8,10	7,39	8,47	7,27
Proteinsubst.	3,16	2,99	2,37	2,92

### III. Veränderungen des Heus von Rothklee durch Auswaschung von Regen.

Gemähte Futterstoffe werden, wenn sie während des Trocknens auf dem Felde häufig von Regen durchnässt werden, sehr entwerthet, weil durch das Regenwasser eine Menge leicht löslicher Nahrungsstoffe aufgelöst und in den Boden gespült werden. Ich habe von Rothklee, welcher im vorigen Sommer zwei Wochen hindurch fast täglich

von starkem Regen getroffen wurde, die folgende Analyse angestellt; dieser Klee zeigte sich noch ziemlich gut erhalten, Blätter und Stengel besaßen noch eine blassgrüne Farbe und Spuren von Fäulniss waren nicht zu beobachten. Die Pflanzen waren am 6—8. Juni bei anfangender Blüthe gemäht.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

		Gutes Kleeheu. (d. 2. Juni gemäht.)
Wasser	16,03	16,00
Asche	7,50	8,04
Holzfasern	37,24	25,25
Stickstoffr. Subst.	23,38	36,12
Proteinsubst.	15,85	14,59

Verhältniss der stickstoffhaltigen Nährstoffe zu den stickstofffreien:

1 : 1,41      1 : 2,47

Verhältniss der Holzfasern zu der Gesamtmenge der Nährstoffe:

1 : 1,05      1 : 2,0

Nahrungs-Aequivalent:      125      85

Vergleicht man die Zusammensetzung des ausgewaschenen Heus mit der von unverändertem Heu (welche bereits oben angeführt wurde), so ergibt sich:

1) dass verhältnissmässig weit grössere Mengen stickstofffreier als stickstoffhaltiger Substanzen fortgeführt wurden, in Folge dessen die procentische Menge der letztern sich erhöht hat;

2) dass die procentische Menge der Holzfasern, welche unlöslich ist, sehr bedeutend gestiegen ist, so dass der Werth des ausgewaschenen Klees als Futter auch hierdurch in hohem Grade vermindert wurde;

3) dass das Nahrungsäquivalent in Folge des Regens ziemlich genau um die Hälfte, also um 50 p. C. erniedrigt worden ist.

#### IV. Ueber den Einfluss der Düngung mit Asche und Gyps auf die chemische Zusammensetzung des Klees.

Die von Boussingault, v. Fellenberg u. A. angestellten Untersuchungen über das Gypsen des Klees beschränkten sich in der Hauptsache auf die Analysen der Asche von gegypsten und nicht gegypsten Pflanzen, aus der man, je nach den erhaltenen Resultaten, schloss, einmal, dass die Schwefelsäure, einmal, dass der Kalk des Gypses das Agens bei der Wirksamkeit dieses Düngemittels bilde. Ich habe zur Lösung der Frage, welchen Einfluss das Gypsen auf die chemische Zusammensetzung des Klees ausübe, Untersuchungen angestellt, welche sich nicht allein auf die Mineralbestandtheile, sondern auch auf die organische Substanz der erzeugten Pflanzen erstrecken.

Der zur Untersuchung angewandte Klee stammt von Dahlen in Sachsen, woselbst von verschiedenen Landwirthen Versuche mit Gyps und einem Gemenge von Kiefernholz- und Torfasche angestellt wurden und die Wirkung dieser Düngmittel augenscheinlich meist sehr gross war. Der Klee, von dem Landwirth Richter eingesendet, war am 9. Juli 1854 geschnitten, hatte grösstentheils verblüht und war in Saamen getreten. Im Ansehen waren die gedüngten Proben Ia. und IIa. von den ungedüngten wesentlich verschieden, jene um  $\frac{1}{3}$  —  $\frac{1}{4}$  länger, als diese, ihre Stengel meist hohl, während die des ungedüngten mit Mark angefüllt waren. Der Boden, auf dem die Proben erbaut wurden, ist ein lehmiger Sandboden, auf welchem Weizen und Raps nicht gut gedeihen; die eigentliche Ackerkrume ist nicht tief und lagert auf mit Gebirgsschutt und Gerölle gemengtem groben Kies. Die chemische Zusammensetzung dieses Bodens ist aus den später angeführten Bodenanalysen zu ersehen.

##### *I. Gewicht des auf gleichen Flächen geernteten gedüngten und ungedüngten Klees.*

Die Kleeproben waren genau von je 1 Q.-Elle sächs. geschnitten. Das Gewicht im grünen Zustande wurde

(wegen des Aufenthalts beim Transport) erst einige Tage, nachdem sie geschnitten waren, bestimmt; dieselben wurden hierauf längere Zeit an der Sonne getrocknet und nach diesem wiederum gewogen.

	Frisch.	Lufttrocken.	Proc. d. lufttr. Sbst.
I. a. <i>Mit Asche gedüngt</i>	542 Grm.	188,5	34,8 p. C. †
b. <i>Ungedüngt</i>	450 „	197,0	43,8 „

pr. sächs. Acker.

a. frisch	173,7 Ctr.	lufttr.	60,4 Ctr.	bei 100°	getr.	52,6 Ctr.
b. „	144,3 „	„	63,15 „	„	„	54,9 „

	Frisch.	Lufttrocken.	Proc. d. lufttr. Sbst.
II. a. <i>Mit Gyps gedüngt</i>	809 Grm.	174,5 Grm.	21,57 p. C.
b. <i>Ungedüngt</i>	684 „	189,5 „	27,7 „

pr. sächs. Acker.

a. frisch	259,4 Ctr.	lufttrocken	55,95 Ctr.
b. „	219,3 „	„	60,56 „

## II. Zusammensetzung der angewendeten Düngmittel.

Die in I. benutzte Asche enthielt angeblich etwas mehr Torfasche, als die, welche dem Verf. zur Analyse übersendet worden ist; um ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung solcher Gemenge zu geben, wird die Analyse angeführt. (Diese, so wie mehrere der nachfolgenden Bodenanalysen, sind von Hrn. Meyer aus Dresden ausgeführt.)

### Gemenge von Kiefernholz- und Torfasche.

	Nach Abzug v. Sand u. Kohle in 100 Theilen:	
Sand und Kohle	44,2	
Kieselsäure	8,9	15,7
Schwefelsäure	1,0	1,76
Kohlensäure	10,5	18,52
Chlor	0,3	0,53
Phosphorsäure	1,8	3,17
Eisen- u. Manganoxyd	3,3	5,82
Thonerde	3,0	5,29
Kalkerde	17,6	31,04
Talkerde	4,7	8,30
Kali	5,2	9,17
Natron	0,4	0,7

Der Gyps zu Versuch IV. war reiner natürlicher Gyps in fein gemahlenem Zustande. Eine Analyse wurde nicht für nöthig gehalten; reiner natürlicher Gyps enthält bekanntlich in 100 Gewichtstheilen (in runder Zahl): Schwefelsäure 46 p. C., Kalkerde 33 p. C., Wasser 21 p. C.

III. Zusammensetzung des gedüngten und ungedüngten Klees.

a. Ganze Pflanze.

	I. a. Asche.	I. b. Ungedüngt.	
Trockensubstanz	87,088 p. C.	86,94	
Holzfasern	48,089 „	46,25	
Asche	8,372 „	6,34	
Stickstoff	α) 2,885 „	α) 2,112	In der bei 100° getr. Subst.
	β) 2,767 „	β) 1,809	

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	I. a.	I. b.
Wasser	12,91 p. C.	13,05 p. C.
Asche	8,37 „	6,34 „
Holzfasern	48,09 „	46,25 „
Proteïnsubstanzen	15,39 „	10,63 „
Stickstoffr. Subst.	15,24 „	23,73 „

Verhältniss der stickstoffhaltigen Substanzen zu den stickstofffreien:

$$I. a. = 1 : 1; I. b. = 1 : 2,2.$$

Verhältniss der Holzfasern zur Gesamtmenge der Nährstoffe:

$$I. a. = 1 : 0,63; I. b. = 1 : 0,74.$$

b. Stickstoffgehalt der Blätter, bei 100° getrocknet.

I. a.	I. b.	IV. a.	
4,8 p. C.	3,45 p. C.	3,82 p. C.	
= 35,0 „	= 21,56 „	= 23,87 „	Proteïnsubst.

c. Stickstoffgehalt der Stengel.

I. a.	I. b.	IV. a.	
2,34 p. C.	1,92 p. C.	1,83 p. C.	
= 14,62 „	= 11,94 „	= 11,45 „	Proteïnsubst.

IV. Analysen der Aschen.

Die Aschen wurden in der Muffel bei einer Temperatur weit unter der Rothglühhitze mit möglichster Sorg-



falt bereitet. Sie sind nach der Methode von Erdmann analysirt. Die folgende procentische Zusammensetzung bezieht sich auf die Asche nach Abrechnung des beige-mengten Sandes und der Kohle.

	I.a.	I.b.	IV.a.	IV.b.
Kalkerde	28,557	25,874	25,934	30,33
Talkerde	11,064	10,448	10,8	13,449
Kali	23,270	25,152	23,16	18,53
Natron	1,60	Spur	0,8	2,54
Kieselsäure	2,480	4,265	2,57	2,929
Schwefelsäure	4,928	1,600	3,403	2,343
Chlor	1,815	1,584	1,467	1,052
Phosphorsäure	9,008	8,970	8,090	8,79
Eisenoxyd	1,566	1,614	1,424	1,423
			22,18	18,0 = CO <sub>2</sub>
Kohlens. u. Verlust	15,722	20,493	0,172	0,614 = Verlust

Berechnung auf von Kohlensäure freie Asche.

	I.a.	I.b.	IV.a.	IV.b.
Kalkerde	33,88	32,54	33,4	37,27
Talkerde	13,12	13,14	13,91	16,52
Kali	27,61	31,64	29,83	22,27
Natron	1,9	Spur	1,03	3,12
Kieselsäure	2,94	5,37	3,31	3,60
Schwefelsäure	5,85	2,01	4,38	2,88
Chlor	2,15	1,99	1,89	1,29
Phosphorsäure	10,69	11,28	10,42	10,80
Eisenoxyd	1,86	2,03	1,83	1,75

V. Analyse der Boden.

Obwohl es sich mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen liess, dass diese Analysen für den Zweck der Untersuchung wenig oder gar nicht ergiebig sein würden, so sind sie doch ausgeführt worden, um in die vorhandenen Bodenverhältnisse eine möglichst klare Einsicht zu erhalten. Boden II. stammt von einem Felde, auf welchem die Gypsdüngung ohne sichtbare Wirkung geblieben ist.

	I.		II.	IV.	
	a. p.C.	b. p.C.	Ungedüngt. p.C.	a. p.C.	b. p.C.
Thonerde	1,757	1,060	1,216	1,380	1,031
Eisen- u. Manganoxyd	1,561	0,738	1,203	1,3	0,692
Kalkerde	0,226	0,174	0,20	0,16	0,12
Talkerde	0,157	0,137	0,138	0,06	0,088
Kali	0,099	0,043	0,014	0,07	0,056
Natron	0,059	0,032	0,008	0,03	—
Kieselsäure	0,167	0,266	0,055	0,06	0,099
Schwefelsäure	0,012	0,014	0,012	0,01	—
Phosphorsäure	0,066	0,030	0,022	0,041	—
Bei 150° erhalt. Feuchtigk.	1,284	1,064	1,257	1,393	1,145
In Salzsäure unlöslich	92,330	92,290	92,633	92,778	93,520
Kohlenstoff	1,415	1,148	1,537	2,163	1,396
Stickstoff	0,107	0,115	0,126	0,113	0,089
Wasser, durch Verbrennung erhalten		1,166	0,940	1,779	1,198

*Schlammprobe.*

	I.	II.
Gröberer Sand	55,32	53,71
Feiner Sand	24,14	30,39
Thon	13,05	11,05

Mit Salzs. ausgezogen und geglüht. } Mit Salzsäure ausgezogen, aber nicht geglüht, nur bei 120° getrocknet.

1. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass die Ernte an *grünem Klee* auf den gedüngten Abtheilungen bei I. um  $\frac{1}{5}$ , bei IV. um  $\frac{1}{6}$  *grösser* war, als auf den ungedüngten.

2. An *lufttrocknem Klee* wurde dagegen von den *ungedüngten* Abtheilungen *mehr geerntet*, als von den gedüngten.

3. Der unter dem Einflusse der Asche und des Gypses erzeugte Klee war demnach von dem ungedüngten dadurch wesentlich verschieden, dass er sowohl nach seiner procentischen Zusammensetzung, als auch seinem absoluten Gewicht *viel mehr Wasser und weniger Trockensubstanz* enthielt.

4. Die Analysen zeigen, dass der gedüngte Klee in beiden Fällen einen *grössern Stickstoffgehalt* hat; derselbe findet sich besonders in den Blättern, doch sind bei I. a. auch die Stengel reicher an Stickstoff. Der einzige bemerkenswerthe Unterschied, welcher sich in den Achsenanalysen findet, der *höhere Gehalt an Schwefelsäure* sowohl

in dem mit Asche, als in dem mit Gyps gedüngten Klee, bestätigt die Ergebnisse der directen Stickstoffbestimmung, insofern die Schwefelsäure der Asche fast ausschliesslich von den Proteinverbindungen stammt. Schwefelsäure als solche war in den Pflanzen in nicht bestimmbarer Menge vorhanden.

5. Der höhere Wassergehalt des unter dem Einflusse der Düngmittel producirten Klees steht in engster Beziehung zu dessen voluminöser Ausbildung; der höhere Stickstoffgehalt aber zu dessen kräftigem Aussehen, indem man annehmen kann, dass der höhere Gehalt an Proteinverbindungen die Ursache jener dunkelgrünen Farbe ist, welche, meist mit Recht, als ein Zeichen kräftiger Ernährung der Pflanze angesehen wird. Die so eben genannten beiden Eigenschaften des gedüngten Klees sind nach dem Verf. ausreichend, um die Ueppigkeit zu erklären, welche ihn vor dem ungedüngten so sehr auszeichnete, ohne dass er einen höheren Ertrag als dieser gab.

6. Der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass aller Klee, wenn er durch Gypsen zu einer üppigen Entwicklung gelangt, reicher an Wasser, und ärmer an festen Bestandtheilen ist, als der ungegypste, ferner, dass alle üppig und weniger üppig entwickelten Pflanzen derselben Art die gleiche Verschiedenheit darbieten.

7. Ob durch Gypsen, oder auch durch Düngung mit Asche immer eine stickstoffreichere Kleepflanze erzeugt wird, ist nach dieser einen Untersuchung zwar nicht zu entscheiden, doch lässt sich nach den Untersuchungen von Boussingault\*) und v. Fellenberg\*\*), welche beide in den gegypsten Pflanzen eine grössere Menge Schwefelsäure fanden, als in den nicht gegypsten, annehmen, dass in sehr vielen Fällen wenigstens der Klee reicher an Proteinverbindungen wird.

\*) Boussingault, die Landwirthschaft, übers. von Graeger. 2te Aufl. Bd. III, 114.

\*\*) Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Bern. 1851. Nov. 203—205, p. 74—87.

8. Zuzolge dieser eigenthümlichen Wirkung der angewendeten Düngmittel schliesst der Verf., dass beide und namentlich der Gyps nur ihrer Fähigkeit, den leichteren Uebergang der in der umgebenden Atmosphäre, wie auch im Erdboden schon vorhandenen Nahrungsstoffe in die Pflanze und die Aufnahme grösserer Mengen jener direct ernährenden Substanzen zu vermitteln, ihre oft auffallende Wirkung auf den Klee und andere Pflanzen verdanken. Der Gyps zersetzt sich, wie die Versuche von Spatzier\*), Mère\*\*) u. A. hinreichend beweisen, in Berührung mit dem aus dem Boden sich entwickelnden kohlen-sauren Ammoniak in schwefelsaures Ammoniak, und kohlen-sauren Kalk; die Bildung des Ammoniaksalzes kommt aber besonders in Betracht, nicht allein, weil eine grössere Menge des von den Pflanzen nicht absorbirten Ammoniaks fixirt wird, sondern auch weil dieses Salz in Berührung mit kohlen-sauren Salzen namentlich sich leicht zersetzt und auf längere Zeit hinaus eine erspriessliche Ammoniakentwicklung unterhält. Aber auch ohne diese Zersetzung ist der Gyps befähigt, Ammoniak aus den ammoniakreichen Humussubstanzen, mit denen verbunden es für die Pflanze nicht von hoher Bedeutung ist, auszuziehen, indem humus-saurer Kalk und schwefelsaures Ammoniak erzeugt werden. Die Wirkung des Gypses auf andere Weise, etwa durch directe Zufuhr von Kalk und Schwefelsäure, zu erklären, ist nach dem Verf. nicht zulässig, da die Bodenanalysen zeigen, dass der Boden reich genug war an Kalk und Schwefelsäure, um eine reiche Klee-Ernte zu erzeugen.

9. Die Asche, welche ganz in derselben Weise, wie der Gyps, auf die chemische Zusammensetzung des Klees einwirkte, konnte diesen Einfluss theilweise durch die in ihr enthaltene, wenn auch nur kleine Menge Gyps ausüben; den grösseren Antheil ihres Einflusses muss man jedoch den kohlen-sauren Salzen zuschreiben, welche sie enthält. Aus dem Verhalten der letztern gegen die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Bodens lässt sich die

---

\*) Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Chemic. Bd. XI, 89.

\*\*) *Compt. rend.* XXXI, 803

Wirkung auf den Klee erklären. Einige andere Bestandtheile der Asche, insbesondere Kali und Phosphorsäure, welche für die Ernährung des Klees von höchster Bedeutung sind, können von den Pflanzen wohl aufgenommen worden sein; es folgt daraus aber nicht, dass sie jene eigenthümliche Ausbildung derselben mit befördern helfen, ihre Gegenwart war vielmehr hierbei ganz gleichgültig.

10. Die Bedingungen im Boden endlich, unter welchen man von der Anwendung des Gypses Vortheil erwarten darf, sind nach dem Verf. folgende: der Boden muss eine nicht zu geringe Menge stickstoffreichen Humus enthalten (welcher bei guter Cult<sup>ur</sup> immer vorhanden ist), er muss lose und warm sein, und eine tiefe Ackerkrume besitzen; Boden mit seichter Ackerkrume sind eben so wenig, als kalte, bündige und nasse Boden zu einer vortheilhaften Anwendung des Gypses und daraus folgender üppiger Entwicklung des Klees geeignet.

## II.

### Ueber organische Metallverbindungen.

Von

**E. Frankland,**

Professor der Chemie an Owens College in Manchester.

(Zweite Abhandlung.)

*Zinkäthyl.*

(Gelesen vor der *Royal Society* zu London den 15. März 1855.)

In meiner früheren Abhandlung\*) über organische Verbindungen, welche Metalle enthalten, habe ich die Darstellung, die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Zinkmethyls angegeben, und bereits die entsprechende Bildung der homologen Verbindungen, Zinkäthyl und Zink-

\*) Dies. Journ. LIX, 208.

amyl erwähnt. Allein obgleich die Zusammensetzung der letzteren durch Untersuchung der Zersetzungsprodukte (bis zu einem gewissen Grade) mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen war, so traten doch bei der Darstellung derselben durch Behandlung von Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl mit Zink in starken Glasröhren, bei hoher Temperatur, so grosse Schwierigkeiten hervor, dass ich weder ihre Untersuchung weiter ausdehnen, noch die Beschreibung des Zinkmethyls ganz vervollständigen konnte. Indem ich jedoch den in der angeführten Abhandlung ausgesprochenen Zweck verfolgte, untersuchte ich zunächst die Einwirkung dieser Körper auf einige organische Verbindungen, welche Chlor und andere elektronegative Bestandtheile enthielten, in der Absicht, diese Elemente durch die Gruppen  $C_2H_5$ ,  $C_4H_9$  etc. zu ersetzen. Da ich aber einigen unerwarteten Resultaten begegnete, schien es mir sehr wünschenswerth, wenigstens die Untersuchung von einer dieser zinkhaltigen organischen Verbindung zu vollenden, bevor ich weitere Versuche über derartige Substitutionen vornahm.

Da die zur Darstellung des Zinkäthyls erforderlichen Materialien am leichtesten erhalten werden können, führte ich mit diesem meine Untersuchungen aus. Ich musste grössere Mengen desselben bereiten; doch schien es mir bei der Operation mit beträchtlichen Quantitäten gefährlich, die Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren im Oelbade zu erhitzen. Ich bediente mich daher zweier von Herrn Nasmyth construirter, äusserst starker Gefässe, in welchen ich mit ziemlich bedeutenden Mengen operiren konnte, ohne gefahrvolle Explosionen fürchten zu müssen. Ich bin Herrn Nasmyth wegen der vortrefflichen Construction beider Apparate, die bei der Untersuchung der organisch-metallischen Körper im Allgemeinen, der zinkhaltigen insbesondere, ganz unentbehrlich sind, ausserordentlich dankbar.

Der eine, den ich zuerst beschreiben will, wird als Papinianischer Topf gebraucht, es können in demselben zugeschmolzene Glasröhren zu jeder Temperatur unterhalb der Rothglühhitze erhitzt werden. Er ist ganz aus Schmiede-Eisen construirt und besteht aus einem Cylinder

AA (Tab. I. Fig. 1.), der am Boden verschlossen und durch den Dampfhammer zu einem Stücke zusammengeschweisst ist. Dieser Cylinder ist 18 Zoll lang,  $\frac{5}{8}$  Zoll dick und hat 3 Zoll innern Durchmesser; er ist an der Oeffnung mit einem hervorstehenden ringförmigen Rande BB versehen, der  $1\frac{3}{8}$  Zoll breit und  $\frac{5}{8}$  Zoll dick ist. Seine obere Fläche ist genau ebengedreht und trägt  $\frac{1}{20}$  Zoll unter derselben einen eingesenkten Ring. Der Deckel cc des Topfes ist diesem kranzförmigen Rande des Cylinders angepasst und muss ihm an Dicke und Durchmesser entsprechen; er ist mit einer  $\frac{1}{4}$  Zoll hohen, genau in die Oeffnung des Cylinders passenden, cylindrischen Erhöhung versehen, in deren Mitte 2 Oeffnungen in dem Deckel angebracht sind. Die eine dieser Oeffnungen trägt eine darin befestigte Gusseisenröhre dd, die am Boden verschlossen, als Quecksilberbad für das Thermometer dient, 6 Zoll lang ist und  $\frac{1}{2}$  Zoll im Durchmesser hat. Die andere mit Messing gefütterte Oeffnung im Deckel hat das Sicherheitsventil i aufzunehmen, welches aus einem  $\frac{1}{8}$  Zoll starken Messingdraht besteht, der einen auf die Fläche des Deckels genau passenden cylindrischen Kopf trägt. Durch den Hebel f und das Gewicht g wird das Ventil auf gewöhnliche Art belastet. Der Kranz des Cylinders und sein Deckel sind an 4 Stellen durchbohrt und werden hier durch von unten eingeschobene  $\frac{1}{2}$  Zoll starke Schraubenbolzen an einander befestigt. Die Muttern dieser Bolzen müssen leicht durch einen Schlüssel geöffnet werden können. Der ganze Druck, der durch diese Schrauben hervorgebracht werden kann, dient nur dazu, um auf einen  $\frac{1}{8}$  Zoll dicken bleiernen Ring zu wirken, der in die oben erwähnte Vertiefung des Cylinderkranzes eingesenkt ist. Auf diese Weise ist der Apparat vollkommen dicht für Gase und Dämpfe, selbst unter dem ungeheuren Drucke von mehr als 100 Atmosphären.

Das Gefäß wurde vor dem Gebrauche probirt, indem es bis zu zwei Drittheilen mit Wasser gefüllt und allmählich bis zum Schmelzpunkte des Bleies erhitzt wurde; seitdem aber ohne Nachtheil einer noch weit stärkeren Probe unterworfen. Es wurde nämlich mit Wasser angefüllt und eine verschlossene, mit Jodmethyl gefüllte Glas-

röhre hineingebracht. Nach vollständigem Verschlusse des ganzen Apparates wurde derselbe erhitzt. Es zersprang die Glasröhre bei  $300^{\circ}$  C. und die Ausdehnung des Jodmethyls war so gross, dass augenblicklich das Sicherheitsventil mit dem schwer belasteten Hebel herausgeworfen wurde.

In diesem Digestor können flüchtige Flüssigkeiten in Glasröhren von mässiger Dicke eingeschlossen zu jeder Temperatur unter der Rothglühhitze mit Sicherheit erhitzt werden. Ich ziehe es vor, Wasser in dem Gefässe zu gebrauchen, aber auch andere weniger flüchtige Flüssigkeiten können unter Umständen statt desselben angewendet werden. Bei den meisten Versuchen ist es jedoch von Wichtigkeit, dass der Druck auf die Aussenseite der Glasröhre nicht viel geringer, als der innere sei, welche Bedingung im Allgemeinen durch Anwendung des Wassers in dem Apparate erfüllt wird.

Das zweite Gefäss ist von geschmiedetem Kupfer und von kleinern Dimensionen, da es nur zur Bereitung grösserer Quantitäten organischer zinkhaltiger Verbindungen ohne Anwendung von Glasröhren dient. Es besteht aus einem aus Kupfer geschmiedeten Cylinder *AA* (Fig. 2.) von 18" Länge,  $1\frac{1}{2}$ " innerem Durchmesser und  $\frac{1}{2}$ " Dicke und ist aus einer soliden Metallmasse nach einer erst neuerdings erfundenen Methode gezogen. Der Cylinder ist an seinem einen Ende durch eine aufgeschraubte Platte verschlossen, am andern offenen Ende ist die Gefässwand rechtwinklig umgebogen zu einem ringförmigen Rande *BB*, der  $1\frac{1}{8}$ " breit und 1" dick ist.

Darauf passt genau eine durch drei  $\frac{1}{2}$ " starke Schraubenbolzen zu befestigende Scheibe *cc*, die eine centrale Erhöhung von 1" trägt, welche genau der Mündung des Cylinders entspricht. Der Deckel ist in der Mitte durchbohrt, um die Schraube *ED* aufnehmen zu können. Der vollkommene Verschluss erfolgt wie bei dem eisernen Digestor durch einen eingelassenen Bleiring.

Will man während der Operation die entwickelten Gase sammeln, so wird die Schraube *E* aus dem Deckel entfernt und durch einen guten Hahn ersetzt, auch kann



nach beendigter Operation hier ein Gasentwicklungsrohr angesetzt werden.

Das ganze Gefäss wird mittelst eines kupfernen cylindrischen Oelbades erhitzt, das in einen Gasofen gestellt wird, wie Fig. 3. zeigt. Der Gasofen besteht aus einem fest gearbeiteten eisernen Gestelle *AA*, an welches der am Boden geschlossene Eisenblech-Cylinder *BB* befestigt ist. Er ist mit einem Regulator *C* versehen und trägt oben einen Ring von Eisenblech, in welchen das Oelbad *G* dicht passt, dessen vorspringender Rand auf dem eisernen Gestell aufruhet. Der eiserne Cylinder ist noch von einem gleichen aus polirtem Zinn umgeben, um der allzugrossen Wärme-Ausstrahlung entgegenzuwirken. Zwischen beiden Gehäusen ist ein  $\frac{1}{2}$ " weiter Zwischenraum und beide haben oben 2 Oeffnungen *D, D* zur Ableitung der Verbrennungsprodukte. Als Gasbrenner dient eine mit 18—20 kleinen Löchern versehene  $\frac{1}{4}$ " dicke kupferne Röhre *E*. Bei dieser Einrichtung ist es leicht, eine gleichmässige Temperatur lange Zeit zu unterhalten. Es wird dieselbe durch das Thermometer *f* angezeigt, das durch eine im Deckel und Rand des kupfernen Gefässes angebrachte Oeffnung in das Oelbad gesteckt werden kann. Dieser Gasofen wird eben so zur Erhitzung des eisernen Gefässes benutzt, nur mit Weglassung des Oelbades.

In diesem kupfernen Gefässe, das einem ungeheuren Drucke widerstehen kann, ist es leicht, 4—5 Unzen Zinkäthyl auf ein Mal darzustellen.

Das zu den folgenden Versuche gebrauchte Zinkäthyl war auf nachstehende Weise bereitet.

Das wohl gereinigte und getrocknete kupferne Gefäss wurde bis 150° C. erhitzt, dann wurden 4 Unzen fein gekörnten Zinks, das vorher bis zu derselben Temperatur erwärmt worden war, eingetragen. Es muss wenigstens eine halbe Stunde erwärmt werden, um es von jeder Spur Wasser zu befreien, das überhaupt bei den zur Darstellung organischer Metallverbindungen gebrauchten Ingredienzien sorgfältig vermieden werden muss, da alle diese Körper mit Wasser in Berührung gebracht in Zinkoxyd und die Wasserstoffverbindung des organischen Radikals zerfallen.

Die ausserordentliche Sorgfalt aber, die man auf die Befreiung des Materials von aller Feuchtigkeit verwenden muss, wird durch weit grössere Ausbeute reichlich aufgewogen.

Sobald ich das heisse Zink in das Gefäss gebracht und etwas zusammengestossen hatte, wurde der Deckel *cc* und der Schraubenpfropf *E* sorgfältig aufgeschraubt, dann liess ich den Apparat abkühlen. Darauf wurden 2 Unzen Jodäthyl mit einem gleichen Volumen Aether vermischt\*), der zuvor gut gewaschen und dann wiederholt über wasserfreiem kohlen-sauren Kalk abdestillirt worden war; ferner ungefähr 100 Grm. wasserfreie Phosphorsäure zugesetzt und das Ganze tüchtig geschüttelt, sodann während einer halben Stunde der Ruhe überlassen.

Die Phosphorsäure zog sich nach und nach zu einer porösen, gummiähnlichen Masse zusammen, von der die ätherische Flüssigkeit leicht abgegossen und vermittelt eines in die Oeffnung *D* gesteckten Trichters in den Digestor gebracht werden kann. Der Pfropf *E* wurde dann festgeschraubt, das Gefäss in das Oelbad eingesetzt und in einer Temperatur von 120° C. 12 — 18 Stunden hindurch erhalten. Nach dieser Zeit blieben nur Spuren von unzersetztem Jodäthyl zurück.

Nachdem der Apparat erkaltet war, wurde die Schraube *E* gelöst, um das dabei gebildete Gas, hauptsächlich Aethylwasserstoff, entweichen zu lassen. - Wenn das Material sorgfältig von Wasser befreit worden ist, so ist die Quantität des Gases sehr gering, wenn aber Feuchtigkeit vorhanden war, ist sie weit grösser, da es, wie unten gezeigt werden wird, durch Zersetzung des Zinkäthyls entsteht. Nachdem das Gas entwichen ist, wird die Schraube *E* ganz entfernt und durch einen Kork mit einer gebogenen Glas-

\*) Ich habe bereits nachgewiesen, dass die Beimischung von Aether die Gasentwicklung während der Reaction fast gänzlich verhindert (*Journ. Chem. Soc. Vol. II, p. 293 und 298*) und Brodie hat seitdem gezeigt (*Journ. Chem. Soc. Vol. III, p. 409*), dass derselbe die Entstehung von Zinkäthyl sehr erleichtert, indem fast das ganze Jodäthyl in jenes umgewandelt wird.

röhre ersetzt, die zur Destillation des flüchtigen Inhalts des Gefäßes passend construirt sein muss. Da Zinkäthyl sich an der Luft entzündet und durch Wasser augenblicklich zersetzt wird, so ist es nothwendig, dass die Gefässe, in welche es gefüllt wird, entweder mit trockenem Wasserstoff-, Stickstoff- oder Kohlensäuregas gefüllt sind; letzteres hat sich als das Beste bewährt.

Es ist leicht, den Raum auf folgende Weise mit dem Gase zu füllen.

In Fig. 4. ist *A* eine zur Entwicklung von Kohlensäure eingerichtete Woulf'sche Flasche; von hier strömt die Kohlensäure durch das Chlorcalciumrohr *B* und eine mit einer etwa zollhohen Schicht concentrirter Schwefelsäure angefüllte kleinere Woulf'sche Flasche *C* in das ungefähr 2 Quart fassende Reservoir *D*. Von hier aus kann das trockne Gas entweder durch das Rohr *e* in das Gefäss *f*, oder mittelst der Röhre *h* durch die Retorte *g* geleitet werden.

Ist zur Destillation des Zinkäthyls Alles vorbereitet und das Reservoir *D* mit Kohlensäure gefüllt, so wird die Röhre *i* von dem Digestor (der unterdessen immer noch im Oelbade und dem Gasofen geblieben ist) in die Tubulatur der Retorte *g* gesteckt. Der Strom der Kohlensäure, der bis jetzt durch die Röhre *ef* ging, wird bei *e* mittelst eines Kautschukventils unterbrochen, worauf dieselbe durch *g* geht und zwischen der Tubulatur und der Röhre *i* entweicht. Nachdem durch die Kohlensäure alle Luft aus der Retorte *g* verdrängt worden ist, wird ein Stück Kautschukplatte um die Tubulatur gelegt, um die Verbindung dicht zu machen, während ein Assistent bei *e* öffnet, so dass die Kohlensäure wieder durch *f* abströmen kann.

Auf diese Weise ist die Retorte mit einem Reservoir verbunden, das während der ganzen Dauer der Destillation mit reiner, trockner Kohlensäure gefüllt ist, und so die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, sowie die der Feuchtigkeit gänzlich ausschliesst. Wenn nun der Digestor mittelst des Gasofens und Oelbades erwärmt wird, so beginnt der Aether überzudestilliren, sobald die Temperatur des Digestors den Siedepunkt der Flüssigkeit übersteigt.

Die erste halbe Unze desselben ist fast ganz frei von Zinkäthyl und kann besonders aufgefangen werden; ich ziehe es aber vor, das ganze Produkt der Destillation in einem Gefässe zu sammeln. Steigt die Temperatur bis  $140^{\circ}$  C., so wird das Produkt immer reicher an Zinkäthyl, doch erst bei  $190^{\circ}$  C. destilliren die letzten Theilchen desselben über, indem eine grosse Quantität, die augenscheinlich in Verbindung mit Zinkjodid auftritt, erst bei weit höherer Temperatur, als die des Siedepunktes des Zinkäthyl, überdestillirt werden kann. Gegen das Ende der Destillation bemerkt man eine geringe Gasentwicklung, welche von der Zersetzung einer kleinen Menge Zinkäthyl bei der hohen Temperatur herrührt, die zur vollständigen Austreibung erforderlich ist. Nachdem alle flüchtigen Produkte überdestillirt sind, muss die Röhre *i* vorsichtig von *g* entfernt und durch ein Thermometer in einem trocknen Korke ersetzt werden. Der Hals der Retorte wird getrennt von der Röhre *h* und in einem passenden tubulirten Recipienten, der ebenfalls vorher mit trockenem Kohlensäuregas gefüllt worden ist, eingepasst, dessen Oeffnung mit dem Kohlensäurereservoir *D* verbunden wird, worauf mit der Rectification begonnen werden kann.

Die Flüssigkeit in *g* beginnt bei  $60^{\circ}$  C. zu sieden, das Thermometer steigt aber, während  $\frac{3}{4}$  des Inhalts übergegangen sind, nach und nach auf  $118^{\circ}$  C. Nach Erkaltung der Retorte wird die Vorlage gewechselt, worauf bei erneuerter Erwärmung der ganze Inhalt der Retorte bei  $118^{\circ}$  C. überdestillirt. Dies ist reines Zinkäthyl, es muss in einem eigens construirten Gefässe aufgefangen werden, aus welchem es in beliebigen Quantitäten genommen werden kann.

Dieses Gefäss ist in Fig. 5. abgebildet. *AA* ist ein schmaler Glascylinder mit einer etwas zusammengezogenen Oeffnung, verschlossen mit einem guten trocknen Kork, der mit Gutta-Percha-Firniss überzogen ist. Durch diesen Kork gehen 3 Röhren; die eine *a* endet gerade unter dem Korke und steht etwa 2 Zoll über den Rand des Cylinders hervor; sie hat ungefähr  $\frac{1}{4}$  Zoll innern Durchmesser und dient dazu, den ausgezogenen Schnabel der Retorte *g*,

Fig. 4., bei der Destillation des reinen Zinkäthyls aufzunehmen. Nach vollendeter Destillation wird die Röhre *a* durch einen mit Siegelack überzogenen Kork verschlossen. Eine andere Röhre *d* von  $\frac{1}{16}$  Zoll Weite geht bis auf den Boden des Cylinders *A*, ist aber unten im spitzen Winkel umgebogen, geht durch den Kork *d* und endigt bei *c* in einem Haarrohr. Der Kork *d* dient zum Verschluss eines kleinen Rohrs *e*, das die Mündung der Röhre *b* vor dem Zutritt der Luft schützt. Die dritte Röhre *f* verbindet den Cylinder *AA* mit einem Chlorcalciumrohr *gg*, an dessen anderem Ende eine Kautschukflasche *h* befestigt ist. Durch Oeffnung des kleinen Cylinders *e* und Drücken auf die Flasche *h*, welche vorher mit Kohlensäuregas gefüllt worden ist, ist es leicht, eine erforderliche Quantität der Flüssigkeit von *AA* in ein anderes Gefäss überzufüllen.

Um die Zusammensetzung des Zinkäthyls zu bestimmen, wurde dasselbe in einen kleinen Glaskolben mit sehr enger Oeffnung gebracht, nachdem dieser zuvor mit Kohlensäure angefüllt worden war. Eine Anzahl kleiner Glaskügelchen, welche ungefähr 0,5 Grm. der Flüssigkeit fassten und mit langen Capillarröhren versehen waren, wurden dann mit Kohlensäure gefüllt, indem man sie abwechselnd in einer Atmosphäre dieses Gases erhitzte und abkühlte. Diese wurden dann mit Zinkäthyl aus dem grossen Gefässe nach bekannter Weise gefüllt und ihr Gewicht bestimmt, worauf sie zu folgenden Bestimmungen dienten.

I. 0,2578 Grm. Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoffgasstrom verbrannt gaben 0,3653 Grm. Kohlensäure und 0,1915 Grm. Wasser.

II. 0,2443 Grm. Substanz, eben so behandelt, gaben 0,3495 Grm. Kohlensäure und 0,1799 Grm. Wasser.

III. 0,3139 Grm. Substanz gaben in einer graduirten Röhre mit schwach angesäuertem Wasser zersetzt 0,2045 Grm. Zinkoxyd und 0,1459 Aethylwasserstoff.

Reducirtes  
Volumen auf  
0° C. und  
760 Mm.

Barometer-  
stand.

Temperatur.

Höhe der  
innern Was-  
sersäule.

Beobachtetes  
Volumen.

Vol. d. Aethyl-  
wasserstoffs 113,38 C. C. 178,5 Mm. 15,0° C. 766,0 Mm. 108,23 C. C.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:



wie folgende Berechnung zeigt.

	Berechnet.		Gefunden.			Mittel.
			I.	II.	III.	
C <sub>4</sub>	24,00	39,01	38,64	39,02	} 44,93	38,83
H <sub>5</sub>	5,00	8,13	8,25	8,15		8,20
Zn	32,52	52,86			52,27	52,27
	61,52	100,00			97,20	99,30

Bei dem Versuch III. ist das Volumen des Aethylwas-  
 wasserstoffs auffallend geringer, als das aus obiger Formel  
 berechnete, was ohne Zweifel der Löslichkeit desselben in  
 dem zur Zersetzung angewendeten angesäuerten Wasser  
 zuzuschreiben ist. In der That begegnen wir einer ähn-  
 lichen Abweichung, jedoch in geringerem Maasse, bei der  
 gleichen Zersetzung des Zinkmethyls\*). Zur Aufklärung  
 über diese Abweichung mag folgender Versuch dienen.  
 In ein graduirtes, mit Quecksilber gefülltes Eudiometer  
 wurde eine unbestimmte Menge Zinkäthyl in einem Kü-  
 gelchen mit ausgezogener Spitze gebracht und die Spitze  
 im Eudiometer abgebrochen. Darauf wurden ein paar  
 Tropfen Wasser in die Röhre gegeben und der Apparat  
 allmählich bis zum Siedepunkte des Quecksilbers erhitzt,  
 wodurch die Zersetzung des Zinkäthyls in Aethylwasserstoff  
 und Zinkoxyd vollständig erzielt wurde, während die we-  
 nigen Tropfen Wasser blos eine absorbirende Wirkung auf  
 das Gas äussern konnten. Nach dem Erkalten des Appa-  
 rats wurde Folgendes beobachtet:

Reducirtes  
Volumen bei  
0° C. und  
760 Mm.

Barometer-  
stand.

Differenz der  
Quecksilber-  
spiegel.

Temperatur.

Beobachtetes  
Volumen.

Vol. d. Aethyl-  
wasserstoffs 114,62 C. C. 13,5° C. 135,0 Mm. 763,2 Mm. 88,61 C. C.

\*) Dies. Journ. Bd. LIX, p. 208.

Das Zinkoxyd wurde sorgfältig vom Innern des Eudiometers und vom Quecksilber durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst, als basisch-kohlensäures Salz nochmals gefällt, dann gegläht. Es wog 0,1603 Grm.

Diese Zahlen entsprechen fast genau den aus reinem Zinkäthyl berechneten.

		Berechnet.	Gefund.
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	29,00	47,14	47,32
Zn	32,52	52,86	52,67
	61,52	100,00	100,00

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zinkäthyl eine farblose, durchsichtige und leicht bewegliche Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht. Es hat einen eigenthümlichen Geruch, der aber eher angenehm und deshalb bedeutend verschieden von dem des Zinkmethyls ist. Sein spec. Gewicht ist 1,182 bei 18° C.; es erstarrt noch nicht bei -22° C., siedet bei 118° C. und kann unverändert destillirt werden.

Das spec. Gewicht seines Dampfes wurde nach Gay-Lussac's Methode 4,251 gefunden.

Gewicht der Substanz 0,3103 Grm.

Beobachtetes Volumen des Dampfes 106,0 C. C.

Temperatur 148° C.

Höhe der innern Quecksilbersäule 129,0 Mm.

Barometerstand 764,8 Mm.

Volum des zurückbleibenden Gases\*) bei 0° C. und 760 Mm. 2,78 C. C.

Corrig. Volumen des Gases bei 0° C. und 760 Mm. 56,07 C. C.

Spec. Gewicht des Dampfes 4,259.

\*) Das zurückbleibende Gas ist Aethylwasserstoff und entsteht durch Zersetzung einer Portion Zinkäthyl durch Spuren von Feuchtigkeit, die dem Eudiometer oder dem Quecksilber adhärirten und die unmöglich ganz entfernt werden können. Das Volumen, welches der Aether einnimmt, muss augenscheinlich das Doppelte sein von dem, welches das Zinkäthyl hat, aus dem er entsteht. Das beobachtete und berechnete Volumen des Zinkäthyl dampfes (57,46 C. C.) war demzufolge zu gross um  $\frac{2,78}{2} = 1,39$  C. C., daher das wahre Volumen von 0,3103 Grm. Zinkäthyl dampf 56,07 C. C., wie oben festgestellt, ist.

Zinkäthyl Dampf besteht daher aus 1 Vol. Zinkdampf und 1 Vol. Aethylgas, verdichtet zu 1 Vol.

1 Vol. Aethylgas	2,0039
1 Aeq. Zinkdampf	2,2471
1 Vol. Zinkäthyl Dampf	4,2510 Gefunden 4,259

Dieses Dampfvolumen des Zinkäthyls ist sehr beachtenswerth und führt nothwendig zu dem Schluss, dass das Volumen eines Doppelatoms Zink gleich dem des Sauerstoffs ist, anstatt wie man gewöhnlich annimmt, dem Wasserstoffvolumen entsprechend. Es scheint daher Zinkäthyl zum sogenannten Wasser-Typus zu gehören und aus 2 Vol. Aethyl und 1 Vol. Zinkdampf zu bestehen, da diese 3 Vol. zu 2 verdichtet sind. Denn müssten wir annehmen, dass 1 Aeq. Zink dasselbe Volumen wie 1 Aeq. Wasserstoff einnimmt, so gäbe dies die Anomalie einer Verdichtung bei der Verbindung gleicher Volume zweier Radikale.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes des Zinkäthyl Dampfes giebt uns den ersten Anhaltspunkt für die Dampfvolume der Classe von Metallen, zu welchen das Zink gehört. Es ist bisher angenommen worden, dass das Dampfvolumen dieser Metalle dem des Wasserstoffs gleich sei, aber das Dampfvolumen des Zinkäthyls scheint dieser Annahme zu widersprechen.

Obschon das Zinkäthyl wegen seiner starken Verwandtschaften, welche es an die Spitze der elektropositiven Körper stellen, bemerkenswerth ist, so scheint es doch nicht fähig, mit elektronegativen Elementen in chemische Verbindung treten zu können; denn alle seine Reactionen sind doppelte Zersetzungen, bei denen sich die Bestandtheile des Zinkäthyls trennen.

Werden einige Tropfen Zinkäthyl, um seiner Entzündung vorzubeugen, mit Aether verdünnt und in ein mit trockner Luft gefülltes, durch Quecksilber abgesperrtes Eudiometer gebracht, so wird der Sauerstoff schnell absorbirt, es bildet sich eine weisse, feste amorphe Masse, welche aus Zink, Aethyl und Sauerstoff zusammengesetzt ist. Diese auch dem Zinkmethyl und Zinkamyl gemeinsame Reaction liess mich vermuthen, dass sich diese Verbin-



dungen eben so wie das Kakodyl direct mit Sauerstoff verbinden können\*). Doch zeigte die oben auseinandergesetzte Einwirkung des Sauerstoffs auf Zinkäthyl, dass keine solche Verbindung entsteht; der weisse Körper ist Zinkäthylat und enthält keine organisch-metallische Verbindung im wahren Sinne des Wortes.

#### *Einwirkung des Sauerstoffs auf Zinkäthyl.*

Wenn Zinkäthyl in Berührung mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gebracht wird, entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit einer schön blauen, grün gesäumten Flamme unter Bildung eines dichten Dampfes von Zinkoxyd. Ein in die Flamme gehaltener kalter Körper überzieht sich mit schwarzem metallischen Zink und theilweise mit weissen Rändern von Zinkoxyd.

An dieser schnellen Zersetzung durch Sauerstoff theiligen sich alle Elemente des Zinkäthyls und die Verbrennungsprodukte sind Zinkoxyd, Wasser und Kohlensäure. Bringt man dagegen das Zinkäthyl in ein mit trockenem Kohlensäuregas gefülltes Gefäss, das mit einer Kältemischung umgeben ist, so kann Sauerstoffgas langsam zugelassen werden, ohne dass dadurch Entzündung eintritt. Anfangs wird das Sauerstoffgas rasch absorbiert, es bilden sich weisse Flocken, welche sich am Boden des Gefässes sammeln, bald aber verhindert eine auf der Oberfläche des Zinkäthyls entstehende Kruste die weitere rasche Einwirkung, so dass nach Wochen, ja selbst Monaten die Oxydation noch nicht vollständig geschehen ist. Während der Oxydation scheidet sich eine kleine Menge eines schwarzen Pulvers in der Flüssigkeit ab, ähnlich fein zertheiltem Zink, doch konnte ich, wegen der geringen Quantität, seine Eigenschaften nicht näher untersuchen.

Da bei dieser raschen Oxydation des reinen Zinkäthyls der wahre Vorgang der Zersetzung nicht wohl erkannt werden konnte, so wurde der Versuch in der Weise modificirt, dass ich über Zinkäthyl, welches mit dem drei-

---

\*) Dies. Journ. LIX, p. 212.

fachen Volumen wasserfreien Aethers gemischt war, einen schwachen Strom Sauerstoffgas leitete. Zuerst wurde das Gas rasch absorbiert und es entstand wie beim reinen Zinkäthyl die Bildung von weissen Dämpfen, diese hörten aber bald auf und es begann sich ein weisser Niederschlag abzusetzen. Durch öfteres Umschütteln des Gefässes wurde die Bildung einer Kruste vermieden, so dass die Oxydation, obwohl langsam fortdauernd, doch in 4 Tagen beendet war. Gegen Ende der Operation und nach dem Verschwinden der weissen Dämpfe wurde eine grosse Menge brennbaren Gases von den Eigenschaften des Aethylwasserstoffs entwickelt. Als die Oxydation vollendet zu sein schien, wurde ein Strom atmosphärischer Luft zwei Tage lang durch den Apparat geleitet, bis aller Aether verflüchtigt war. Das zurückgebliebene feste Produkt wurde in eine gut verschlossene Flasche gebracht und diese unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht. Es hatte dasselbe das Ansehen einer weissen, porösen, amorphen Masse, war sehr leicht und zerreiblich und besass einen sehr schwachen, aber eigenthümlichen und angenehmen ätherischen Geruch. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe erlitt diese Substanz keine Veränderung bis  $90^{\circ}$ , bei welcher Temperatur plötzlich eine fast explosive Entwicklung von flüchtigen Substanzen eintrat und ein schmutzig gelb gefärbter fester Rückstand blieb, der keine weitere Veränderung bis  $150^{\circ}$  C. erlitt, aber bis nahe zum Rothglühen erhitzt eine beträchtliche Quantität Gas entwickelte, das mit blauer Flamme verbrannte. Als dieselbe ungefähr 12 Stunden im Vacuo über Schwefelsäure gestanden hatte, ergab die Analyse Folgendes:

I. 0,6285 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,5840 Grm. Kohlensäure und 0,3027 Grm. Wasser.

II. 1,1257 Grm. gaben 1,0534 Grm. Kohlensäure und 0,5363 Grm. Wasser.

III. 0,9635 Grm, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, worin sie sich löste, die Lösung in der Siedehitze mit kohlen-saurem Natron versetzt, das gefällte basisch-kohlensaure Zinkoxyd ausgewaschen, getrocknet und geglüht, ergab 0,5040 Grm. Zinkoxyd.

IV. 1,1205 Grm. mit Wasser benetzt und vorsichtig bei Luftzutritt verbrannt, gaben 0,5849 Grm. Zinkoxyd.

Diese Resultate entsprechen folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	25,34	25,52	—	—	25,43
H	5,35	5,29	—	—	5,32
ZnO	—	—	52,58	52,20	52,39
O	—	—	—	—	16,86
					100,00

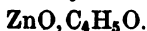
Diese Zahlen stimmen mit keiner wahrscheinlichen Formel zusammen und zeigen offenbar, dass das weisse Produkt der Oxydation des Zinkäthyls keine reine Substanz, sondern ein Gemenge ist; jedoch ist zu bemerken, dass das relative Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff fast dasselbe wie im Aethyl ist.

Analyse I. Atome des Kohlenstoffs: Atomen des Wasserstoffs = 4 : 5,06.

Analyse II. Atome des Kohlenstoffs: Atomen des Wasserstoffs = 4 : 4,98.

Da diese Substanz kaum löslich in Aether oder Alkohol ist und durch Wasser eben so wie durch Wärme zersetzt wird, so scheint keine Möglichkeit vorhanden zu sein, ihre näheren Bestandtheile zu trennen, weshalb ich aus den Zersetzungsprodukten einigen Aufschluss über ihre Natur zu erhalten hoffte. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass Wasser sehr energisch auf die Verbindung einwirkt; es wurde dadurch die Substanz vorübergehend gelb gefärbt, unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruchs, der dem ähnlich war, welcher beim Auflösen von Jod in kaustischem Alkali bemerkt wird. Das Wasser wurde alkoholhaltig, denn als es mit essigsauerm Kali und Schwefelsäure behandelt wurde, gab es den charakteristischen Geruch des Essigäthers. Nach dem Waschen des festen Rückstandes mit etwas Wasser und Trocknen im Vacuo, gab er beim Glühen mit Kupferoxyd nur eine Spur von Kohlensäure, und es zeigte sich, dass er reines Zinkoxyd war.

Dieses Verhalten zeigt, dass einer der Hauptbestandtheile des oxydirten Zinkäthyls Zinkäthylat ist:



Um die durch das Wasser bewirkte Zersetzung genauer kennen zu lernen, wurde eine Portion derselben Probe, welche die obigen analytischen Resultate gegeben hatte, mit Wasser übergossen und über Schwefelsäure im Vacuo so lange gelassen, bis es constantes Gewicht zeigte. Die damit angestellten Analysen ergaben folgendes Resultat:

V. 0,6336 Grm. mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben 0,1393 Grm. Kohlensäure und 0,1412 Wasser.

VI. 0,6678 Grm., vorsichtig bei Luftzutritt verbrannt, gaben 0,4766 Zinkoxyd.

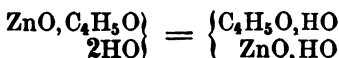
Diese Resultate entsprechen der Formel:



wie aus folgender Vergleichung zu ersehen ist.

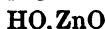
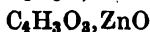
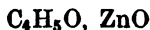
		Berechn.	Gefund.
C <sub>4</sub>	24,00	6,04	5,99
H <sub>10</sub>	10,00	2,51	2,48
7ZnO	283,64	71,33	71,37
O <sub>10</sub>	80,00	20,12	20,16
	<u>397,64</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Obwohl das Auftreten von essigsäurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat in den obigen atomischen Verhältnissen wahrscheinlich bloß zufällig ist, so beweist doch eine Vergleichung der Resultate mit denen der Analysen I., II., III. und IV., dass die Einwirkung des Wassers auf das aus Zinkäthyl entstandene oxydirte Produkt in Ersetzung des Aethyls durch Wasserstoff oder des Aethers durch Wasser besteht. Es bestätigt deshalb den aus den qualitativen Reactionen gezogenen Schluss, dass es Zinkäthylat enthält, welches durch Wasser wahrscheinlich in ähnlicher Weise zersetzt wird, wie Kalium- oder Natriumäthylat.

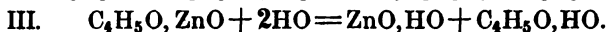
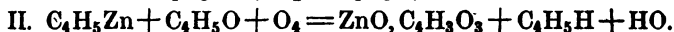
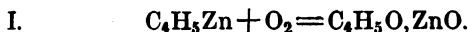


Betrachten wir die Art und Weise, wie die Oxydation des Zinkäthyls vor sich ging, und berücksichtigen ferner, wie leicht Aether bei Gegenwart freien Sauerstoffs in Essigsäure übergeht, so kann kaum ein Zweifel darüber sein,

dass das Produkt dieser Oxydation aus einer Mischung von Zinkäthylat, essigsauerm Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat besteht:



dass also die folgenden Gleichungen ihre Bildung eben so gut, als die des Aethylwasserstoff erklären, welcher gegen das Ende der Operation entweicht:



Ich glaube, dass die primäre Einwirkung des Sauerstoffs in der ersten Gleichung ausgedrückt ist und dass diese Wirkung allein so lange vor sich geht, als sich in der zum Versuch benutzten Flasche Dämpfe des Zinkäthyls verbreiten und den Sauerstoff so schnell als er eintritt absorbiren. Bilden sich aber aus dem Zinkäthyl keine weiteren Dämpfe, so tritt die in der zweiten Gleichung ausgedrückte Reaction ein, denn es zeigte sich, dass von diesem Zeitpunkte an freier Sauerstoff und Aethyldampf neben einander in der Flasche vorhanden sind. Da aber schwer anzunehmen ist, Zinkoxydhydrat könne neben Zinkäthyl existiren, so ist klar, dass die in der dritten Gleichung angegebene Zersetzung erst nach vollständiger Oxydation des Zinkäthyls eintritt.

Aus den Resultaten der Analysen I., II., III. und IV. ergeben sich für die Produkte der Oxydation des Zinkäthyls folgende Zahlen auf 100 Theile berechnet:

Zinkäthylat	68,28
Essigs. Zinkoxyd	16,70
Zinkoxydhydrat	15,02
	100,00

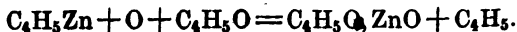
Es entsprechen die in Analyse I., II., III. und IV. gefundenen Werthe nahe denen, welche eine solche Mischung geben würde, wie folgende Vergleichung zeigt:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	25,52	25,52	25,30	—	—	25,43
H	5,27	5,29	5,35	—	—	5,32
Zn	52,47	—	—	52,58	52,50	52,39
O	16,74	—	—	—	—	16,86
	<u>100,00</u>					<u>100,00</u>

Dennoch brachte mich das Verhalten des durch Sättigung des oxydirten Produktes mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuo erhaltenen Körpers zu der Ueberzeugung, dass derselbe neben dem basisch-essigsäuren Zinkoxyd irgend einen anderen Bestandtheil enthält. Erhitzt man nämlich denselben bis 100° C., so entwickelt er einen eigenthümlichen ätherischen Geruch und wird hellgelb. Doch ist dieser Bestandtheil nur in kleiner Menge vorhanden und es ist mir nicht gelungen, ihn abzuscheiden. Er kann vielleicht ein Aldehyd oder irgend ein anderes Produkt der Einwirkung des Zinkäthyls auf Essigsäure sein.

Die interessanteste Reaction bei der Oxydation des Zinkäthyls und diejenige, auf welche ich deshalb hauptsächlich mein Augenmerk richtete, ist die Bildung des Zinkäthylats, nicht in Betreff der neuen Zusammensetzung von Aether und Zink selbst, sondern wegen der bei seiner Bildung beobachteten ausserordentlichen Wirkungsweise des Sauerstoffs.

Dass das Aethyl, welches in der Reihe der elektropositiven Körper so tief steht, sich auf diese Weise mit Sauerstoff in Gegenwart eines grossen Ueberschusses des stark elektropositiven Zinkäthyls vereinigen sollte, ist eine so merkwürdige und unerwartete Erscheinung, dass eine solche Ansicht von der Reaction kaum angenommen werden kann, ohne dass sie von neuen Beweisen unterstützt würde; besonders da die Bildung des Zinkäthylats eine eben so einfache Erklärung unter der Voraussetzung zulässt, dass der Aether, den es enthält, aus dem zur Verdünnung des Zinkäthyls angewendeten entstanden sei und dass der Kohlenwasserstoff des Zinkäthyls entweder als solcher sich entwickelt habe, oder umgebildet, wie gewöhnlich der Fall ist, in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas, nämlich:



Die Oxydation des reinen Zinkäthyls würde diese wichtige Frage entschieden haben. Da es aber unmöglich ist, solches vollständig zu oxydiren, so konnte diese Methode nicht angewendet werden. Eine Lösung von Zinkäthyl in Benzol würde wahrscheinlich die nöthigen Bedingungen zum Gelingen des Versuchs vereinigt haben; da ich aber kein reines Benzol zur Hand hatte und da ferner die entsprechenden Reactionen von Jod, Brom und Schwefel auf Zinkäthyl den Schlüssel zur Wirkung des Sauerstoffs geben können, so war es nicht nothwendig, die Untersuchung in dieser Richtung weiter fortzusetzen.

#### *Einwirkung des Jod auf Zinkäthyl.*

Jod wirkt äusserst heftig auf Zinkäthyl. Bei plötzlichem Zusammenbringen weniger Grane beider erfolgt die Reaction sogar unter Licht- und Wärmeentwicklung. Durch Anwendung ätherischer Lösung des einen oder auch beider kann die Einwirkung gemässigt werden. Sind Jod und Aether vollkommen wasserfrei und es ist die ätherische Lösung des Zinkäthyls unter 0° C. abgekühlt, so geht die Zersetzung ohne irgend eine Gasentwicklung vor sich; erhöht man dagegen die Temperatur bis über 10° C., so entwickelt sich gegen Ende der Operation eine kleine Menge eines Gases. Zur Erforschung der dabei vorgehenden chemischen Prozesse wurde eine Quantität Zinkäthyl in Aether gelöst, der mit demselben aus dem kupfernen Gefäss abdestillirt worden war, in eine Flasche gebracht und bis —20° C. abgekühlt. Alsdann wurde eine gesättigte ätherische Jodlösung (Jod und Aether sorgfältig von Feuchtigkeit befreit) in kleinen Quantitäten, unter beständigem Schütteln der Flasche vorsichtig zugesetzt und dabei Sorge getragen, dass die Temperatur nie über 0° C. stieg. Von dieser Jodlösung wurde so lange zugesetzt, bis die Intensität der Einwirkung sich so weit verringert hatte, dass Jod in fester Form eingetragen werden konnte. Es wurde dasselbe in feinem Pulver zugesetzt, bis die schwache Färbung der Flüssigkeit anzeigte, dass Jod in geringem Ueberschuss in Lösung und die Wirkung vollendet sei. Während der ganzen Operation blieb die

ätherische Flüssigkeit durchsichtig und man bemerkte keine Gasentwicklung. Die Vollendung der Reaction erkannte man auch daran, dass ein Tropfen der Zinkäthyl-lösung, mit Wasser in Berührung gebracht, nicht mehr aufbrauste.

Eine Portion der auf diese Weise mit Jod gesättigten Flüssigkeit liess ich über Schwefelsäure im Vacuo verdampfen; es blieb ein weisser krystallinischer Rückstand und die Schwefelsäure war mit kleinen Jodkrystallen angefüllt, während das Gefäss beim Oeffnen augenscheinlich mit Aethyljodiddampf gefüllt war. Der entstandene weisse Körper wurde während einiger Stunden einem schwachen Strome trockner Luft ausgesetzt, um die letzten Spuren des Aethyljodids davon zu entfernen. Er wurde mit Kupferoxyd geglüht, wobei er nur Spuren von Kohlensäure und Wasser gab, folglich reines Zinkjodid war.

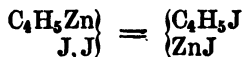
Eine zweite Portion der Lösung wurde im Wasserbade abdestillirt. Das Destillat bestand aus Aether und Aethyljodid. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren, gab es eine grosse Quantität reines Aethyljodid, dessen Siedepunkt bei 72° C. lag.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,7253 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,4155 Grm. Kohlensäure und 0,2093 Grm. Wasser, entsprechend der Formel:

$C_4H_5J$ .			
		Berechn.	Gefund.
$C_4$	24,00	15,40	15,61
$H_5$	5,00	3,21	3,21
$J$	126,88	81,39	
	155,88	100,00	

Die Einwirkung des Jods auf Zinkäthyl wird demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Dies Resultat bestätigt vollkommen die oben gegebene Erklärung der Einwirkung des Sauerstoffs auf Zinkäthyl, soweit sie die Entstehung des Zinkäthylats betrifft. Zur

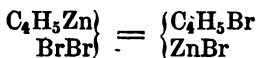


weiteren Bestätigung bestimmte ich die zur Prüfung einer gewissen Menge Zinkäthyl nöthige Quantität Jod. Ich konnte das Gewicht des Zinkäthyls nur ungefähr bestimmen, indem ich das Aethyljodid, aus dem es erhalten war, wog.

Indem ich dies Maximalgewicht als Basis den Berechnungen zu Grunde legte und annahm, dass jede Spur Aethyljodid in Zinkäthyl verwandelt, so wie dass letzteres ohne Verlust mit Jod zusammengebracht worden sei, nahm jedes Atom Zinkäthyl 1,8 Atom Jod auf, welche Zahl die obige Gleichung augenscheinlich bestätigt, wenn wir die zahlreichen Verluste an Zinkäthyl berücksichtigen, welche mit den damit vorgenommenen Operationen verknüpft sind.

#### *Einwirkung von Brom auf Zinkäthyl.*

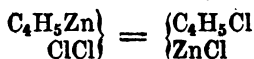
Die Einwirkung von Brom auf Zinkäthyl ist ausserordentlich heftig und von gefährlichen Explosionen begleitet, selbst wenn man ätherische Bromlösung mit verdünnter ätherischer Zinkäthyllösung, die bis  $-15^{\circ}$  C. abgekühlt ist, zusammenbringt. Richtet man dagegen den Versuch so ein, dass man in einer Flasche, welche ätherische Zinkäthyllösung enthält, eine Glasröhre mit etwas Brom gefüllt aufhängt, so geht bis zur Sättigung der Zinkäthyllösung durch allmähliche Absorption des Bromdampfes, die Zersetzung ganz ruhig vor sich. Die Produkte der Reaction sind: Aethylbromid und Zinkbromid, ganz ähnlich den bei Einwirkung von Jod entstandenen.



#### *Einwirkung des Chlors auf Zinkäthyl.*

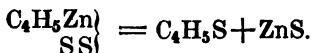
Das Zinkäthyl entzündet sich mit einer bleichen Flamme in Chlorgas. Zink und Wasserstoff werden in Chloride verwandelt, während sich Kohlenstoff in Form von Russ abscheidet. Ich habe die Produkte einer gemässigten Einwirkung nicht studirt, weil die Materialien nur schwierig ohne zu grosse Erhöhung der Temperatur zusammengebracht werden können. Doch kann kein Zweifel obwalten, dass bei allmählicher Zersetzung, ähnlich wie

bei Brom, Aethylchlorür und Zinkchlorid als Zersetzungsprodukte auftreten.

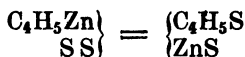


#### *Einwirkung des Schwefels auf Zinkäthyl.*

Sorgfältig getrocknete Schwefelblumen äussern geringen Einfluss auf eine ätherische Zinkäthyllösung, aber Anwendung geringer Wärme reicht hin, eine lebhaft Reaction eintreten zu lassen. Der Schwefel verschwindet nach und nach, es entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag und gleichzeitig verbreitet sich ein starker Geruch nach Schwefeläthyl. Als Hauptprodukt dieser Zersetzung tritt die Doopelverbindung aus Schwefeläthyl und Zinksulfid, das Zinkmercaptid, auf, das auf folgende Weise entsteht:



Bei Anstellung des Versuchs scheint sich ein wenig freies Schwefeläthyl gebildet zu haben; dies entspräche folgender Gleichung:



Die Einwirkung des Schwefels auf Zinkäthyl sieht man auch sehr deutlich an den vulkanisirten Kautschukröhren der zur Darstellung des Zinkäthyls nöthigen Apparate. Es bedeckt sich das vulkanisirte Gummi schon in Berührung mit dem Dampfe des Zinkäthyls mit kleinen Bläschen, die bedeutend anschwellen und dann mit geringen Explosionen zerplatzen, welche fort dauern, bis das Gummi zerstört ist.

Diese merkwürdige Eigenschaft des Zinkäthyls, in Berührung mit elektronegativen Elementen, kann nicht verfehlen, einen wichtigen Einfluss auf unsere Ansichten über die Bedingungen, denen Körper im Momente chemischer Veränderung unterworfen sind, auszuüben, ein Gegenstand, den Brodie so trefflich besprochen hat\*), dessen

\*) *Philos. Transactions.* 1850. p. 789.

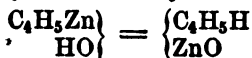
sinnreiche Ansichten in den oben detaillirten Reactionen meiner Meinung nach, eine neue Stütze erhalten.

Das Verhalten des Zinkäthyls bestätigt auch die Vermuthungen, welche ich früher\*) in Bezug auf eine molekular-symmetrische Form der organisch-metallischen Verbindungen ausgesprochen habe.

In den unorganischen Verbindungen des Zinks vereinigt sich dieses Metall bloß mit einem Atom der andern Elemente, wovon nur ein sehr unbeständiges, noch nicht isolirtes höheres Oxyd die einzige Ausnahme macht. Das Zinkatom scheint also nur einen Punkt der Attraction zu haben, und so ist trotz der intensiven Verwandtschaften seiner Verbindung mit Aethyl eine Verbindung mit einem zweiten Körper nothwendig von Austreibung des Aethyls begleitet.

#### *Einwirkung des Wassers auf Zinkäthyl.*

Ich habe schon erwähnt\*\*), dass Wasser und Zinkäthyl, mit einander in Berührung gebracht, sich augenblicklich in Zinkoxyd und Aethylwasserstoff zersetzen.



In der That bediente ich mich dieser Reaction zur Analyse des Zinkäthyls, und es ist hier nur nöthig, den Beweis zu geben, welche Bestandtheile das dabei auftretende Gas enthält.

Zu diesem Zwecke zersetzte ich Zinkäthyl allmählich durch Wasser und sammelte das gasförmige Produkt. Es hatte alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Aethylwasserstoffs, die ich bereits früher beschrieben habe\*\*\*), und lieferte die folgenden analytischen Resultate:

1) Rauchende Schwefelsäure verminderte nicht das Volumen des Gases.

2) Das Gas wurde vollständig vom gleichen Volumen Alkohol absorbirt.

\*) *Philos. Transactions.* 1852. p. 438.

\*\*) *Ibid.* 1852. p. 436.

\*\*\*) *Journ. of Chem. Soc.* Vol. II. p. 288 und *ibid.* Vol. III, p. 341.

- 3) Druck des angewendeten Gases 31,04.  
 „ nach Hinzulassung des Sauerstoffs 346,80.  
 „ nach der Verbrennung 268,92.  
 „ „ „ Absorption der Kohlensäure 207,11.

Diese Zahlen stimmen sehr nahe mit den bei Verbrennung reinen Aethylwasserstoffs erhaltenen zusammen, von welchem 1 Volumen zur Verbrennung 3,5 Vol. Sauerstoff braucht, wobei 2 Vol. Kohlensäure entstehen.

Vol. d. brennbaren Gases.	Vol. d. verzehrten Sauerstoffs.	Vol. d. erzeugten Kohlensäure.
31,04	108,65	61,81
	3,5003	1,991

Aehnlich wird das Zinkäthyl durch wasserhaltige Säuren und die Wasserstoffverbindungen von Chlor, Brom, Jod, Fluor und Schwefel zersetzt.

Schliesslich danke ich meinem frühern Assistenten Hrn. J. Juffnell für die mir bei dieser Arbeit durch seine Geschicklichkeit und Genauigkeit geleisteten Dienste.

### III.

## Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen.

Von

Dr. E. Frankland.

Unter diesem Titel hat Herr Löwig vor Kurzem eine Abhandlung in diesem Journal\*) veröffentlicht, in welcher er die erste Entdeckung der organischen Metallverbindungen im Allgemeinen und insbesondere der organischen Verbindungen des Antimons, Wismuths, Zinns und Bleis in Anspruch nimmt.

Ich könnte diesen Anspruch Herrn Löwig's mit Stillschweigen übergehen und die Prüfung desselben dem unparteiischen Geschichtschreiber der Wissenschaft überlassen, welche letztere bereits die Entdeckungen auf diesem Felde

\*) Band LX, pag. 348.

der Untersuchung ihrer wahren chronologischen Ordnung nach aufgeführt hat, wenn nicht Herr Löwig in Folge seiner Auffassung der Daten einen directen Angriff auf meine chemische Ehre gerichtet hätte, welchen ich zurückweisen muss.

Nachdem Herr Löwig die Reihenfolge der Untersuchungen über organische Metallverbindungen, welche in seinem Laboratorium bis zum November 1852 gemacht worden sind, angegeben, klagt er mich der Nichtbeachtung dieser Untersuchungen an, da ich sie in meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand nicht erwähnt habe.

Er sagt: „Es ist schwer zu begreifen, wie Frankland, im Angesicht solcher Thatsachen, im Jahre 1853 sagen konnte: Neuerdings haben Löwig und Schweizer auf demselben Felde zu arbeiten begonnen und die Bildung ähnlicher Verbindungen, welche Methyl und Amyl an der Stelle des Aethyls, und Wismuth und Phosphor an der Stelle des Antimons enthalten, *wahrscheinlich* gemacht.“

Ich will mich nicht weiter bei der Auseinandersetzung der Uncorrectheit des obigen Auszugs aufhalten, sondern Herrn Löwig nur einfach erwidern, dass ich im Jahre 1853 keine Schrift über organische Metallverbindungen veröffentlicht habe. Der Aufsatz, den Herr Löwig im Sinne hat und über den er sich so ausspricht, war im Frühjahr 1852 geschrieben, am 10. Mai 1852 der *Royal Society* übergeben worden und am 17. Juni desselben Jahres gelesen, sodann in dem *Philos. Transact. pro 1852* veröffentlicht. Es ist wahr, dass diese Abhandlung im März 1853 in Liebig's Annalen erschien, woselbst aber auf dem Titel bemerkt ist: Gelesen vor der *Royal Society* in London am 17. Juni 1852.

Ich weiss deshalb nicht, wie Herr Löwig zu dem irrigen Gedanken kommt, meine Schrift sei erst 1853 veröffentlicht und wie er glauben konnte, ich sei im Frühjahr 1852 mit den Experimenten über Stannäthyl bekannt gewesen, welche nicht vor November 1852 der Züricher naturforschenden Gesellschaft mitgetheilt wurden. Löwig ist daher nicht der Entdecker des Stannäthyls und seiner

Verbindungen, sondern sie sind zwei Mal entdeckt worden, ehe er uns von dem Vorhandensein derselben benachrichtigte. Ein Mal von mir und unmittelbar darauf von den Herren Cahours und Riche.

Nachdem ich hiermit die Anklage Herrn Löwig's in Betreff des Stannäthyls erörtert habe, gehe ich zu seinem Ansprüche, bezüglich der ersten Entdeckung der Bildung organischer Metallverbindungen durch directe Einwirkung der Haloidverbindungen der organischen Radikale auf Metalle, über.

Im Jahre 1849 veröffentlichte ich den Aufsatz über Isolirung des Aethyls\*), welchem in derselben Nummer von Liebig's Annalen die vorläufige Bemerkung folgte: „Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, welche Metalle und Phosphor enthalten.“ Ich beschrieb darin die Bereitung, so wie die hauptsächlichsten Eigenschaften des Zinkmethyls und Zinkäthyls, und bewies die Zusammensetzung des ersteren sowohl durch das Studium seiner Zersetzungsprodukte durch Wasser, als durch die directe Analyse.

Seitdem hat diese Art der Erzeugung organischer Metallverbindungen der Untersuchung ein weites Feld geöffnet und die Darstellung einer grossen Reihe solcher Verbindungen fast sicher gemacht. Ich machte viele vorläufige Versuche mit andern Metallen, vorzüglich mit Antimon, Arsenik und Zinn, und überzeugte mich, dass unter analogen Umständen organische Verbindungen aller dieser Metalle entstehen können. Indem ich die Verbindungen des Wasserstoffs mit Metallen und Phosphor als die Repräsentanten der entsprechenden Verbindungen mit den Radikalen Methyl, Aethyl etc. nahm, habe ich das Vorhandensein folgender Verbindungen vorausgesagt. Die zu dieser Zeit schon bekannt gewesenen, habe ich in nachstehender Zusammenstellung mit \* bezeichnet.

---

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXI, p. 171.

Wasserstoff-Reihe.	ZnH	ZnH <sub>2</sub> *	ZnH <sub>4</sub> *	ZnH <sub>6</sub> *	ZnH <sub>8</sub> *	ZnH <sub>10</sub> *	ZnH <sub>12</sub> *
Methyl-Reihe.	AsH <sub>3</sub> *	SbH <sub>3</sub> *	PH <sub>3</sub> *	ZnC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> *	ZnC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> *	ZnC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> *	ZnC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> *
Aethyl-R.	As(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Sb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> *	ZnC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> *	ZnC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> *	ZnC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> *	ZnC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> *
Butyl-R.	As(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Sb(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	ZnC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> *	ZnC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> *	ZnC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> *	ZnC <sub>24</sub> H <sub>49</sub> *
Valyl-R.	As(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	Sb(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	P(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	ZnC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> *	ZnC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> *	ZnC <sub>24</sub> H <sub>49</sub> *	ZnC <sub>32</sub> H <sub>65</sub> *
Amyl-R.	As(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	Sb(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	P(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	ZnC <sub>10</sub> H <sub>21</sub> *	ZnC <sub>20</sub> H <sub>41</sub> *	ZnC <sub>30</sub> H <sub>61</sub> *	ZnC <sub>40</sub> H <sub>81</sub> *
Phenyl-R.	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	ZnC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> *	ZnC <sub>24</sub> H <sub>49</sub> *	ZnC <sub>36</sub> H <sub>73</sub> *	ZnC <sub>48</sub> H <sub>97</sub> *

Man wird ersehen, dass dieses Verzeichniss eine grosse Reihe organischer Metallverbindungen enthält, welche seitdem entdeckt worden sind, und dass sie für künftige Untersuchungen in diesem Gebiete eine allgemeine Richtung giebt. Ich behielt mir die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes in der unter den Chemikern üblichen Form vor und beschäftigte mich sogleich mit den zur Darstellung dieser Verbindungen nothwendigen Reactionen, hatte auch bereits in der Untersuchung des Stibäthyls, dessen Existenz durch obiges Schema angegeben ist, einige Fortschritte gemacht, als die erste Abhandlung Löwig's und

Schweizer's über diese Verbindung in den Verhandlungen der Züricher naturforschenden Gesellschaft erschien.

Durch meine Versetzung an das *College for civil engineers Putney* und später nach Manchester wurde ich in der weiteren Verfolgung dieser Untersuchung so sehr zurückgehalten, dass ich erst im Frühjahr 1852 eine vollständige Geschichte der organischen, zinkhaltigen Verbindungen, so wie zugleich eine Beschreibung neuer Zinn und Quecksilber enthaltender Verbindungen geben konnte. Im Jahre 1850 erschien eine zweite Abhdlg. von den Herren Löwig und Schweizer über Stibäthyl, dieser folgten von Landolt aus demselben Laboratorio weitere über Stibmethyl und Stibmethylum im April 1851 und October 1852, so wie eine ebenfalls vor der Züricher naturforschenden Gesellschaft im November 1852 gelesene Abhandlung von Löwig über Stannäthyl.

In allen diesen Abhandlungen ist meiner frühern Untersuchungen über diesen Gegenstand keine Erwähnung geschehen, obwohl wenigstens eine meiner Abhandlungen über organische Metallverbindungen Hr. Löwig sehr gut bekannt gewesen sein muss. Er giebt davon Beweis, indem er mir die Ehre anthut, zu sagen, es habe ihn die Durchlesung meiner Abhandlung über Isolirung des Aethyls (welche unmittelbar in derselben Nummer von Liebig's Annalen der über organische Metallverbindungen voran geht) zur Untersuchung des Stibäthyls veranlasst.

Nur schwierig kann man sich denken, welcher Theil meiner Abhandlung über Aethyl Herrn Löwig bestimmt haben möchte, die fragliche Untersuchung zu unternehmen, und ich muss unzweifelhaft daraus schliessen, dass nur meine beistehende Abhandlung über Zinkmethyl und Zinkäthyl, welche bereits die Voraussetzung vom Vorhandensein des Stibäthyls enthielt, Herrn Löwig den Impuls zu seiner Untersuchung über organische Metallverbindungen gab.

Herr Löwig beansprucht aber doch die Entdeckung der ersten organischen Metallverbindung, durch directe Einwirkung der Haloïdverbindung des Aethyls auf Metalle



erhalten, und zwar, wie er in seiner Abhandlung „Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen“ sagt, schon im Jahre 1842. Es heisst darin wörtlich\*):

„Schon im Jahre 1842 suchte ich, *veranlasst durch die Untersuchung Bunsen's über das Kakodyl*, direct eine demselben entsprechende Antimonverbindung durch Einwirkung von Chlor- und Bromäthyl auf Antimonkalium darzustellen. Ich erhielt auf diese Weise eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren ich in der ersten Hälfte des zweiten Bandes meiner Chemie der organischen Verbindungen, welche im Jahre 1844, also 5 Jahre früher, als Frankland seine Arbeit veröffentlichte, in den Buchhandel kam, kurz unter dem Namen Antimonäthyl erwähnte. Meine Zeit war durch die Herausgabe dieses Werkes, welches mich bis 1848 beschäftigte, so sehr in Anspruch genommen, dass ich zu der näheren Untersuchung dieser Verbindungen nicht gelangen konnte.“

Herr Löwig führt die Stelle in seiner Chemie der organischen Verbindungen nicht an, in welcher er das beschrieben hat, was er damals über Stibäthyl wusste.

Da dies die einzige Mittheilung war, welche der gelehrten Welt über diesen Gegenstand vor meiner Abhandlung über organische Metallverbindungen gemacht wurde, so ist es wichtig, diese Auslassung zu ergänzen. Die fragliche Stelle befindet sich auf Seite 433 der Abhandlung. Es heisst dort wörtlich:

„Antimonäthyl (?). — Wird Antimonkalium (erhalten durch Glühen von Weinstein mit gleichen Theilen metallischem Antimon) im fein gepulverten Zustande mit Chloräthyl oder Bromäthyl längere Zeit in Berührung gelassen, und wird dann die festgewordene Masse einer Destillation unterworfen, so geht bei ziemlich hoher Temperatur eine farblose Flüssigkeit über, welche schwerer ist als Wasser, einen unangenehmen Geruch besitzt, an der Luft stark raucht, *Wasser anzieht* und sich in eine halbdurchsichtige, zähe Masse verwandelt. Im Rückstande befindet sich viel

\*) Dies. Journ. LX, p. 350.

Chlorkalium. Die rauchende Flüssigkeit ist leicht in Weingeist und Aether, und auch in vielem Wasser ohne Trübung löslich. Wird zu der wässrigen Lösung Schwefelwasserstoff gesetzt, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher einen unangenehmen, lang anhaltenden Geruch besitzt, *ähnlich dem Mercaptan*. Wird der Niederschlag auf dem Wasserbade getrocknet, so schwärzt er sich unter Zersetzung. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure kann er, ohne eine Veränderung zu erleiden, getrocknet werden. Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Verbindung unter Feuererscheinung. Bei der trocknen Destillation entwickeln sich höchst unangenehm riechende Dämpfe, welche mit blauer Flamme, unter Bildung von schwefliger Säure, verbrennen und sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten; als Rückstand bleibt Schwefelantimon.

Der im luftleeren Raum getrocknete Körper enthält in 100 Theilen:

13,61 p. C. C und 2,81 p. C. H,

ein Verhältniss, wie im Aethyl.“

Herr Löwig giebt an, es sei die Entdeckung des Kakodyls gewesen, welche ihn veranlasste, die directe Bildung einer ähnlichen Verbindung durch die Wirkung von Antimonkalium auf Bromäthyl zu versuchen. Es ist sehr schwierig zu begreifen, wie die Kenntniss des Kakodyls, welche man damals hatte, eine Vermuthung dieser Art veranlassen konnte. Denn obgleich wir gegenwärtig wissen, dass das Kakodyl Methyl enthält, so vermuthete doch kein Chemiker schon im Jahre 1842 seine rationelle Zusammensetzung und Hr. Löwig erwähnte nirgends in seiner 4 Jahre später gegebenen Beschreibung des Kakodyls, dass dieser Körper als Arsenmethyl betrachtet werden könnte. Im Gegentheil spricht er bestimmt aus\*), dass das Kakodyl betrachtet werden müsse als ein Analogon des Glycyl,  $C_6H_7$ , und dass es aus einem zusammengesetzten Arsenik kohlenstoffatom, vereinigt mit einem zusammengesetzten

Wasserstoffatom  $\left. \begin{matrix} C_4 \\ As \end{matrix} \right\} H_6$  bestehe.

\*) Chemie der organischen Verbindungen. Bd. II, p. 259. 1846.

Aber unabhängig von diesen Betrachtungen ist es klar, dass Herr Löwig nie eine Idee von einer Analogie zwischen seinem problematischen Antimonäthyl und dem Kakodyl hatte, sonst könnte er nie das Rauchen des Antimonäthyls an der Luft als eine Wasseranziehung betrachtet haben. Jeder Leser des citirten Paragraphen über Antimonäthyl wird daher wohl urtheilen können, ob Herr Löwig diese Verbindung analog dem Kakodyl betrachtete, oder als einen Repräsentanten der Haloïdverbindungen des Aethyls, mit welchen damals Selenäthyl und Telluräthyl in eine Classe gebracht wurden. Es sind von Hrn. Löwig keine Analysen der Verbindung gemacht worden, er *vermuthete* nur, dass es Antimonäthyl sei, denn die von ihm gemachte Verbrennung der im Vacuo getrockneten Schwefelverbindung, bewies blos, dass in derselben Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss vorhanden sind, wie im Aethyl. Aber diese Thatsache bewies nicht, dass dieser Körper eine organische Metallverbindung in dem Sinne sei, in welchem die Chemiker diesen Ausdruck jetzt verstehen. Der natürlichste Schluss, der aus Hrn. Löwig's Beschreibung der fraglichen Schwefelverbindung gezogen werden konnte, war der, dass es eine Verbindung von Schwefelantimon mit Aethylsulfid sei. Die wirkliche Verbindung von Stibäthyl und Schwefel enthält doppelt so viel Procente an Kohlenstoff und Wasserstoff, als Herr Löwig in der obigen Verbindung gefunden hat.

Wenn gleich die allmähliche Entdeckung der Verbindungen des Methyls und Aethyls mit Zink wenig Zweifel liess, dass der von Herrn Löwig fragweise Stibäthyl genannte problematische Körper Stibäthyl enthielt, so ist das doch nicht der geringste Beweis, dass dieser Chemiker ihn anders angesehen hat, als eine dem Aethylsulfür und Aethylselenür analoge Verbindung. Es findet sich in seiner Notiz über diesen Körper der bestimmte Beweis, dass er weder sein energisches Vereinigungsbestreben mit elektro-negativen Elementen, noch seine Selbstentzündlichkeit vermuthete.

Kurz das Antimonäthyl als Analogon der Haloïdverbindungen des Aethyls betrachtet, zeigte so wenig Interesse

dass Hr. Löwig es nicht der Mühe werth hielt, sich seiner Existenz mit Gewissheit zu versichern. *Sieben Jahre* vergingen ohne eine Wiederholung des Experiments, und erst nach dem Erscheinen meiner Abhandlung über Zinkmethyl und Zinkäthyl, worin ich das Vorhandensein des Stibäthyls voraussagte, kehrte Herr Löwig zu diesem Gegenstande zurück.

Obgleich es unter den Chemikern nicht üblich ist, genau den Weg der Untersuchung einzuschlagen, welchen ein Anderer so eben betreten hat, wenn es nicht geschieht, um die Genauigkeit der Versuche oder die daraus gezogenen Schlüsse zu prüfen, so bin ich doch weit entfernt gewesen, mich über Herrn Löwig zu beklagen, freute mich vielmehr zu sehen, dass das neue Feld der Untersuchung Aussicht auf eine schnellere Ernte gab, als wenn ich allein mich damit beschäftigte, da ich genöthigt bin, ohne Beihülfe und unter anderen abziehenden Verhältnissen zu arbeiten.

Das Resultat hat in der That gezeigt, welcher Gewinn der Wissenschaft aus den Bestrebungen des Herrn Löwig erwachsen ist, denn unsere Kenntniss der organischen Metallverbindungen ist durch die schnelle Aufeinanderfolge der schätzbaren Untersuchungen aus seinem Laboratorium bereichert worden. Es sind dies Untersuchungen, für welche die Wissenschaft Hrn. Löwig und seinen Schülern dankbar verpflichtet ist; diese Verpflichtung aber würde sich kaum vergrößert haben, wenn es Hrn. Löwig gelungen wäre, mir den kleinen Antheil an dem Verdienste zu schmälern, welches vielleicht der Entdeckung der directen Methode der Bildung organischer Metallverbindungen und der des Stannmethyly, Stannäthyls und Stannamyls gebührt. *Suum cuique.*

## IV.

Untersuchungen über Ilmenium, Niobium  
und Tantal.

Von

R. Hermann.

Bereits vor längerer Zeit habe ich Untersuchungen über die tantalähnlichen Säuren des Aeschynits und Ytterilmenits mitgetheilt und theils damals, theils später, bei Gelegenheit der Untersuchungen der Tantalzerze, angegeben, dass die Säure des Aeschynits grosse Aehnlichkeit mit Niobsäure habe, sich aber doch durch ein viel geringeres spec. Gewicht und eine etwas andere Zusammensetzung ihrer Natronsalze von der Niobsäure unterscheide; die Säure des Ytterilmenits sei aber ganz verschieden von der Niobsäure, weshalb ich das in dieser Säure enthaltene Metall Ilmenium nannte. Als später H. Rose seine Untersuchungen über das Pelopium bekannt machte, erkannte ich, dass die Ilmensäure grosse Aehnlichkeit mit Pelopsäure habe, dass aber ihr spec. Gewicht viel niedriger sei und dass deshalb diese Substanzen auch nicht identisch sein könnten. Es schien mir übrigens möglich, dass diese Verschiedenheiten durch Beimengung von Tantalsäure zu den Säuren des Columbits von Bodenmais bewirkt werden könnten. Diese Unsicherheiten liessen sich nur durch fortgesetzte Untersuchungen und Aufsuchung von Methoden beseitigen, mit deren Hülfe die verschiedenen tantalähnlichen Substanzen getrennt werden konnten. Anfänglich fehlte mir aber zu dieser Arbeit ein hinreichender Vorrath von Columbit von Bodenmais und als ich später dieses Mineral in ausreichender Menge durch die Güte des Hrn. Prof. H. Rose und des Herrn Oberberggrath Fuchs erhielt, war Mangel an Zeit die Veranlassung, dass diese schwierigen Untersuchungen länger hinausgeschoben werden mussten, als mir lieb war.

Ich habe mich bei dieser neuen Reihe von Untersuchungen vözugsweise mit den metallischen Säuren des

Tantalits von Kimito, des Columbites von Bodenmais, des Samarskites und Aeschynits vom Ilmengebirge beschäftigt.

Bei der Prüfung des Columbites von Bodenmais auf einen Gehalt an Tantsäure ergab es sich, dass derselbe diese Substanz nicht enthalte. Das Tantalchlorid verhält sich nämlich gegen Salzsäure ganz anders, wie die Chloride der anderen tantalähnlichen Metalle. Das Tantalchlorid wird durch Salzsäure zersetzt und Tantsäure abgeschieden, während die Chloride der anderen tantalähnlichen Metalle von Salzsäure ohne alle Zersetzung gelöst werden. Ausserdem habe ich den Grund der Verschiedenheit der Säure des Aeschynits von der aus Columbit von Bodenmais abgeschiedenen Niobsäure aufgefunden. Die Säure des Aeschynits ist nämlich keine Niobsäure, sondern eine der Niobsäure in ihren Eigenschaften sehr ähnliche und ihr äquivalente zusammengesetzte Sauerstoffverbindung des Ilmeniums. Im Samarskit ist, neben Ilmensäure, dieselbe Substanz enthalten. Auch kann Ilmensäure in die Säure des Aeschynits umgebildet werden, wenn man mit ihr weisses Chlorid darstellt und dieses durch Wasser zersetzt. Die auf diese Weise aus Ilmensäure dargestellte Säure verhält sich in jeder Beziehung wie die Säure des Aeschynits. Ilmenium bildet also, eben so wie Niobium, zwei verschiedene Chloride, ein gelbes und ein weisses. Die dem gelben Chloride äquivalente Säure ist die bisher von mir Ilmensäure genannte Substanz. Sie verhält sich sehr ähnlich, wie die aus dem gelben Chloride des Niobiums dargestellte und bisher Pelopsäure genannte Säure. Die dem weissen Chloride des Ilmeniums äquivalente Säure ist die tantalähnliche Säure des Aeschynits und verhält sich sehr ähnlich wie Niobsäure.

Es ist jetzt vor Allem nöthig, sich über die stöchiometrische Constitution und Nomenclatur der verschiedenen Oxyde der tantalähnlichen Metalle zu verständigen. Wir haben daher zu untersuchen, zu welcher Oxydationsreihe der Metalle die tantalähnlichen Säuren gehören.

Es ist bereits früher nachgewiesen worden, dass die im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen der tantalähnlichen Säuren homöomorph mit Verbindungen der Titan-

säure und Wolframsäure seien. Pyrochlor, Mikrolith und Pyrrhit haben die Form des Perowskits und Columbit, Samarskit, Ytterilmenit und Polykras haben die Form von Mengit und Polymignit. Eben so werden in verschiedenen Mineralien die tantalähnlichen Säuren durch Titansäure und Zinnsäure vertreten. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass die tantalähnlichen Substanzen zur Oxydationsreihe des Zinns und Titans gehören. Aber es giebt auch Verbindungen von tantalähnlichen Säuren, die homöomorph mit Verbindungen der Wolframsäure sind; denn Columbit hat die Form von Wolfram und Fergusonit die von Scheelit.

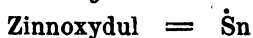
Eben so werden in vielen Mineralien die tantalähnlichen Säuren durch Wolframsäure vertreten. Da nun, nach den bisherigen Annahmen, die Oxydationsreihen des Wolframs und Titans verschieden sind, so würden die erwähnten Erscheinungen im Widerspruche mit den Lehren der Wissenschaft stehen, nach welchen die tantalähnlichen Säuren nicht gleichzeitig als isomorph mit Titansäure und Wolframsäure betrachtet werden können. Dieser anscheinend unlösliche Widerspruch wird aber gehoben, wenn man die Atomgewichte von Wolfram und Molybdän auf die Hälfte herabsetzt und die Säuren dieser Metalle, eben so wie die Tantalensäure ( $\overline{\text{Ta}}$ ) nach den Formeln  $\overline{\text{W}}$  und  $\overline{\text{Mo}}$  zusammengesetzt betrachtet.

Bei den tantalähnlichen Metallen lassen sich bis jetzt vier verschiedene Oxydationsstufen nachweisen. Nämlich braune Oxyde, die bei der Einwirkung von Zink auf Lösungen von Niobsäure und Ilmensäure entstehen. Ferner zwei Säuren, die auf ein Atom Metall 1,5 und 2 Atome Sauerstoff enthalten, und beim Tantal noch ein Oxyd, welches auf 5 Atome Metall 6 Atome Sauerstoff enthält. Ausserdem kommen beim Niobium und Ilmenium noch graue Oxyde vor, die bei Einwirkung von reducirenden Substanzen, namentlich Wasserstoff, Kohlenoxyd, Salmiak u. s. w. auf die glühenden tantalähnlichen Säuren entstehen. Die Natur dieser grauen, manchmal auch blau gefärbten Oxyde ist aber noch nicht hinreichend aufge-

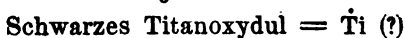
klärt, um hier berücksichtigt werden zu können. Sie sind offenbar ähnlich zusammengesetzt, wie die blauen Oxyde des Molybdäns und Wolframs, nämlich salzähnliche Verbindungen der höheren Oxydationsstufen der tantalähnlichen Metalle mit ihren niedrigeren.

Unter der Voraussetzung, dass das Atomgewicht des Wolframs und Molybdäns nur halb so gross sei, als bisher angenommen wurde, erhält man folgende Oxydationsreihen der zur Tantal-Gruppe gehörenden Metalle.

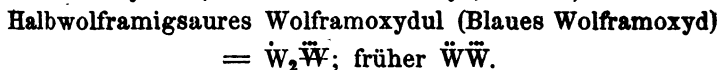
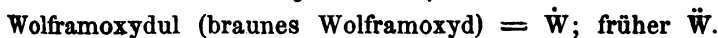
1. *Oxyde des Zinns.*



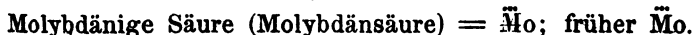
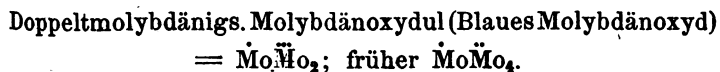
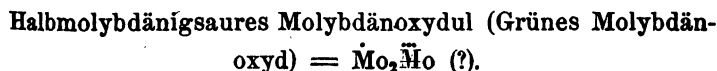
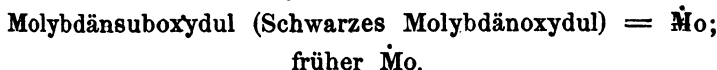
2. *Oxyde des Titans.*



3. *Oxyde des Wolframs.*



4. *Oxyde des Molybdäns.*



5. *Oxyde des Tantals.*





6. *Oxyde des Niobiums.*Nioboxydul =  $\dot{\text{N}}\text{b}$  (?).Niobige Säure (Pelopsäure) =  $\ddot{\text{N}}\text{b}$ .Niobsäure =  $\ddot{\text{N}}\text{b}$ .7. *Oxyde des Ilmeniums.*Ilmenoxydul =  $\dot{\text{I}}\text{l}$  (?).Ilmenige Säure =  $\ddot{\text{I}}\text{l}$ .Ilmensäure (Säure des Aeschynits) =  $\ddot{\text{I}}\text{l}$ .

Die verschiedenen Verbindungen von Niobium und Ilmenium sind einander ausserordentlich ähnlich. Dies ist auch der Grund, weshalb sich sogar H. Rose, der sich bereits so vielfältig mit diesen Substanzen beschäftigt hat, zu meinem grossen Bedauern bis jetzt noch nicht von der Existenz des Ilmeniums hat überzeugen können. Es ist daher um so nöthiger, wiederholt auf die charakteristischen Unterschiede der verschiedenen Verbindungen der tantalähnlichen Metalle aufmerksam zu machen und sie noch schärfer in's Auge zu fassen.

*Specifische Gewichte der tantalähnlichen Säuren.*

Der Unterschied der specifischen Gewichte der tantalähnlichen Säuren ist sehr bedeutend, und da er zu gleicher Zeit leicht zu constatiren ist, so bietet er ein wichtiges Merkmal der verschiedenen Natur dieser Substanzen dar.

Es betragen nämlich die specifischen Gewichte von:

Tantaliger Säure ( $\ddot{\text{T}}\text{a}$ ) = 7,02—8,26.Niobiger Säure (Pelopsäure) ( $\ddot{\text{N}}\text{b}$ ) = 5,49—6,72.Niobsäure ( $\ddot{\text{N}}\text{b}$ ) = 4,66—5,26.Ilmeniger Säure ( $\ddot{\text{I}}\text{l}$ ) = 4,80—5,00.Ilmensäure ( $\ddot{\text{I}}\text{l}$ ) aus Samarskit = 4,02.

do. aus Aeschynit = 3,95—4,20.

*Löthrohrverhalten der tantalähnlichen Säuren.*

Die tantalige Säure giebt mit den Flüssen, sowohl in in der äusseren als inneren Flamme, farblose Gläser. Die niobige Säure (Pelopsäure) löst sich in der äusseren Flamme

reichlich in Phosphorsalz zu einem farblosen Glase auf. Bei stärkerer Sättigung wird die Perle opalisirend und nimmt dann in der innern Flamme eine bräunliche Färbung an.

Die ilmenige Säure verhält sich ganz ähnlich wie die niobige Säure. Nur löst sie sich schwieriger auf und die bräunliche Färbung der gesättigten Perle in der innern Flamme ist schwächer und oft kaum bemerkbar. Von der tantaligen Säure lässt sich die ilmenige Säure vor dem Löthrohre leicht dadurch unterscheiden, dass in den Gläsern schwimmende ungelöste Partien der ilmenigen Säure in der innern Flamme sogleich eine dunkelgraue Färbung annehmen, während die tantalige Säure weiss bleibt.

Die Niobsäure löst sich im Phosphorsalze reichlich zu einer in der äussern Flamme farblosen Perle. In der innern Flamme wird das Glas violett, bei Ueberschuss von Säure rein blau (H. Rose).

Ilmensäure wird von Phosphorsalz reichlich gelöst zu einer in der äussern Flamme farblosen Perle. In der innern Flamme wird dieselbe bei Ueberschuss von Säure intensiv braun und so dunkel, dass sie undurchsichtig wird. In keinem Falle habe ich mit reiner Ilmensäure ein blaues Glas erhalten können.

*Verhalten der tantalähnlichen Säuren zu Galläpfelinctur und eisenblausaurem Kali.*

Wenn man die krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren in Wasser löst, dazu genannte Reagentien und hierauf Salzsäure in Ueberschuss setzt, so entstehen folgende Erscheinungen:

Die mit Galläpfelinctur versetzten Flüssigkeiten geben Niederschläge, die folgende Farben zeigen:

- tantalige Säure gelb;
- niobige Säure orange;
- Niobsäure ziegelroth;
- ilmenige Säure licht rothbraun;
- Ilmensäure rothbraun, wie Eisenoxyd.

Die mit eisenblausaurem Kali in Ueberschuss versetzten Lösungen der Natronsalze der tantalähnlichen

Säuren bleiben nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure anfänglich ganz klar. Die Flüssigkeiten zeigen aber folgende Färbungen:

tantalige Säure	schwefelgelb;
niobige Säure	} dunkelbraunroth, fast so dunkel wie rother Wein.
Niobsäure	
ilmenige Säure	
Ilmensäure	

Nach einiger Zeit trüben sich die Flüssigkeiten und es setzen sich Niederschläge ab, deren Farbe ist:

tantalige Säure	schwefelgelb;
niobige Säure	} braun in verschiedenen Nüancen und zwar niobige Säure am hell- sten, Ilmensäure am dunkelsten gefärbt.
Niobsäure	
ilmenige Säure	
Ilmensäure	

#### *Verbindungen der tantalähnlichen Metalle mit Chlor.*

Tantal verbindet sich nur in einer Proportion mit Chlor zu  $Ta_2Cl_3$ . Das reine tantalige Chlorid sublimirt in gelben Prismen, die beim Erwärmen leicht schmelzen und nach dem Erkalten wieder krystallisiren.

Niobiges und ilmeniges Chlorid haben eine gleiche stöchiometrische Constitution wie tantaliges Chlorid und auch eine ganz ähnliche äussere Beschaffenheit. Beide bilden gelbe Prismen, die in der Wärme leicht zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen und beim Erkalten wieder krystallisiren.

Niob- und Ilmenchlorid sind nach den Formeln  $NbCl_2$  und  $IlCl_2$  zusammengesetzt. Sie erscheinen gewöhnlich als weisse schwammige Massen. Wenn sie aber bei stärkerer Hitze sublimirt werden, so krystallisiren sie in seiden-glänzenden weissen Prismen.

Die Verbindungen des Niobiums und Ilmeniums mit Chlor sind alle leicht löslich in warmer concentrirter Salzsäure. Zink färbt diese Lösungen sogleich braun und schlägt nach längerer Einwirkung braune Flocken aus diesen Lösungen nieder, die ich für Oxydul halte. Nach Entfernung des Zinks nehmen diese braunen Niederschläge

aus der Luft rasch Sauerstoff auf und werden wieder weiss.

Ganz verschieden verhält sich tantaliges Chlorid. Dasselbe wird nämlich von Salzsäure zerlegt, indem sich der grösste Theil des Tantals als weisser Niederschlag von tantaliger Säure abscheidet. In der Salzsäure bleibt nur eine sehr geringe Menge von tantaliger Säure gelöst, die durch Zink nicht reducirt, sondern nach längerer Einwirkung des Zinks und nach Sättigung der Säure in weissen Flocken von tantaliger Säure abgeschieden wird.

Bei der Darstellung der gelben Chloride von Niobium und Ilmenium kann man ganz der Vorschrift folgen, die H. Rose für die Bereitung des gelben Niobchlorids gegeben hat. Es ist dabei unerlässlich, dass man die Einwirkung von atmosphärischer Luft und von Wasserdämpfen so viel wie möglich ausschliesst. Letztere zersetzen die gelben Chloride sogleich in Salzsäure und niobige und ilmenige Säure. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft dagegen oxydirt die gelben Chloride bei höherer Temperatur sogleich zu Acichloriden und scheidet dabei weisse Chloride ab. Die gelben Chloride können daher nicht unter Einfluss von atmosphärischer Luft sublimirt werden; diese Operation muss stets in einem Strome von trockenem und ganz reinem Chlorgas vorgenommen werden.

Die Darstellung des gelben Tantalchlorids ist weniger schwierig, da dasselbe durch den Sauerstoff der Luft nicht zersetzt wird. Man reibe 1 Theil tantalige Säure mit  $2\frac{1}{2}$  Theilen Kohle und etwas Zucker recht innig zusammen und glühe dieses Gemenge in einem bedeckten Tiegel gut aus. Die poröse Kohle bringe man in ein Porcellanrohr und glühe dasselbe zur Entfernung aller Feuchtigkeit zuerst in einem Strome von Kohlensäure und wenn sich keine Feuchtigkeit mehr zeigt, in Chlorgas. Die Operation ist beendet, wenn sich keine Dämpfe von Tantalchlorid mehr bilden. Im kalten-Ende des Porcellanrohres findet man einen gelben Anflug, der ein Gemenge von gelbem tantaligen Chlorid und Tantalacichlorid ist. Die Bildung von Acichlorid lässt sich nämlich bei diesen Operationen nie ganz vermeiden, weil die Kohle Wasserstoff enthält, der

mit dem Sauerstoffe der tantaligen Säure während der Einwirkung des Chlors Wasser bildet, welches einen Theil der gebildeten Chloride zersetzt. Jenes Gemenge von gelbem tantaligen Chloride und Acichlorid bringe man in ein, an einem Ende verschlossenes geräumiges Glasrohr und erhitze es. Dabei sublimirt sich ganz reines tantaliges Chlorid, theils in gelben Prismen, theils in gelben Tropfen, die nach dem Erkalten ebenfalls in gelben Prismen krystallisiren. Das früher von mir untersuchte Tantalchlorid, mit 40,0 p. C. Chlor, war jenes Gemenge von Tantalchlorid und Acichlorid. Es war mir nämlich damals noch unbekannt, dass sich beim Glühen eines Gemenges von Tantalensäure und Kohle in Chlorgas Acichlorid bilden könne und ist es mir erst später gelungen, durch Sublimation jenes Gemenges reines Tantalchlorid mit einem Gehalte von 50,66 p. C. Chlor darzustellen.

Die weissen Chloride von Niobium und Ilmenium können ganz so wie das tantalige Chlorid dargestellt werden. Im kalten Ende des Porcellanrohrs sublimirt sich ein Gemenge von gelbem und weissem Chloride und von Acichlorid. Man bringe dasselbe in ein an einem Ende verschlossenes geräumiges Glasrohr und erhitze anfänglich nur schwach. Dabei sublimirt sich zuerst gelbes Chlorid. Wenn sich kein gelbes Chlorid mehr zeigt, so schiebe man ein zweites engeres, an beiden Enden offenes Glasrohr in das erstere und erhitze das Gemenge von Neuem. Es entwickelt sich jetzt blos weisses Chlorid, das sich in dem zweiten Rohre anfänglich im amorphen schwammigen Zustande, später, bei stärkerer Erhitzung des Gemenges, im krystallisirten Zustande, als seidenglänzende Prismen absetzt. Die dem Gemenge ursprünglich beigemischten zum Theil auch aus einem Theile der gelben Chloride durch den Sauerstoff der Luft neu gebildeten Acichloride bleiben bei dieser Operation als ein graues Pulver zurück.

Die Analyse der Chloride der tantalähnlichen Metalle wird wie folgt ausgeführt. Das durch Sublimation gereinigte Chlorid wird in dem Glasrohre, in dem die Sublimation kurz vor der Analyse vorgenommen, und nachdem der das Acichlorid enthaltende Theil der Röhre abge-

schnitten worden war, gewogen. Hierauf schütte man dasselbe in eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron und dampfe es mit dieser Lösung ein. Die eingetrocknete Salzmasse wird wieder in Wasser gelöst und zuerst mit Salpetersäure und dann mit Ammoniak übersättigt und die ungelöste tantalähnliche Säure abfiltrirt. Die filtrirte alkalische Flüssigkeit wird wieder mit Salpetersäure übersättigt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Das Gewicht des gefällten Chlorsilbers giebt das Aequivalent des in dem untersuchten Chloride enthaltenen Chlors, das von dem Gewichte des Chlorids abgezogen, das Gewicht des in ihm enthaltenen Metalls giebt.

Wollte man anders verfahren, nämlich die Chloride mit Wasser, statt mit Natronlösung zersetzen, so entsteht der Uebelstand, dass die abgeschiedenen tantalähnlichen Säuren nicht ganz unlöslich in Wasser sind und auch durch Ammoniak nicht vollständig abgeschieden werden. Sie ähneln in diesem Zustande der aus Chlorsilicium abgeschiedenen Kieselsäure. Aber durch Eindampfen einer Lösung von überschüssigem doppelt-kohlensaurem Natron gehen die tantalähnlichen Säuren in den unlöslichen Zustand über.

Die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen der tantalähnlichen Metalle mit Chlor ist bei gleicher stöchiometrischer Constitution sehr merklich verschieden, woraus hervorgeht, dass auch die Atom-Gewichte von Tantal, Niobium und Ilmenium verschieden sind.

Es enthielten nämlich:

Tantaliges Chlorid ( $Ta_2Cl_3$ ):	Tantal	49,34,	Chlor	50,66
Niobiges „ ( $Nb_2Cl_3$ ):	Niobium	59,165,	„	40,835
Ilmeniges „ ( $Il_2Cl_3$ ):	Ilmenium	57,56,	„	42,44
Niobchlorid ( $NbCl_2$ ):	Niobium	51,82,	„	48,18
Ilmenchlorid ( $IlCl_2$ ):				
a) aus Samarskit:	Ilmenium	49,74,	„	50,26,
b) „ Aeschynit:	„	49,76,	„	50,24,
c) „ Fluor-Pyrochlor:	„	49,87,	„	50,03.

*Natronsalze der tantalähnlichen Säuren.*

Die krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren erhält man durch Schmelzen der Säuren mit überschüssigem Natronhydrat, Lösen der geschmolzenen Masse in möglichst wenig kochendem Wasser und Abkühlen der heiss filtrirten Lösung unter Abschluss von Luft.

Die so erhaltenen krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren haben unter einander die grösste Aehnlichkeit. Sie bilden gewöhnlich blättrige Aggregate prismatischer Krystalle, die die grösste Aehnlichkeit haben mit den blättrigen Aggregaten, in denen die Eisprismen als Reif erscheinen. Nur beim ilmensauren Natron habe ich ausser dieser Form auch büschel- und sternförmige Aggregate bemerkt. Letztere hatten ganz das Ansehen der Schneesterne und bestanden wie diese aus sechs Strahlen, die unter einander gleiche Winkel bildeten. Dies macht es sehr wahrscheinlich, dass die Krystalle des ilmensauren Natrons zum hexagonalen Krystallsystem gehören.

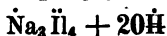
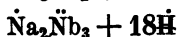
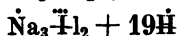
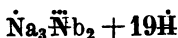
Die krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren sind in 13 Theilen kochendem und 24 Th. kaltem Wasser löslich. Enthält aber das Wasser überschüssiges Natronhydrat, so sind sie viel schwerer löslich. Wenn man daher zu einer concentrirten Lösung dieser Salze in reinem Wasser Natronlauge setzt, so fällt ein grosser Theil des gelösten Salzes sogleich als ein krystallinisches Pulver nieder.

Ausserdem erhält man mit den tantalähnlichen Säuren nur bei Gegenwart von überschüssigem Natronhydrat krystallisirte Salze. Löst man die krystallisirten Salze in möglichst wenig kochendem Wasser und lässt man diese Lösung erkalten, so erhält man jetzt keine Krystalle des gelösten Salzes wieder, sondern es scheidet sich ein weisses Pulver ab, welches mehr Säure enthält, als das gelöste Salz, und in der Lösung bleibt ein Salz mit überschüssigem Natron. Manchmal wird jenes weisse Pulver auch krystallinisch und erscheint dann in kleinen weissen Kugeln, die aus concentrischen Aggregaten prismatischer Krystalle

bestehen, wie die Wawellit-Kugeln. Eben so ist das weisse Pulver, welches man erhält, wenn man die tantalähnlichen Säuren mit Natronhydrat schmilzt und das überschüssige Natronhydrat mit wenig Wasser auszieht, saures Salz.

Im Allgemeinen haben die tantalähnlichen Säuren grosse Neigung, saure oder basische Salze zu bilden. Nur die tantalische Säure bildet beim Krystallisiren aus einer Lösung mit überschüssigem Natronhydrat neutrales Salz =  $\text{Na}\overline{\text{Ta}}$ . Dasselbe ist bald mit 5, bald mit 7 At. Wasser verbunden.

Unter denselben Umständen erzeugen niobige Säure und Niobsäure, ilmenige Säure und Ilmensäure Natronsalze, die nach nachstehenden Formeln zusammengesetzt sind:



Bei der Analyse dieser Salze wurde folgendes Verfahren befolgt. Die krystallisirten Salze wurden mit reinem Wasser abgewaschen und zwischen Papier getrocknet. Dabei muss man aber rasch verfahren, weil diese Salze ausserordentlich leicht verwittern und dabei einen Theil ihres Wassers verlieren. Man trockne nur so weit, dass das Salz das Papier nicht mehr nässt. Hierauf glühe man das Salz zur Bestimmung des Wassergehalts. Beim Erhitzen verändern diese Salze ihre Form nicht, schmelzen auch nicht. Sie werden aber dabei undurchsichtig. Das geglühte Salz zerreihe man und schmelze es mit einer hinreichenden Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak. Dabei entsteht eine klare Salzmasse, die sich in kaltem Wasser ganz klar auflöst. Ammoniak fällt aus dieser Auflösung die tantalähnlichen Säuren in durchscheinenden Flocken, die auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und mit dem Filter verbrannt werden. Nach starkem Glühen bleiben die tantalähnlichen Säuren in reinem Zustande zurück. Der Natrongehalt wird aus der Differenz des Gewichts der reinen Säuren und der zur Analyse verwandten wasserfreien Natronsalze berechnet.



Man erhielt auf diese Weise folgende Zahlen, die ebenfalls den Beweis liefern werden, dass Ilmenium und Niobium verschiedene Substanzen sind und verschiedene Atomgewichte haben. Es gaben nämlich:

Tantaligsures Natron ( $\text{Na}_2\text{T}_2$ ): Tantalige S. a)	80,28				
		Natron a)	19,72		
" " " Tantalige S. b)	80,11				
		Natron b)	19,89		
Niobigsures Natron ( $\text{Na}_2\text{Nb}_2$ ): Niobige S. a)	79,25				
		Natron a)	20,75		
" " " Niobige S. b)	79,16				
		Natron b)	20,84		
Ilmenigs. Natron ( $\text{Na}_2\text{I}_2$ ): Ilmenige S. a)	77,47	Natron a)	22,53		
" " " " " b)	77,54	" b)	22,46		
" " " " " c)	77,58	" c)	22,42		
" " " " " d)	77,77	" d)	22,23		
Niobsaures Natron ( $\text{Na}_2\text{Nb}_3$ ): Niobsäure a)	81,70	Natron a)	18,30		
Ilmensaures Natron ( $\text{Na}_2\text{I}_4$ );					
1) mit Säure a. Samarskit: Ilmensäure a)	79,18	Natron a)	20,82		
2) " " " Aeschynit: " a)	79,16	" a)	20,84		
" " " " " b)	78,96	" b)	21,04		

Hat man es mit Gemengen von Niobsäure und niobiger Säure, Ilmensäure und ilmeniger Säure zu thun, so bilden dieselben nicht immer Gemenge von Natronsalzen, die den normalen Salzen dieser Säuren entsprechen. Häufig entstehen dabei Doppelsalze, in denen mehr Natron enthalten ist. Ich habe solche Doppelsalze der Säuren des Niobiums und Ilmeniums entstehen sehen, in denen 24,9 und 28,39 p. C. Natron enthalten waren. Letzteres Salz war namentlich die früher von mir für einfach-ilmensaures Natron gehaltene Verbindung.

*Verhalten der salpetersauren und schwefelsauren tantalähnlichen Säuren gegen concentrirte Salzsäure.*

Wenn man die Natronsalze der verschiedenen tantalähnlichen Säuren in Wasser löst und zu diesen Lösungen Mineralsäuren in Ueberschuss setzt, so entstehen Nieder-

schläge, welche Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit den zu ihren Lösungen zugesetzten Mineralsäuren sind. Mit Salzsäure entstehen also salzsaure, mit Salpetersäure salpetersaure und mit Schwefelsäure schwefelsaure tantalähnliche Säuren.

Besonders interessant sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit den tantalähnlichen Säuren. Man kann drei verschiedene Arten solcher Verbindungen von Schwefelsäure mit tantalähnlichen Säuren unterscheiden, deren äussere Beschaffenheit und deren Verhalten gegen concentrirte Salzsäure verschieden ist. Ich werde diese drei verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit tantalähnlichen Säuren: A-Sulphate, B-Sulphate und C-Sulphate nennen.

Die A-Sulphate der tantalähnlichen Säuren entstehen, wenn man dieselben mit ihrem achtfachen Gewichte saurem schwefelsauren Kali in klaren glühenden Fluss bringt und die feingeriebene Salzmasse so lange mit Wasser auswäscht, als dasselbe noch Schwefelsäure aufnimmt. Dabei bleiben Verbindungen zurück, die nach dem Trocknen ein lockeres weisses Pulver darstellen. In starker Glühhitze entwickeln diese Verbindungen Schwefelsäure, und zurück bleiben die tantalähnlichen Säuren im reinen Zustande, als weisse Stücke, die bei gelindem Drucke zu einem weissen Pulver zerfallen.

Die B-Sulphate bilden sich, wenn man zu den Lösungen der tantalähnlichen Säuren in Salzsäure Schwefelsäure oder schwefelsaures Kali setzt. Dadurch entstehen pulverförmige Niederschläge, die in ihrem Aeussern grosse Aehnlichkeit mit den A-Sulphaten haben, die aber mehr Schwefelsäure enthalten, als letztere und die sich auch zum Theil gegen concentrirte kochende Salzsäure anders verhalten, als die A-Sulphate. Durch Waschen mit Wasser verlieren sie Schwefelsäure und verwandeln sich in A-Sulphate.

Die C-Sulphate der tantalähnlichen Säuren bilden sich, wenn man ihre Natronsalze mit einer hinreichenden Menge von saurem schwefelsauren Ammoniak schmilzt. Dabei

werden die Natronsalze zerlegt und es bilden sich ganz klare Salzmassen, die sich in kaltem Wasser ganz klar lösen. Wenn man aber diese Lösungen erwärmt, so scheiden sich die C-Sulphate als der Thonerde ähnliche durchscheinende Niederschläge ab. Die C-Sulphate verlieren beim Waschen mit Wasser fortwährend Schwefelsäure und verwandeln sich endlich in Hydrate der tantalähnlichen Säuren.

Das Verhalten der Nitate und der B-Sulphate der tantalähnlichen Säuren gegen concentrirte kochende Salzsäure ist sehr verschieden und bietet ein Hilfsmittel dar, um ilmenige Säure von Ilmensäure und niobige Säure von Niobsäure zu trennen. Bei Untersuchung dieses Verhaltens ist aber zu berücksichtigen, dass die Niederschläge im frisch gefällten Zustande angewandt und rasch abfiltrirt werden müssen. Auch darf man sie nicht auswaschen. Lässt man die Niederschläge längere Zeit stehen, verliert man viel Zeit beim Filtriren oder wäscht man sie auf dem Filter aus, so gehen die Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure und Schwefelsäure leicht in den unlöslichen Zustand über und man erhält fehlerhafte Resultate. Die Niederschläge müssen, auf schnell laufendem groben Filtrirpapiere gesammelt werden und sogleich, nachdem sie eben abgetropft haben, noch feucht vom Filter genommen und mit einer Menge concentrirter Salzsäure gekocht werden, die nicht unter 5 Unzen Säure auf 20 Gran wasserfreier tantalähnlicher Säure betragen darf. Die feuchten Niederschläge zerreiße man mit der Salzsäure zur Entfernung aller Klumpen, schütte die ganze homogene Flüssigkeit in einen geräumigen Glaskolben und bringe sie im Sandbade zum Kochen. Hierauf setze man der sauren Flüssigkeit die doppelte Menge der angewandten Salzsäure kochendes Wasser zu.

Unter diesen Umständen verhalten sich die verschiedenen Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure wie folgt:

Das Nitrat der niobigen Säure (Pelopsäure), Nb, bleibt vollständig ungelöst, wenn es rein war. Ist der niobigen

Säure viel Niobsäure beigemenget, so löst sich die niobige Säure grösstentheils auf.

Das Nitrat der tantaligen Säure bleibt grösstentheils ungelöst. Von 20 Gran tantaliger Säure blieben 15 Gran ungelöst und nur 5 Gran wurden von 5 Unzen kochender Salzsäure gelöst.

Das Nitrat der ilmenigen Säure verhält sich ganz so, wie das Nitrat der tantaligen Säure. Der grösste Theil blieb ungelöst und nur ein kleiner Theil der ilmenigen Säure wurde von der kochenden Salzsäure gelöst. Ist aber der ilmenigen Säure viel Ilmensäure beigemenget, so löst sie sich grösstentheils auf.

Die Nitrate der Ilmensäure und Niobsäure werden von der kochenden Salzsäure vollständig gelöst, nachdem ihnen ihre doppelte Menge kochendes Wasser zugesetzt wurde. Ohne Zusatz von Wasser bleiben die sauren Flüssigkeiten trübe von einer weissen Ausscheidung, die unlöslich in concentrirter, aber löslich in verdünnter Salzsäure ist.

Was die Verbindungen der Schwefelsäure mit den tantalähnlichen Säuren anbelangt, so sind die A-Sulphate der tantalähnlichen Säuren alle unlöslich in kochender Salzsäure. Eben so sind die B-Sulphate der niobigen und ilmenigen Säure unlöslich. Dagegen lösen sich die B-Sulphate der Ilmensäure und der Niobsäure vollständig in kochender Salzsäure auf.

*Bemerkungen über die Trennung von Tantal, Niobium und Ilmenium, so wie über die Zusammensetzung des Columbites von Middletown.*

Aus vorstehend beschriebenem Verhalten der Nitrate und Sulphate der tantalähnlichen Säuren gegen concentrirte kochende Salzsäure ergibt sich, dass es keine Schwierigkeit macht, niobige Säure von Niobsäure und ilmenige Säure von Ilmensäure zu trennen. Man behandle nämlich, wie später noch ausführlich angegeben werden wird, die B-Sulphate dieser Verbindungen mit kochender Salzsäure, wobei sie zerlegt werden. Eben so giebt das besondere Verhalten des tantaligen Chlorids gegen concen-

trirte Salzsäure ein Mittel an die Hand, tantalige Säure von den anderen tantalähnlichen Substanzen zu trennen. Man löse nämlich die Chloride in concentrirter Salzsäure. Dabei wird die tantalige Säure fast vollständig abgeschieden, während die anderen Chloride gelöst bleiben. Dagegen ist bis jetzt noch keine Methode bekannt, um Niobium von Ilmenium zu trennen. Dass übrigens die im Samarskit, Aeschynit und Fluo-Pyrochlor enthaltenen Oxyde des Ilmeniums kein Niobium enthielten, dürfte aus der constanten Gleichheit der Zusammensetzung ihrer Natronsalze und Chloride unzweifelhaft hervorgehen. Wenn dieselben Gemenge gewesen wären, so hätten die aus diesen Mineralien abgeschiedenen Säuren grössere Schwankungen in den specifischen Gewichten und die mit ihnen dargestellten Salze und Chloride grössere Schwankungen in ihrer Zusammensetzung zeigen müssen, als dies der Fall war. Die Ilmensäure aus Aeschynit hatte nämlich ein spec. Gewicht von 3,95—4,20; die aus Samarskit von 4,02. Das Natronsalz der Ilmensäure aus Aeschynit enthielt 20,84—21,04 p. C., das der Ilmensäure aus Samarskit 20,82 p. C. Natron. Das weisse Chlorid der Säure aus Aeschynit enthielt 50,26 p. C., das der Säure aus Samarskit 50,24 p. C., und das der Säure des Fluo-Pyrochlors 50,13 p. C. Chlor. Natronsalze der ilmenigen Säure aus Samarskit, die durch verschiedene Bereitungen dargestellt worden waren, nachdem man zuvor die ilmenige Säure den verschiedensten Behandlungen, theils durch Einwirkung von concentrirten Säuren, theils durch fractionirte Krystallisationen unterworfen hatte, gaben stets eine constante Zusammensetzung, indem der Natrongehalt nur in den engen Gränzen von 22,23—22,53 schwankte. Differenzen, die nicht grösser sind, als sie gewöhnlich durch Beobachtungsfehler bewirkt werden. Es dürfte demnach die Annahme als gerechtfertigt erscheinen, dass sowohl Aeschynit, als Samarskit und Fluo-Pyrochlor von tantalähnlichen Substanzen nur ilmenige und Ilmensäure, ohne alle Beimengungen von Oxyden des Niobiums enthalten. Dagegen können in anderen Mineralien Gemenge der Oxyde des Ilmeniums und Niobiums enthalten sein. Um dies zu entscheiden,

bleibt nichts übrig, als eine sorgfältige Vergleichung der specifischen Gewichte und der Zusammensetzung der Chloride und der Natronsalze dieser Gemenge mit denen der reinen Substanzen.

Ein solehes Mineral, welches ein Gemenge von niobiger und ilmeniger Säure enthält, ist der Columbit von Middletown. Die in diesem Mineral enthaltene tantalähnliche Substanz wurde bereits im Jahre 1801 von Hatchett untersucht, für einfach gehalten und Columbium genannt. 1809 glaubte Wollaston zu finden, dass das Columbium identisch sei mit Tantal, obgleich es Wollaston nicht entging, dass die im Columbite enthaltene metallische Säure ein geringeres spec. Gewicht habe, als die Säure des Tantalits. 1847 untersuchte H. Rose den Columbit von Middletown. Er fand, dass die in diesem Minerale enthaltene metallische Säure im Allgemeinen die Eigenschaften hatte, wie die aus Columbit von Bodenmais abgeschiedene. Nur ihr spec. Gew. war niedriger, woraus H. Rose schloss, dass der Columbit von Middletown, eben so wie der von Bodenmais, ein Gemenge von Niobsäure und Pelopsäure enthalte; nur wäre im amerikanischen Columbite, wegen seines geringeren spec. Gewichts, mehr Niobsäure und weniger Pelopsäure enthalten, als im bayrischen. Später wurde der Columbit von Middletown auch von mir untersucht. Ich fand, dass nicht allein das spec. Gew. der in diesem Minerale enthaltenen tantalähnlichen Säuren niedriger, als das der im Columbite von Bodenmais enthaltenen sei, sondern, dass sie auch eine grössere Sättigungs-Capacität hatten, woraus ich schloss, dass der Columbit von Middletown, neben den Oxyden des Niobiums, auch Ilmen-säure enthalten müsse.

Die Richtigkeit dieses Schlusses hat sich bei der kürzlich angestellten neuen Untersuchung der tantalähnlichen Säuren des Columbites von Middletown bestätigt. Da dieses Mineral das erste ist, in dem ein Zusammenvorkommen von Oxyden des Niobiums und Ilmeniums nachgewiesen werden konnte, so wird die Untersuchung der tantalähnlichen Säuren dieses Minerals zugleich als Beispiel dienen können, wie aus Gemengen von Säuren des

Niobiums und Ilmeniums, die nicht direct geschieden werden können, die Quantität der Gemengtheile gefunden werden kann:

Der Columbit von Middletown wurde durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen, die noch feuchte tantalähnliche Säure mit Schwefelammonium digerirt und dadurch etwas Zinnoxid und Wolframsäure ausgezogen. Die von Schwefeleisen schwarz gefärbte tantalähnliche Säure wurde mit Salzsäure digerirt, wobei sich das Eisen löste und tantalähnliche Säuren zurückblieben, die stark ausgeglüht wurden. Die so dargestellten rohen tantalähnlichen Säuren waren jetzt ganz weiss und hatten ein spec. Gew. von 5,10. Vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz in der innern Flamme geschmolzen, entstand ein blaues Glas. Diese blaue Färbung war aber der tantalähnlichen Säure nicht eigenthümlich, sondern rührte von Wolframsäure her, die durch Schwefelammonium nicht vollständig aus der tantalähnlichen Säure ausgezogen worden war. Am Besten gelang es, dieselbe vollständig abzuscheiden, wenn man die tantalähnliche Säure mit Natronhydrat schmolz, das Salz in kochendem Wasser löste und diese Lösung unter fortwährendem Umrühren in überschüssige Salzsäure goss. Dabei wurden die tantalähnlichen Säuren gelöst und die Wolframsäure schied sich in weissen Flocken ab, die abfiltrirt werden konnten. Aus der sauren Lösung fällte jetzt überschüssiges Ammoniak tantalähnliche Säuren, die das Phosphorsalz nicht mehr blau, sondern braun färbten.

57 Gran dieses Gemenges von tantalähnlichen Säuren wurden mit Natronhydrat geschmolzen, in Wasser gelöst, mit Salpetersäure in Ueberschuss versetzt und mit Ammoniak neutralisirt. Der Niederschlag bestand jetzt aus Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure. Er wurde, ohne ausgewaschen zu werden, noch feucht vom Filter genommen, mit 15 Unzen concentrirter Salzsäure gekocht und zu der sauren Flüssigkeit 30 Unzen kochendes Wasser gesetzt. Dabei blieb der grösste Theil der tantalähnlichen Säuren, nämlich 38 Gran, ungelöst. In der filtrirten sauren Flüssigkeit wurden 600 Gran schwefel-

saures Kali gelöst. Es bildete sich dabei nach und nach ein weisser Niederschlag von B-Sulphaten. Nach 24 Stunden wurde die saure Flüssigkeit mit kohlenstoffsaurem Natron abgestumpft und zuletzt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt. Der Niederschlag wurde, ohne ausgewaschen zu werden, noch feucht vom Filter genommen und wieder mit 5 Unzen concentrirter Salzsäure gekocht. Jetzt blieben 5,75 Gran B-Sulphate ungelöst und aus der sauren Lösung fällte Ammoniak 13,25 Gran tantalähnliche Säure.

Man erhielt also aus jenen 57 Gran des Gemenges der tantalähnlichen Säuren des Columbits von Middletown:

Säuren aus der in Salzsäure unlöslichen Verbindung mit Salpetersäure	38,00 Gran
Säuren aus den in Salzsäure unlöslichen B-Sulphaten	5,75 „
In Salzsäure lösliche tantalähnliche Säure	13,25 „
	<u>57,00 Gran</u>

Die in Salzsäure lösliche tantalähnliche Säure hatte nach dem Ausglühen ein spec. Gew. von 4,05. Sie färbte das Phosphorsalz stark braun und verhielt sich in jeder Beziehung wie Ilmensäure.

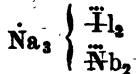
Das in Salzsäure unlösliche Gemenge der tantalähnlichen Säuren hatte ein spec. Gew. von 5,17. Es verhielt sich gegen Reagentien, wie ein Gemenge von niobiger Säure und ilmeniger Säure und bildete mit Natron ein krystallisirtes Salz, das aus verworrenen Anhäufungen kleiner glasglänzender Prismen bestand. Dieses Salz enthielt im wasserfreien Zustande:

Tantalähnliche Säuren	78,85
Natron	21,15
	<u>100,00</u>

Da die Verbindungen der in diesem Natronsalze enthaltenen tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure und Schwefelsäure in concentrirter kochender Salzsäure unlöslich waren, und sich sonst ganz wie ein Gemenge von niobiger Säure und ilmeniger Säure verhielten, was sowohl durch das spec. Gewicht als auch durch die quantitative Zusammensetzung des Natronsalzes bestätigt wird, so lässt



sich die in diesem Gemenge enthaltene Proportion beider Säuren aus der Zusammensetzung dieses Natronsalzes berechnen. Ilmenigsaures Natron ist nämlich nach der Formel  $\text{Na}_2\text{Il}_2$  und niobigsaures Natron nach der Formel  $\text{Na}_2\text{Nb}_2$  zusammengesetzt. Die Formel obigen Gemenges der Natronsalze beider Säuren wäre demnach



Das Atomgewicht des aus Columbit von Middletown dargestellten Gemenges von  $\text{Il}$  und  $\text{Nb}$  beträgt, aus obigem Natronsalze berechnet, 2185,95. Das Atomgewicht von  $\text{Il}$  ist 2042,0 und das von  $\text{Nb}$  ist 2230,14. Jenes Gemenge bestand demnach aus 3,2 Theilen niobiger Säure und 1 Th. ilmeniger Säure. In 100 Theilen würden demnach die tantalähnlichen Säuren des Columbits von Middletown bestehen aus:

Niobiger Säure	58,44
Ilmeniger Säure	18,26
Ilmensäure	23,30
	<hr/>
	100,00

Bei dieser Art von Berechnung der Zusammensetzung von Gemengen von Oxyden des Ilmeniums und Niobiums hat man aber darauf zu sehen, dass in dem Natronsalze, dessen Zusammensetzung der Berechnung zu Grunde gelegt wird, nur Säuren von gleicher stöchiometrischer Constitution enthalten sind, was durch vorhergehende Scheidung der Nitate und B-Sulphate der tantalähnlichen Säuren vermittelt Salzsäure bewirkt werden muss. In dem oben untersuchten Natronsalze waren nur  $\text{Il}$  und  $\text{Nb}$  enthalten. Wäre ihm  $\text{Il}$  oder  $\text{Nb}$  beigemischt gewesen, so hätten Doppelsalze entstehen können, deren Natrongehalt sehr schwankend ist. Ich habe früher mit den ungeschiedenen tantalähnlichen Säuren desselben Stücks von Columbit von Middletown, was auch zu diesen Untersuchungen diente, mit Natron ein basisches Doppelsalz erhalten, welches 25,38 p. C. Wasser und 24,59 p. C. Natron enthielt. Dieses Doppelsalz bestand demnach im wasserfreien Zustande aus:

		Sauerstoff. Gefund. Berechn.		
Niobiger Säure	44,07	7,94	1,26	1,26
Ilmeniger „	13,77			
Ilmensäure	17,57	3,28	0,52	0,57
Natron	24,59	6,29	1	1
	<u>100,00</u>			

Dieses Doppelsalz war demnach  $3\text{Na} \left\{ \begin{array}{c} \text{Nb} \\ \text{Ti} \end{array} \right\} + 2\text{Na}_2\text{O}$  und

im wasserhaltigen Zustande  $3\text{Na} \left\{ \begin{array}{c} \text{Nb} \\ \text{Ti} \end{array} \right\} + 2\text{Na}_2\text{O} + 35\text{H}$ .

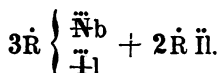
Columbit von Middletown, mit einem spec. Gew. von 5,80 und zwar dasselbe Stück, welches auch zu vorstehender Analyse der in diesem Minerale enthaltenen tantalähnlichen Säuren gedient hatte, gab bei meinen früheren Versuchen:

Wolframsäure	0,26
Tantalähnliche Säuren	78,22
Zinnsäure	0,40
Eisenoxydul	14,06
Manganoxydul	5,63
Magnesia	0,49
	<u>99,06</u>

Nach vorstehender Analyse der in diesem Minerale enthaltenen tantalähnlichen Säuren würde der Columbit von Middletown bestehen aus:

		Sauerstoff. Gefund. Berechn.			
Wolframsäure	0,26	0,05	8,28	1,81	1,80
Niobige Säure	45,71	6,14			
Ilmenige Säure	14,28	2,09	3,48	0,76	0,80
Ilmensäure	18,23	3,40			
Zinnsäure	0,40	0,08			
Eisenoxydul	14,06	3,12	4,57	1	1
Manganoxydul	5,63	1,26			
Magnesia	0,49	0,19			
	<u>99,06</u>				

Die Formel des Columbites von Middletown wäre demnach:



*Trennung der niobigen Säure von Niobsäure und Zusammensetzung des Columbits von Bodenmais.*

Der Columbit von Bodenmais enthält ein Gemenge von niobiger Säure und von Niobsäure. Zu ihrer Scheidung verfähre man wie folgt: Man schmelze 20 Gran des Gemenges beider Säuren mit einer hinreichenden Menge von Natron - Hydrat und löse die Salzmasse in kochendem Wasser. Zu dieser Lösung setze man Salpetersäure in Ueberschuss und sättige hierauf mit Ammoniak. Dabei werden die tantalähnlichen Säuren vollständig in Verbindung mit Salpetersäure gefällt. Diesen Niederschlag bringe man sogleich auf ein Filter von grobem Papier und lasse ihn abtropfen, wasche ihn aber nicht aus. Sobald der Niederschlag abgetropft hat, nehme man ihn noch feucht vom Filter und mische ihn recht gleichförmig mit 5 Unzen concentrirter Salzsäure, wobei man darauf zu sehen hat, dass keine Klumpen bleiben. Die saure Flüssigkeit giesse man in einen geräumigen Glaskolben, erhitze sie im Sandbade zum Kochen und setze ihr, sobald sie kocht, 12 Unzen kochendes Wasser zu. Hierbei wird die Niobsäure vollständig gelöst und die niobige Säure würde vollständig ungelöst bleiben, wenn sie rein gewesen wäre. Bei Gegenwart von Niobsäure löst sich aber stets ein grosser Theil niobiger Säure auf. Man sammle die ungelöste niobige Säure auf einem Filter und wäge sie. In der sauren filtrirten Flüssigkeit löse man 200 Gran schwefelsaures Kali. Dabei scheidet sich nach und nach ein weisser Niederschlag ab, dessen Bildung nach 24 Stunden beendet ist. Man sättige jetzt die saure Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Natron und fälle dadurch auch die in der sauren Flüssigkeit gelöst gebliebenen tantalähnlichen Säuren zusammen mit jenem Niederschlage. Man hat jetzt ein Gemenge von B-Sulphaten von niobiger Säure und von Niobsäure, so wie von Niobsäure-Hydrat vor sich. Man sammle den Niederschlag auf einem Filter und behandle ihn abermals, ganz so wie die Nitrate, mit 5 Unzen concentrirter Salzsäure, indem man den Niederschlag, ohne ihn zuvor auszuwaschen, noch feucht vom Filter nimmt, ihn mit der

Säure kocht und kochendes Wasser zusetzt. Jetzt bleibt das B-Sulphat der niobigen Säure vollständig ungelöst und in der sauren Flüssigkeit ist reine Niobsäure gelöst, die durch Ammoniak gefällt wird. Nach starkem Glühen dieser Niederschläge bleiben reine niobige und Niobsäure zurück. Das zu dieser Analyse verwendete Gemenge von Niobsäure und niobiger Säure aus Columbit von Bodenmais hatte ein spec. Gewicht von 5,71. Es zerfiel in:

Niobige Säure (Pelopsäure)	56,0
Niobsäure	44,0
	100,0

Die abgeschiedene niobige Säure hatte ein spec. Gew. von 5,65 und die Niobsäure von 4,81.

Der Columbit von Bodenmais würde demnach, wenn man nachstehender Berechnung H. Rose's Analyse dieses Minerals mit dem spec. Gewicht von 6,39 zu Grunde legt, bestehen aus:

		Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Niobige Säure (Pelopsäure)	45,40	6,10	1,50	1,50
Niobsäure	35,67	6,15	6,23	1,54
Zinnsäure	0,45	0,08		
Eisenoxydul	14,30	3,17	4,05	1
Manganoxydul	3,85	0,86		
Kupferoxyd	0,13	0,02		
	99,80			

Diese Proportion giebt für den Columbit von Bodenmais die Formel:  $R\ddot{N}b_2 + 3R\ddot{N}b$ .

*Trennung der ilmenigen Säure und der Ilmensäure, und Zusammensetzung des Samarskits, Ytterilmenits, Aeschynits und Fluopyrochlors von Miask.*

Bei der Trennung der Ilmensäure und ilmenigen Säure kann man ganz so verfahren, wie bei der Trennung der Niobsäure und niobigen Säure angegeben wurde. Der Unterschied der dabei eintretenden Erscheinungen besteht nur darin, dass bei der Behandlung des Gemenges der Nitrats von ilmeniger und Ilmensäure mit concentrirter Salzsäure, nach Zusatz von kochendem Wasser oft eine ganz klare Lösung entsteht, was seinen Grund darin hat, dass ilmenige Säure, bei Gegenwart von Ilmensäure, noch

löslicher in kochender Salzsäure ist, als niobige Säure bei Gegenwart von Niobsäure. Nach Zusatz von schwefelsaurem Kali zu der salzsauren Lösung entsteht nach und nach ein Niederschlag von B-Sulphaten. Wenn man nach 24 Stunden die saure Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Natron sättigt und den Niederschlag von Neuem mit concentrirter Salzsäure behandelt, so bleibt das B-Sulphat der ilmenigen Säure ungelöst und in der sauren Lösung ist reine Ilmensäure enthalten.

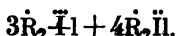
Das aus Samarskit erhaltene Gemenge von ilmeniger und Ilmensäure hatte ein spec. Gewicht von 4,91. Bei der Analyse zerfiel es in:

Ilmenige Säure	59,0
Ilmensäure	41,0
	100,0

Die abgeschiedene ilmenige Säure hatte ein spec. Gewicht von 4,80—5,0; die Ilmensäure dagegen von 4,02. Samarskit mit einem spec. Gewichte von 5,64 bestand nach meinen Versuchen aus:

		Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.	
Ilmenige Säure	33,25	4,88	0,67	0,64	
Ilmensäure	23,11	4,31	0,59	0,57	
Magnesia	0,50	0,19			
Manganoxydul	1,20	0,26			
Eisenoxydul	8,87	1,97			
Uranoxydul	16,63	1,84	} 7,28	1	
Yttererde	13,29	2,64			
Ceroxydul	} 2,85	} 0,38			1
Lanthanerde					
Glühverlust	0,33				
	100,03				

Diese Proportion giebt für den Samarskit die Formel:



Bekanntlich hält H. Rose die tantalähnlichen Säuren des Samarskites für Niobsäure. In der That stimmt das spec. Gewicht des im Samarskite enthaltenen Gemenges von Ilmensäure und Ilmeniger Säure = 4,91 mit dem der Niobsäure = 4,66—5,26 überein. Ausserdem löst sich die Verbindung jenes Gemenges mit Salpetersäure vollständig in concentrirter Salzsäure auf; auch erhält man mit den

im Samarskite enthaltenen tantalähnlichen Säuren ein weisses Chlorid, welches ganz die äussere Beschaffenheit des weissen Chlorids des Niobiums hat. Alle diese Erscheinungen stimmen so nahe mit denen, welche man unter gleichen Umständen mit reiner Niobsäure erhält, überein, dass ich mich selbst durch dieselben zu der Annahme verleiten liess, dass der Samarskit Niobsäure enthalte. Dies ist aber nicht richtig. Denn wenn man mit den Säuren des Samarskites B-Sulphate darstellt und dieselben mit concentrirter Salzsäure behandelt, so werden sie zerlegt und man erhält Säuren, die sich in jeder Beziehung wie reine Ilmensäure und ilmenige Säure verhalten.

Durch Auffindung der Ilmensäure und ilmenigen Säure im Samarskite fällt der wesentliche Unterschied zwischen Samarskit und Ytterilmenit hinweg. Der Ytterilmenit unterscheidet sich nämlich vom Samarskite jetzt blos noch durch einen geringen, bis 5,9 p. C. steigenden Gehalt von Titansäure und durch einen viel geringeren Gehalt von Uranoxydul. Beide Umstände bewirken, dass das spec. Gewicht des Ytterilmenits etwas niedriger ist, als das des Samarskites, nämlich 5,39 — 5,45 statt 5,61 — 5,64. Da die Titansäure Ilmensäure vertritt, so folgt, dass das im Ytterilmenite enthaltene Gemenge von tantalähnlichen Säuren aus mehr ilmeniger Säure und weniger Ilmensäure besteht, als das im Samarskite enthaltene. Daher kommt es auch, dass die mit diesen verschiedenen Gemengen dargestellten Natronsalze verschiedene Mengen Natron enthielten. Mit den aus Ytterilmenit erhaltenen Gemengen von Ilmensäure und ilmeniger Säure entstand mit Natron ein basisches Doppelsalz, welches 28,39 p. C. Natron enthielt, während mit dem aus Samarskit erhaltenen Gemenge ein Salz entstand, welches nur 21,5 p. C. Natron enthielt.

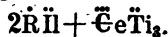
Der Ytterilmenit bestand aus:

Ilmeniger Säure	}	57,81
Ilmensäure		
Titansäure		5,90
Yttererde		18,30
Eisenoxydul		13,61
Manganoxydul		0,31
Kalkerde		0,50
Uranoxydul		1,87
Ceroxydul	}	2,27
Lanthanerde		
		<u>100,57</u>

Im Aeschynit ist reine Ilmensäure, mit einem spec. Gewicht von 3,95—4,20, enthalten. Ihr B-Sulphat löst sich vollständig in kochender concentrirter Salzsäure auf und unterscheidet sich dadurch von den im Samarskite und Ytterilmenite enthaltenen Gemengen von Ilmensäure und ilmeniger Säure. Die Zusammensetzung des Aeschynits ist demnach:

		Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Ilmensäure	33,20	6,19	1,99	2,00
Titansäure	25,90	10,28	3,31	3,00
Ceroxyd	22,20	4,59	1,48	1,50
Ceroxydul	5,12	0,76		
Lanthanerde	6,22	0,89	3,10	1
Yttererde	1,28	0,25		
Eisenoxydul	5,45	1,21		
Glühverlust	1,20			
	<u>100,57</u>			

Diese Proportion giebt für den Aeschynit die Formel:



Die im Fluo-Pyrochlor von Miask enthaltene tantal-ähnliche Säure ist ein Gemenge von ilmeniger Säure und Ilmensäure. Das spec. Gewicht der gemengten Säuren betrug 4,53. Durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure zerfielen sie in:

Ilmenige Säure	76,03
Ilmensäure	23,97
	<u>100,00</u>

Die abgeschiedene ilmenige Säure hatte ein spec. Gewicht von 5,0. Sie gab ein Natronsalz, welches im wasserfreien Zustande bestand aus:

Ilmenige Säure	77,76
Natron	22,24
	<u>100,00</u>

und ein weisses Chlorid, welches enthielt:

Ilmenium	49,87
Chlor	50,13
	100,00

Beide Proportionen stimmen genau überein mit den entsprechenden Verbindungen der reinen ilmenigen Säure und des reinen Ilmeniums. Der Fluo-Pyrochlor von Miask kam also von tantalähnlichen Substanzen nur Oxyde von Ilmenium, ohne alle Beimengung von Oxyden des Niobiums oder Tantals enthalten. Die Zusammensetzung dieses Minerals ist demnach bei Benutzung der schon früher mitgetheilten Analyse:

	Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Ilmenige Säure	46,25	6,79	0,959
Ilmensäure	14,58	2,72	} 4,66
Titansäure	4,90	1,94	
Ceroxydul	} 15,23	2,03	} 7,08
Lanthanerde		0,94	
Yttererde	0,94	0,18	} 1
Eisenoxydul	2,23	0,49	
Kalkerde	9,80	2,80	} 1
Magnesia	1,46	0,55	
Kalium	0,54	0,11	} 0,92
Natrium	2,69	0,92	
Fluor	2,21		
	100,83		

Aus vorstehender Proportion folgt, dass das Fluor im Fluo-Pyrochlor Sauerstoff vertrete. Die Formel dieses Mi-

nerals ist demnach:  $\text{R}\ddot{\text{I}}\text{l} + \text{R}_2 \left\{ \begin{array}{l} \ddot{\text{N}} \\ \ddot{\text{T}}\text{i} \end{array} \right\} + 2,21 \text{ p. C. Fl.}$

*Specielle Bemerkungen über Tantal und einige seiner Verbindungen, so wie über die Zusammensetzung des Tantalits und Ytterotantalits.*

In Betreff der stöchiometrischen Constitution der Tantalensäure sind die Ansichten sehr abweichend, indem für dieselbe die Formeln  $\ddot{\text{T}}\text{a}$ ,  $\ddot{\text{T}}\text{a}$  und  $\ddot{\text{T}}\text{a}$  aufgestellt wurden. Es ist dies um so weniger zu verwundern, als bisher noch so wenige Verbindungen der Tantalensäure mit messbaren Krystallen bekannt sind. Die Form des Tantalits ist zwar genau untersucht worden, aber sie stimmt nicht mit Formen von Mineralien mit sicher erkannter stöchiometrischer Con-



stitution überein und giebt daher keinen Anhaltspunkt. Ausserdem kommt noch eine krystallisirte Verbindung vor, die Tantalsäure enthalten soll, nämlich der Fergusonit. Die Form dieses Minerals hat grosse Aehnlichkeit mit Scheelit. Wenn es sicher wäre, dass der Fergusonit ächte Tantalsäure enthalte, so würde dies darauf hindeuten, dass die tantalige Säure isomorph mit wolframiger Säure sei, von der sie auch im Ytterotantalite vertreten wird. Aber es ist noch auszumitteln, ob im Fergusonite auch ächte Tantalsäure vorkommt, oder ob die in diesem Minerale enthaltene tantalähnliche Substanz nicht niobige Säure oder ilmenige Säure ist. Erst durch die Untersuchung der quantitativen Zusammensetzung der Verbindungen von Niobium und Ilmenium und des Verhaltens ihrer Sauerstoff-Verbindungen gegen Salzsäure konnte es wahrscheinlich gemacht werden, dass die Tantalsäure nach der Formel  $\overline{\text{Ta}}$  zusammengesetzt, und dass sie demnach als tantalige Säure zu betrachten sei. Die tantalige Säure verhält sich nämlich gegen Salzsäure gerade so, wie die niobige und ilmenige Säure; sie bildet Natronsalze, die mit den Natronsalzen dieser Säuren die grösste Aehnlichkeit haben und giebt ein gelbes Chlorid, welches in seiner äussern Beschaffenheit ganz mit den gelben Chloriden von Niobium und Ilmenium übereinstimmt.

Es wurde also angenommen, dass die tantalige Säure nach der Formel  $\overline{\text{Ta}}$  und das gelbe tantalige Chlorid nach der Formel  $\text{Ta}_2\text{Cl}_3$  zusammengesetzt sei. Unter dieser Voraussetzung ist das krystallisirte tantaligsaure Natron  $\text{Na}\overline{\text{Ta}}$ . Da nun das tantaligsaure Natron 19,72 p. C. Natron und das gelbe tantalige Chlorid 50,66 p. C. Chlor enthält, so erhält man, bei der Annahme, dass das Atomgewicht des Natrons 390,90 und das des Chlors 443,28 betrage, als Atomgewicht des Tantals folgende Zahlen:

Aus dem Natronsalz	645,67
„ „ tantaligen Chloride	647,50
Im Mittel also	646,59.

Hiernach würden die bis jetzt bekannten Verbindungen folgende Zusammensetzung haben:

Tantalige Säure =  $\ddot{T}a$ .

	Berechnet.
2Ta = 1293,18	81,17
3O = 300,00	18,83
$\ddot{T}a = 1593,18$	100,00

Tantaliges Chlorid =  $Ta_2Cl_3$ .

	Berechnet.	Gefunden.
2Ta = 1293,18	49,30	49,34
3Cl = 1329,84	50,70	50,66
$Ta_2Cl_3 = 2623,02$	100,00	100,00

Wasserfreies tantaligsaures Natron =  $\dot{N}a\ddot{T}a$ .

	Berechnet.	Gefunden.	
		a.	b.
1 $\ddot{T}a = 1593,18$	80,29	80,28	80,115
1 $\dot{N}a = 390,90$	19,71	19,72	19,885
$\dot{N}a\ddot{T}a = 1984,08$	100,00	100,00	100,000

Das krystallisirte tantaligsaure Natron enthält verschiedene Proportionen von Wasser, nämlich 5 und 7 Atome. Diese Verbindungen bestanden aus:

 $\dot{N}a\ddot{T}a + 5\dot{H}$ .

	Berechnet.	Gefunden.
1 $\dot{N}a\ddot{T}a = 1984,08$	77,92	77,49
5 $\dot{H} = 562,50$	22,08	22,51
$\dot{N}a\ddot{T}a + 5\dot{H} = 2546,58$	100,00	100,00

 $\dot{N}a\ddot{T}a + 7\dot{H}$ .

	Berechnet.	Gefunden.
1 $\dot{N}a\ddot{T}a = 1984,08$	71,58	71,15
7 $\dot{H} = 787,50$	28,42	28,85
$\dot{N}a\ddot{T}a + 7\dot{H} = 2771,58$	100,00	100,00

Berechnet man nach dem neuen Atomgewicht des Tantals die Zusammensetzung des braunen Tantaloxys, des Schwefeltantals, des Tantalits und des Ytterotantalits, so erhält man für diese Verbindungen folgende Proportionen:

Braunes Tantaloxyd =  $\dot{T}a_2\ddot{T}a$ .

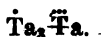
Das braune Tantaloxyd entsteht nach Berzelius, wenn man tantalige Säure in die Spur eines Kohlentiegels,

welche nur die Weite eines Federkiels haben darf, einpresst und eine Stunde lang im heftigsten Gebläsefeuer glüht. Es entsteht dabei eine ungeschmolzene poröse graue Masse, die ein dunkelbraunes Pulver giebt. Nach Berzelius nehmen 100 Theile des braunen Oxyds beim Glühen an der Luft 3,5—4,2, im Mittel also 3,85 Theile Sauerstoff auf und verwandeln sich daher in 103,85 Theile tantalige Säure. Diese enthält 84,29 Theile Tantal.

100 Theile braunes Tantaloxyd bestehen demnach aus:

Tantal	84,29
Sauerstoff	15,71
	100,00

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Proportion:



Diese giebt nämlich:

	Berechnet.	Gefunden.
5 Ta = 3232,95	84,35	84,29
6 O = 600,00	15,65	15,71
$\text{Ta}_3\overset{\text{III}}{\text{Ta}}$ = 3832,95	100,00	100,00



Schwefeltantal bildet sich nach H. Rose durch Glühen von tantaliger Säure in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff. Es ist dem Graphit ähnlich, metallglänzend, grau, mild und abfärbend. Beim Erhitzen verbrennt es unter Bildung von schwefliger Säure zu tantaliger Säure. Berzelius fand, dass dabei 100 Schwefeltantal 89,60—89,74, im Mittel also 89,67 tantalige Säure gaben. Diese enthalten 72,79 Tantal.

100 Theile Schwefeltantal bestehen demnach aus:

Tantal	72,79
Schwefel	27,21
	100,00

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel:



Diese giebt nämlich:

	Berechnet.	Gefunden.
5Ta = 3232,95	72,63	72,79
6S = 1204,50	27,37	27,21
<hr/>	<hr/>	<hr/>
Ta <sub>2</sub> Ta = 4437,45	100,00	100,00

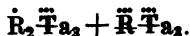
Das Schwefeltantal ist demnach dem braunen Tantal-  
oxyd äquivalent zusammengesetzt.

### Tantalit.

Die Zusammensetzung des Tantalits von Kimito ist  
schon früher wie folgt angegeben worden:

	Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Tantalige Säure	83,20	15,66	18
Zinnoxid	0,60	0,12	
Eisenoxyd	8,00	2,40	3
Manganoxyd	0,79	0,23	
Manganoxydul	6,69	1,50	2
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,28		

Die Formel des Tantalits ist demnach:



### Ytterotantalit,

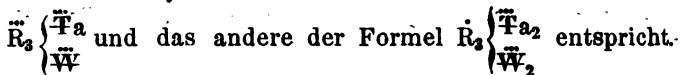
Die Zusammensetzung des Ytterotantalits ist von Ber-  
zelius, H. Rose und v. Perez wie folgt gefunden worden:

	Schwarzer Y. Berzelius.		Schwarzer Y. H. Rose u. v. Perez.	
	Sauerst.	Proport.	Sauerst.	Proport.
Tantalige Säure	51,81	9,78	58,65	11,04
Wolframige S.	2,59	0,51	0,60	0,12
Yttererde	38,51	7,66	21,25	4,22
Kalkerde	3,26	0,91	7,55	2,14
Uranoxydul	1,11	0,13	3,94	0,46
Eisenoxydul	0,55	0,12	6,29	1,39
Talkerde	—	—	1,40	0,55
Kupferoxyd	—	—	0,40	0,08
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	97,83		100,08	

	Gelber Y. Berzelius.		Schwarzer Y. Berzelius.	
	Sauerst.	Proport.	Sauerst.	Proport.
Tantalige Säure	59,50	11,20	57,00	10,73
Wolframige S.	1,25	0,24	8,25	1,67
Yttererde	29,90	5,95	20,25	4,02
Kalkerde	3,29	0,94	6,25	1,77
Uranoxydul	3,23	0,35	0,50	0,05
Eisenoxydul	2,72	0,59	3,50	0,77
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,89		95,75	

Im Ytterotantalit fanden sich also auf eine Proportion  
von Basen, die 1 Atom Sauerstoff enthielten, verschiedene  
Proportionen von tantaliger und wolframiger Säure, nämlich

Quantitäten, die 1,16, 1,26, 1,46 und 1,90 Theile Sauerstoff enthielten. Hieraus geht deutlich hervor, dass der Ytterotantalit heteromer ist und aus zwei Molekülen besteht, die zusammen krystallisiren und von denen das eine der Formel



*Specielle Bemerkungen über Niobium und einige seiner Verbindungen.*

Die stöchiometrische Constitution der niobigen Säure und Niobsäure kann nicht zweifelhaft sein, da diese Säuren zwei Chloriden äquivalent sind, in denen bei gleichen Mengen von Metall, Quantitäten von Chlor enthalten sind, die sich zu einander wie 1,5 : 2 verhalten. Die beiden Säuren sind demnach  $\ddot{N}b$  und  $\ddot{N}b$ , und die beiden Chloride entsprechen den Formeln  $Nb_2Cl_3$  und  $NbCl_2$ .

Das Atomgewicht des Niobiums wurde wie folgt gefunden. Das krystallisirte niobigsaure Natron ( $\ddot{N}a_3\ddot{N}b$ ) enthielt 20,75 und 20,84 p. C., im Mittel also 20,795 p. C. Natron. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht der niobigen Säure zu 2233,32 und das Atomgewicht des Niobiums zu 966,66.

Das gelbe Niobchlorid ( $Nb_2Cl_3$ ) enthielt 40,835 p. C. Chlor. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht des Niobiums zu 963,48.

Als Mittel dieser Versuche beträgt das Atomgewicht des Niobiums 965,07.

Hiernach würden die bis jetzt untersuchten Verbindungen des Niobiums folgende Zusammensetzung haben:



	Berechnet.
1 Nb = 965,07	82,75
2 O = 200,00	17,25
<hr/>	
$\ddot{N}b = 1165,07$	100,00



	Berechnet.
2 Nb = 1930,14	86,55
3 O = 300	13,45
<hr/>	
$\ddot{N}b = 2230,14$	400,00

*Weisses Niobchlorid* =  $\text{NbCl}_2$ .

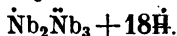
	Berechn.	Gefund.
1 Nb = 965,07	52,12	51,82
2 Cl = 886,56	47,88	48,17
$\text{NbCl}_2 = 1851,63$	100,00	100,00

*Gelbes Niobchlorid oder niobiges Chlorid* =  $\text{Nb}_2\text{Cl}_3$ .

	Berechn.	Gefund.
2 Nb = 1930,14	59,21	59,165
3 Cl = 1329,84	40,79	40,835
$\text{Nb}_2\text{Cl}_3 = 3259,98$	100,00	100,000

*Wasserfreies niobsaures Natron* =  $\text{Na}_2\text{Nb}_3$ .

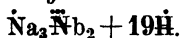
	Berechn.	Gefund.
3 Nb = 3495,21	81,74	81,70
2 Na = 781,18	18,26	18,30
$\text{Na}_2\text{Nb}_3 = 4276,39$	100,00	100,00

*Krystallisirtes 18-fach gewässertes niobsaures Natron* =

	Berechn.	Gefund.
$\text{Na}_2\text{Nb}_3 = 4276,39$	67,87	68,26
18 H <sub>2</sub> O = 2025,00	32,13	31,7 <sup>4</sup>
$\text{Na}_2\text{Nb}_3 + 18\text{H}_2\text{O} = 6301,39$	100,00	100,00

*Wasserfreies niobigsaures Natron* =  $\text{Na}_3\text{Nb}_2$ .

	Berechnet.		Gefunden.	
		a.	b.	
2 Nb = 4460,28	79,19	79,24	79,16	
3 Na = 1172,24	20,81	20,75	20,84	
$\text{Na}_3\text{Nb}_2 = 5632,55$	100,00	100,00	100,00	

*Krystallisirtes 19-fach gewässertes niobigsaures Natron*

	Berechn.	Gefund.
$\text{Na}_3\text{Nb}_2 = 5632,55$	72,50	72,42
19 H <sub>2</sub> O = 2137,50	27,50	27,58
$\text{Na}_3\text{Nb}_2 + 19\text{H}_2\text{O} = 7770,05$	100,00	100,00

*Specielle Bemerkungen über Ilmenium und die Zusammensetzung einiger seiner Verbindungen.*

Das Ilmenium bildet, eben so wie das Niobium, zwei Chloride, in denen sich bei gleicher Menge von Metall, die Quantitäten von Chlor wie 1,5 zu 2 verhalten. Ausserdem wird die Ilmensäure häufig durch Titansäure, die ilmenige Säure häufig durch wolframige Säure vertreten. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass die Ilmensäure nach der Formel  $\ddot{\text{Il}}$  und die ilmenige Säure nach der Formel  $\ddot{\text{Il}}$  zusammengesetzt sei. Das Atomgewicht des Ilmeniums wurde durch Analysen des ilmenigsauren Natrons =  $\text{Na}_2\ddot{\text{Il}}$  und des weissen Ilmenchlorids =  $\text{IlCl}_2$  gefunden.

Das wasserfreie ilmenigsaure Natron gab bei vier Analysen mit Salz von verschiedener Bereitung: 22,23, 22,42, 22,46 und 22,53 p. C., im Mittel also 22,41 p. C. Natron. Das Atomgewicht der ilmenigen Säure würde demnach nach diesen Versuchen 2030,12 und das des Ilmeniums 865,06 betragen.

Das weisse Chlorid enthielt bei zwei Versuchen, die mit den Chloriden aus der Säure des Samarskits und aus der Säure von Aeschynit angestellt wurden, in 100 Th.: 50,24 und 50,26 p. C., im Mittel also 50,25 p. C. Chlor. Hieraus ergibt sich das Atomgewicht des Ilmeniums zu 876,94.

Als Mittel beider Zahlen erhält man also als Atomgewicht des Ilmeniums die Zahl 871,00.

Hiernach würden die bis jetzt untersuchten Verbindungen des Ilmeniums folgende Zusammensetzung haben:

<i>Ilmensäure</i> = $\ddot{\text{Il}}$ .	
	Berechnet.
1 $\ddot{\text{Il}}$ = 871,00	81,33
2 O = 200,00	18,67
$\ddot{\text{Il}}$ = 1071,00	100,00

*Ilmenige Säure* =  $\text{Ti}$ .

	Berechnet.	
2Ti = 1742,00	85,31	
3O = 300,00	14,69	
$\text{Ti}$ = 2042,00	100,00	

*Ilmenchlorid* =  $\text{TiCl}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.		
		Aus Samarskit.	Aus Aeschynit.	Aus Pyrochlor.
2Ti = 871,00	49,56	49,76	49,74	49,87
2Cl = 886,56	50,44	50,24	50,26	50,13
$\text{TiCl}_2$ = 1757,56	* 100,00	100,00	100,00	100,00

*Ilmeniges Chlorid* =  $\text{Ti}_2\text{Cl}_3$ .

	Berechnet.	Gefunden.	
2Ti = 1742,00	56,71	57,56	
3Cl = 1529,84	43,29	42,44	
$\text{Ti}_2\text{Cl}_3$ = 3071,84	100,00	100,00	

*Wasserfreies ilmenigsaures Natron* =  $\text{Na}_2\text{Ti}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.			
		a.	b.	c.	d.
2Ti = 4084,00	77,69	77,77	67,58	77,54	77,47
3Na = 1172,70	22,31	22,23	22,42	22,46	22,53
$\text{Na}_2\text{Ti}_2$ = 5256,70	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*19-fach gewässertes ilmenigsaures Natron* =  $\text{Na}_2\text{Ti}_2 + 19\text{H}$ .

	Berechnet.	Gefunden.	
		a.	b.
$\text{Na}_2\text{Ti}_2$ = 5256,70	71,10	70,75	70,50
19H = 2137,50	28,90	29,25	29,50
$\text{Na}_2\text{Ti}_2 + 19\text{H}$ = 7394,20	100,00	100,00	100,00

*Wasserfreies ilmenigsaures Natron* =  $\text{Na}_2\text{Ti}_4$ .

	Berechnet.	Gefunden.		
		Aus Aeschynit.	Aus Samarskit.	
		a.	b.	
4Ti = 4284,00	78,52	78,96	79,16	79,18
3Na = 1172,70	21,48	21,04	20,84	20,82
$\text{Na}_2\text{Ti}_4$ = 5456,70	100,00	100,00	100,00	100,00



20-fach gewässertes ilmensaures Natron =  $\text{Na}_2\text{Il}_4 + 20\text{H}$ .

	Berechnet.		Gefunden.	
		a.	b.	
$\text{Na}_2\text{Il}_4 =$	5456,70	70,81	70,75	70,50
$20\text{H} =$	2250,00	29,19	29,25	29,50
$\text{Na}_2\text{Il}_4 + 20\text{H} =$	7706,70	100,00	100,00	100,00

Ausser diesen Verbindungen wurde auch noch Ilmenium und Schwefelilmenium dargestellt.

Das Ilmenium bildet sich beim Erhitzen von Chlorilmenium in einem Strome von trockenem Ammoniak. Man erhält dabei ein schwarzes Pulver, welches grosse Aehnlichkeit mit Silicium hat. Wenn man dasselbe in die Flamme einer Weingeistlampe bringt, so entzündet es sich und verglimmt wie Zunder zu weisser ilmeniger Säure. Das Schwefelilmenium kann wie das Schwefeltantal am besten durch Glühen von ilmeniger Säure in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff dargestellt werden. Es bildet ein graphitähnliches, graues, abfärbendes Pulver. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich das Schwefelilmenium und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefelsäurehaltiger ilmeniger Säure, die nach starkem Glühen reine ilmenige Säure zurücklässt. 82,50 Theile Schwefelilmenium gaben dabei 75,00 Theile ilmenige Säure. Da diese 63,98 Theile Ilmenium enthalten, so bestehen 100 Schwefelilmenium aus:

Ilmenium	77,55
Schwefel	22,45
	<hr/> 100,00

Eine solche Verbindung entspricht der Formel  $\text{Il}_2\text{S}$ ; diese giebt nämlich:

	Berechn.		Gefund.	
4Il =	3484,00	77,64	77,55	
5S =	1003,75	22,36	22,45	
$\text{Il}_2\text{S} =$	4487,75	100,00	100,00	

Das Schwefelilmenium hat demnach eine ähnliche stöchiometrische Constitution, wie das Schwefeltantal, und ist dem blauen Wolframoxyde äquivalent zusammengesetzt.

## V.

## Verschiedene Mittheilungen.

Von

C. Marx.

## 1. Eine alte chemische Gewichtsbestimmung.

Die neuere Chemie hat ihre Begründung erhalten, seitdem man mit Maass und Gewicht an die Erforschung der Stoffe ging. Einzelne, dürftige und unsichere Bestimmungen dieser Art sind auch aus früherer Zeit vorhanden. Von den Griechen hat Aristoteles das Gewicht der Luft zu ermitteln gesucht. Wie unbefriedigend ihm dieses gelungen, indem er einen luftdichten Schlauch, erst zusammengedrückt, dann aufgeblasen, in der Luft abwog, hat bekanntlich Erman nachgewiesen. Eine andere richtiger gemachte, wenn auch unrichtig gedeutete Angabe ist uns aus der Römerzeit aufbewahrt. Sie bezieht sich auf das Brennen des Kalksteins. Die Erscheinungen hierbei, besonders die des nachherigen Löschens, zogen schon sehr früh die Aufmerksamkeit und die Verwunderung der Beobachtenden auf sich. So heisst es bei Augustinus (*de Civit. Dei XXI. 4*): „Aber wie wunderbar ist es doch, dass der gebrannte Kalk, wenn er gelöscht wird, sich entzündet und wenn er vorher ganz kalt ist, gerade durch das Mittel erglüht, durch das alle anderen Körper, die im Glühen sich befinden, abgekühlt werden!“ (*Jam vero quam mirum est, quod, cum extinguitur calx viva, tunc accenditur, et cum ante sit frigida, inde fervescit, unde cuncta ferventia frigescunt!*) Dass beim Brennen die Steine an Gewicht bedeutend verlieren, entging gleichfalls der Beobachtung nicht. Der Baumeister Vitruvius, der in seinem grossen Werke alle Umstände der Mörtelbereitung mit unübertrefflicher Sachkenntniss anführt, sagt, wo er von dem Brennen der Steine handelt: „Das Gewicht der in den Ofen geworfenen Steine will nicht mehr stimmen, wenn sie herausgenommen worden, denn wiegt man sie alsdann aus, so findet man, dass, obgleich ihre Grösse unverändert geblieben, ihr Gewicht,

wegen des ausgekochten flüssigen Stoffes, sich etwa um den dritten Theil vermindert hat.“ (*Architect II. 5. Quo pondere saxa conjiciuntur in fornacem, cum eximuntur, non possunt ad id respondere; sed, cum expenduntur, eadem magnitudine permanente, excocto liquore, circiter tertia parte ponderis imminuta esse inveniuntur.*) Dass der entweichende Stoff hauptsächlich ein luftförmiger sei, war durch die damaligen Mittel der Untersuchung nicht zu erkunden; aber die Wägung war ziemlich genau. Vitruv giebt an 0,33; der chemisch reine kohlen saure Kalk verliert beim Glühen 0,44 p. C.

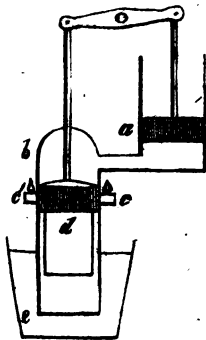
### 2. Künstliche Zusammensetzung des Alkohols.

In einer kürzlich der französischen Akademie der Wissenschaften vorgelegten Abhandlung hat Berthelot nachgewiesen, dass man, wenn man ölbildendes Gas durch concentrirte Schwefelsäure absorbiren lässt und dabei tüchtig schüttelt, durch nacherige Destillation Schwefel-Weinsäure, Alkohol und Aether daraus gewinnen könne. Er glaubt somit das schwierige Problem gelöst und Weingeist ohne Gährung dargestellt zu haben. (*Compt. rend. XL. 102: C'est la première fois, que l'Alcool est obtenu, sans l'intermédiaire d'une fermentation.*) Dieses ist aber nicht der Fall. Bereits vor 27 Jahren hat ganz dasselbe Henry Hennell gelehrt, in einer Abhandlung, worin zuerst die richtige Theorie der Aetherbildung aufgestellt wurde: *This theory is illustrated by the employment of olefiant gas, as the hydrocarbonous base: for, by combining this gas with sulphuric acid, we may form sulphovinic acid, from which we may obtain at pleasure, by varying the circumstances of the decomposition, either alcohol or ether. Philosoph. Transact. 1828. p. 365.*

### 3. Erwärmungs-Fähigkeit der Gase.

Eine bis jetzt wenig beachtete oder untersuchte Eigenschaft der gasförmigen Körper ist ihr Vermögen, Wärme aus ihren Umgebungen aufzunehmen oder an sie abzugeben. Dieses scheint von ihrer sogenannten Wärme-Lei-

tungsfähigkeit verschieden zu sein. Denn während diese bei dem Wasserstoffgas sehr gross ist (so dass, in ihren neulichen schönen Untersuchungen über die specifische Wärme, Favre und Silbermann es ein „metallisches Gas“ nannten und auch daraus die Erfahrung, dass galvanisch erglühende Dräthe darin schnell erkalten, sich leicht erklärt) wird z. B. die atmosphärische Luft für ein sehr schlechter Wärmeleiter gehalten. Aber diese nimmt dennoch die Wärme mit erstaunlicher Raschheit auf. Das zeigen die in neuerer Zeit so viel besprochenen „calorischen Maschinen.“ Vielleicht ist dieses noch das interessanteste Ergebniss derselben. Zu einem praktischen Resultat scheinen sie bisher nicht geführt zu haben. Denn so grosse Vortheile sie auch in vieler Hinsicht bieten, sie scheitern alle an der Unmöglichkeit, die Erzeugungsapparate auf die Dauer gegen die zerstörende Einwirkung der erhitzten Luft zu sichern oder die Liderungen und Stopfungen dicht zu erhalten. Zu diesem Resultat kommt Redtenbacher (die Luft-Expansion-Maschine. 1853. S. 62) und dieselbe Ansicht sprachen sofort fast alle englischen Techniker aus. Ausführlich handelt hierüber der Ingenieur Crispe in einem Vortrage, der in den *Illustrated London News*. 615. April 2. 1853 mitgetheilt ist. Unter den daselbst angegebenen, in England patentirten Maschinen ist nun folgende (von Parkinson und Crossley 1827) bemerkens-

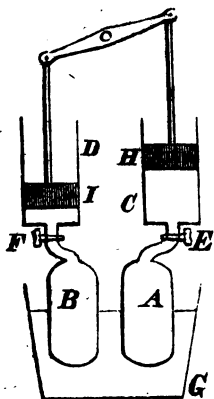


werth. Die Luft in *b* wird durch Gasflammen, welche aus den feinen Oeffnungen des Ringes *cc'* strömen, erhitzt, somit der Stempel *a* hinaufgetrieben. Mit seiner Stange verbunden, ist die Stange des Tauchers (*plunger*) *d*, der unten eine eiserne Büchse trägt. In *e* fliesst kaltes Wasser zu. Die Bewegung des Kolbens wird durch die abwechselnde Erhitzung oben und die Abkühlung unten vermittelt. Nun wird versichert,

dass die Maschine gegen „hundert“ Kolbenstösse in der Minute erzeugt habe. So schnell muss also Erwärmung

und Erhitzung der Luft gewechselt haben! Bei der Maschine von Ericson, wo die austretende heisse Luft ihre Wärme an ein System von Metallgeweben abgibt und die eintretende kalte sie daraus wieder aufnimmt, betrug die Zahl der Kolbenhübe fünfzehn in der Minute.

In neuester Zeit wandte sich Seguin zur Construction eines analogen Apparats, ging jedoch von einem andern Princip aus, nämlich von dem (in jüngster Zeit so viel besprochenen, aber, wie er behauptet, schon 1800 von seinem Onkel Montgolfier erkannten), dass die Wärme sich in mechanische Arbeit verwandle. (Der ausführliche Vortrag steht in den *Compt. rend.* XL. vom 3. Januar 1855). Wenn ein erwärmtes Gas sich ausdehnt, so verschwindet ein dieser Ausdehnung entsprechendes Quantum Wärme. Es kommt nun darauf an, um die Arbeit mit den geringsten Mitteln zu unterhalten, nur gerade diese Menge Wärme wieder zu ersetzen. Ganz anders bei den Dampfmaschinen, wo man zu jeder neuen Arbeit wieder neuen Dampf schaffen muss. Da aber das Wasser, um von 0° zu Dampf von 100° zu gelangen, 660° absorhirt, so geht diese Wärme grossentheils verloren. Dieser leitende Gedanke führte nun zur Darstellung einer Maschine, von der Folgendes ein Bild geben mag. Die beiden Generatoren *A, B* stehen



in dem Ofen *G* und beide sind durch die Röhren *E, F* mit den Cylindern *C, D* verbunden, in denen sich die Stempel *H, J* bewegen. Angenommen, in *A* werde irgend ein Gas eingelassen oder erzeugt, so treibt es bei seiner Erhitzung *H* hinauf und *J* steigt herab. In diesem Momente schliesst sich auf einige Augenblicke der Hahn oder Schieber in *F*, die Luft in *B* wird erhitzt; öffnet sich dann der Hahn *F*, so geht der Stempel *J* in die Höhe, *H* steigt herab, die zum

Theil nun abgekühlte Luft vor sich her nach *A* drängend. So geht das Spiel abwechselnd fort. Die einmal benutzte

Luft- oder Dampfmenge bleibt stets dieselbe. Die Erzeuger *A* und *B* werden nur bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt. Seguin findet, nach den Dimensionen seiner ausgeführten Maschine (die Cylinder 1 Met. Lauf und 50 Centim. Durchmesser, die Generatoren 3 Met. lang, 20 Centim. Durchmesser) und wenn stets die Luft auf das Doppelte ausgedehnt wird, dass der hinaufgehende Kolben einen Druck von 3,8, der hinabgehende, von unten her, einen von 2,2 Atmosphären erleidet, also die nützliche Kraft 1,6 Atmosphären oder 1,6 Kil. für jeden Quadrat-Centimeter übrig bleibt. Für seine Maschine entspricht dieses einem Nutzeffect von 20 Pferdekräften.

Auch hier kommt Alles auf die rasche Erwärmungsfähigkeit der Gase an. Desshalb stellte Seguin besondere Versuche an über die *rapidité de calefaction*. Zwei eiserne Röhren, jede 50 Cm. lang, die eine 5 Cm., die andere 15 Mm. weit, wurden 5 Cm. von einander parallel in einen Rahmen gefasst, durch einen Ansatz mit einander verbunden und durch umgegossenes Gusseisen zu einer Masse vereinigt. Auf diesen 50 Kilogr. schweren Block wurden in kleinen Vertiefungen Metallstückchen gebracht, deren Schmelzen die Temperatur anzeigte und das Ganze in einen Ofen gelegt. Als das Rahmenstück dunkel rothglühte, wurden Wasserdämpfe von  $3\frac{1}{2}$  Atmosphären in die Röhren gelassen, deren Hähne (die von aussen durch Stangen konnten regiert werden) offen standen, so dass die Dämpfe in die Luft entwichen. In dem Innern der Röhre war ein Metallmanometer (von Bourdon) angebracht. Wurden nun die Hähne plötzlich geschlossen, so gab der Zeiger des Manometers eine Spannung der Dämpfe von 10 bis 15 Atmosphären an. Die Erhitzung des Wasserdampfes war also fast augenblicklich vor sich gegangen.

## VI.

## Ueber einige Berührungswirkungen.

Von

C. F. Schönbein.

Der freie Sauerstoff sowohl als der chemisch gebundene kann nach meiner Annahme in zwei verschiedenen Zuständen existiren: im gewöhnlichen und ozonisirten, als  $O$  und  $\overset{\circ}{O}$  und es ist Thatsache, dass freies und gebundenes  $\overset{\circ}{O}$  mit Hülfe der Wärme in  $O$  sich überführen lässt. Auch unterliegt es keinem Zweifel, dass gewisse gewichtige Materien gerade so wie die Wärme, das Licht und die Elektrizität allotropisirend auf mehrere Substanzen, namentlich auf den Sauerstoff einwirken, wie diess z. B. der Phosphor thut, welcher durch blosse Berührung den gewöhnlichen Sauerstoff eben so gut ozonisirt, als der elektrische Funken. Es stand desshalb zu vermuthen, dass es auch Materien gebe, welche umgekehrt wirken, d. h. wie die Wärme den freien und gebundenen ozonisirten Sauerstoff in gewöhnlichen verwandeln oder desozonisiren.

Für mich ist das Thenard'sche Wasserstoffsperoxyd  $HO + \overset{\circ}{O}$  und jeder Chemiker weiss, dass dasselbe nicht nur unter dem Einfluss der Wärme, sondern auch mittelst einer Anzahl einfacher und zusammengesetzter Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur in  $HO$  und  $O$  zerlegt wird, ohne dass sie selbst Sauerstoff annehmen.

Liegt nun, wie ich diess neulich in einer eigenen Arbeit darzuthun versucht habe (siehe Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel, 1. Heft, 1854), diese Zersetzung zunächst in der durch die erwähnten Stoffe bewerkstelligten Ueberführung des gebundenen  $\overset{\circ}{O}$  in  $O$  begründet, so muss es als möglich erscheinen, dass auch das freie  $\overset{\circ}{O}$  unter dem Berührungseinflusse besagter Stoffe allotropisirt, d. h. in  $O$  verwandelt wird. — Unter den zusammengesetzten Substanzen, welche schon in der Kälte das Wasserstoffsperoxyd in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser zerfallen, befinden sich solche oxydirte Materien,

deren Sauerstoffgehalt selbst entweder gänzlich oder theilweise im  $\overset{\circ}{\text{O}}$  Zustande existirt und ein Metall zum Radikal haben. Zu den ersteren gehören die Oxyde der edlen Metalle, zu den letzteren die Superoxyde des Mangans, Bleies, Kobaltes, Nickels u. s. w., wie auch die Oxyde des Eisens und Kupfers.

Schüttelt man Luft, die (mit Hülfe des Phosphors) so stark ozonisirt ist, dass ein in sie gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers augenblicklich sich schwarzblau färbt, mit verhältnissmässig kleinen Mengen der genannten Oxyde und Superoxyde, so verschwindet der ozonisirte Sauerstoff beinahe augenblicklich, wie sowohl aus der Geruchlosigkeit der so behandelten Luft, als auch aus deren Wirkungslosigkeit auf das erwähnte Reagenspapier erhellt. Dieses Verschwinden des ozonisirten Sauerstoffes lässt sich nicht aus der Annahme erklären, dass derselbe mit den fraglichen Oxyden und Superoxyden sich verbunden habe; denn das Silbersuperoxyd (in dem beschriebenen Versuche von grösster Wirksamkeit), Bleisuperoxyd, Eisenoxyd u. s. w. vermögen keinen weitem Sauerstoff aufzunehmen, wesshalb wir kaum umhin können anzunehmen, dass dieselben einen allotropisirenden Einfluss auf  $\overset{\circ}{\text{O}}$  ausüben, d. h. dasselbe in  $\text{O}$  überführen, wie sie auch das  $\overset{\circ}{\text{O}}$  des Wasserstoffsuperoxyds in gewöhnlichen Sauerstoff verwandeln.

Von der Kohle haben meine früheren Versuche dargethan, dass sie ein ausgezeichnetes desozonisirendes Vermögen besitzt; denn leitet man einen Strom möglichst stark ozonisirter Luft durch eine mit reinstem (aus krystallisirtem Zucker bereiteten) Kohlenpulver gefüllte Röhre, so tritt er geruch- und wirkungslos gegen das Reagenspapier aus, ohne dass hierbei eine nachweisbare Menge von Kohlensäure entstünde. Bekannt ist, dass die gleiche Kohle auch das Wasserstoffsuperoxyd und zwar ebenfalls ohne Kohlensäurebildung in  $\text{HO}$  und  $\text{O}$  zerlegt. Wie die vegetabilische Kohle verhält sich auch der Graphit. Verhältnissmässig kleine Mengen dieser sorgfältigst gereinigten und fein gepulverten Materie mit stark ozonisirter Luft



geschüttelt, zerstören rasch das in ihr enthaltene  $\overset{\circ}{\text{O}}$  und da unter diesen Umständen von Oxydation des Graphits ebenfalls keine Rede ist, so dürfen wir wohl schliessen, dass auch diese Art von Kohle einen desozonisirenden Einfluss auf  $\overset{\circ}{\text{O}}$  ausübe.

Das chlorsaure Kali betrachte ich als salzsaures Kali (Chlorkalium) mit ozonisirtem Sauerstoff vergesellschaftet, und wie wohl bekannt, zerfällt jenes Salz unter dem Einflusse der Wärme in salzsaures Kali und gewöhnlichen Sauerstoff, wie das Wasserstoffsperoxyd in HO und O.

Wenn nun die oben erwähnten Oxyde und Superoxyde das freie und das an HO gebundene  $\overset{\circ}{\text{O}}$  gerade so desozonisiren, wie diess die Wärme für sich allein thut, so könnte es nicht auffallen, wenn sie die gleiche Wirkung auch auf das  $\overset{\circ}{\text{O}}$  des geschmolzenen Chlorates hervorbrächten, d. h. dieses Salz in salzsaures Kali und gewöhnlichen Sauerstoff zerlegten.

Meines Wissens hat der treffliche Döbereiner, dem die Chemie so manche feine Beobachtung verdankt, zuerst die Thatsache ermittelt, dass die Anwesenheit von Braunstein in dem geschmolzenen Kalichlorat die Zersetzung dieses Salzes sehr wesentlich beschleunige und Herr Mitscherlich machte später auf die Aehnlichkeit der Umstände aufmerksam, unter welchen das Wasserstoffsperoxyd und das geschmolzene chlorsaure Kali, das eine in Wasser und O, das andere in salzsaures Kali und O zerfalle.

Ich habe mich durch vielfache eigene Versuche überzeugt, dass alle die oben genannten Oxyde und Superoxyde in einem auffallenden Grade die Zersetzung des Chlorates begünstigen, wobei es sich von selbst versteht, dass die so leicht reducirbaren Oxyde des Goldes, Silbers u. s. w. selbst zerlegt werden, während dies natürlich mit dem Eisen- und Kupferoxyd nicht der Fall ist. Auch braucht kaum bemerkt zu werden, dass unter diesen Umständen kein Perchlorat sich bildet und das chlorsaure Salz unmittelbar in salzsaures Kali und Sauerstoff zerfällt. Von ganz ausserordentlicher Wirksamkeit ist das Eisen-

oxyd, wie daraus erhellt, dass schon ein Tausendstel desselben, dem geschmolzenen Chlorate beigemischt, beim Schmelzpunkt des Salzes, wobei sich bekanntlich noch kein Sauerstoff entbindet, eine merklich starke Gasentwicklung verursacht, weshalb ich auch bei der Sauerstoffbereitung mittelst chlorsauren Kalis das angegebene Verhältniss als das zweckmässigste gefunden habe.

Unter den gleichen Umständen, d. h. eben beim Schmelzpunkt des Chlorates bewirkt  $\frac{1}{200}$  Eisenoxyd eine schon stürmische Gasentwicklung, wobei man bald die ganze Masse zum Erglühen kommen sieht und welche Erscheinung immer der Beendigung der Zersetzung des Salzes vorausgeht. Nicht unerwähnt will ich lassen, dass ein solches Erglühen, obwohl in schwächerem Grade, selbst dann noch stattfindet, wenn nur  $\frac{1}{1000}$  des Oxydes dem Chlorate beigemischt ist.

Wird ein sehr inniges Gemenge, aus einem Theile Eisenoxyd und dreissig Theilen Chlorat bestehend, nur an einer mässig grossen Stelle bis zum Schmelzpunkte des Salzes erhitzt, so setzt sich von hier aus die Zersetzung beinahe von selbst durch die ganze Masse hindurch fort und zwar unter so heftiger Gasentwicklung, dass dieselbe an Explosion grenzt, und erfolgt die Zerlegung des Salzes so rasch, dass dasselbe kaum Zeit zum Schmelzen hat, wobei natürlich die Masse ebenfalls zum Erglühen kommt. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass bei diesen raschen Zersetzungen des Chlorates dem entbundenen Sauerstoff merkliche Mengen von Chlor beigemischt sind.

Es ist kaum nöthig zu sagen, dass unter sonst gleichen Umständen das Eisenoxyd die Zersetzung des Chlorates um so rascher bewerkstelligt, je feiner zertheilt jenes ist, woher es kommt, dass noch so fein gepulvertes krystallinisches Eisenoxyd (Eisenglanz oder rother Glaskopf) merklich weniger lebhaft wirkt, als solches, welches durch Fällung aus einer Eisenoxydsalzlösung bereitet worden, und eben so versteht es sich von selbst, dass das Eisenoxyd sein Zersetzungsvermögen nicht einbüsst, wie oft man es auch zur Zerlegung von Kalichlorat anwenden mag.

Wie wohl bekannt, bleibt die gewöhnliche Kohle nicht unoxydirt, wenn sie in geschmolzenes Kalichlorat gebracht wird und findet unter diesen Umständen eine bis zur Explosion gehende rasche Kohlensäurebildung statt. Anders jedoch verhält sich der Graphit. Derselbe kann mit eben geschmolzenem Chlorat vermengt werden, ohne dass er eine Explosion verursacht, und auffallend begünstigt er unter diesen Umständen das Zerfallen des Salzes in Chlorkalium und Sauerstoff. Zehn Theile Chlorat mit einem Theil Graphit bis zum Schmelzen erhitzt, entwickeln mit stürmischer Lebhaftigkeit Sauerstoff, ja selbst ein Fünfzigstel Graphit bringt noch eine merkliche Wirkung hervor; ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass diesem Gase immer eine merkliche Menge Kohlensäure beigemengt ist und bei einer den Schmelzpunkt des Chlorates merklich überschreitenden Temperatur plötzlich ein heftiges Erglühen eintritt. In welchem Verhältniss ich auch Chlorat und Graphit bis zum Schmelzen erhitzte und wie lebhaft die dabei stattfindende Gasentwicklung sein mochte, nie hat eine Explosion stattgefunden. Aus den gemachten Angaben erhellt, dass die Graphitkohle auf das geschmolzene Chlorat, wie auf das Wasserstoffsperoxyd einwirkt, mit dem Unterschiede, dass in jenem Falle sich etwas Kohlensäure bildet.

Aus der Gesamtheit der mitgetheilten Thatsachen bin ich geneigt den Schluss zu ziehen, dass die durch die erwähnten Substanzen bewerkstelligte Zersetzung des  $\text{HO}_2$  und  $\text{KClO}_6$  zunächst auf einer Allotropie oder Ueberführung des darin enthaltenen  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  beruht, gerade so wie die durch die gleichen Materien bewirkte Desozonisation des freien  $\overset{\circ}{\text{O}}$ .

## VII.

## Untersuchung, von wo die Pflanze ihren Stickstoff hernimmt.

Von

**Alexander Petzholdt.**

Die Frage, von wo die Pflanze den ihr nöthigen Stickstoff zur Bildung ihrer Proteinsubstanzen entnimmt, hat in den letztverflossenen Jahren mancherlei experimentelle Untersuchungen veranlasst, und man kann wohl nach der Veröffentlichung der jüngsten Arbeit Boussingault's (*Compt. rend. T. XXXIX, pag. 601 ff., dies. Journ. LXIII, 418*) ohne Zweifel der Annahme Raum geben, dass der Stickstoff der atmosphärischen Luft nicht der Körper sei, welcher Seitens der Pflanze zu ihrer Ernährung verwendet wird. Da nun im Gebiete bisheriger agrikulturchemischer Forschungen ausser dem Ammoniak kein stickstoffhaltiger Körper bekannt ist, von welchem die Pflanze den ihr nöthigen Stickstoff entlehnen kann, und da Ammoniak stets in der Umgebung der Pflanzen vorhanden ist, so kann man ohne Weiteres für ausgemacht betrachten, dass eben nur das Ammoniak das gesuchte stickstoffhaltige Nahrungsmittel sein werde.

Dieser Annahme fehlte jedoch bis jetzt die experimentelle Begründung, und es dürfte daher die Mittheilung der nachstehenden Versuche des Herrn Magister Chlebo-darow, während der Jahre 1852 und 1853 unter meiner Leitung hier in Dorpat angestellt, um so zeitgemässer sein, als sie im Stande sind, die eben angedeutete Lücke unseres agrikulturchemischen Wissens auszufüllen.

Ich gebe im Nachstehenden das Wesentlichste dieser Versuche.

**Versuche, im Jahre 1852 angestellt.**

Bei diesen Versuchen ging man von folgenden Voraussetzungen aus:

a) Wenn die Pflanzen den ihnen nöthigen Stickstoff der atmosphärischen Luft entnehmen, so wird es von keiner Wirkung auf Hervorbringung grösserer Mengen von Proteinsubstanzen in den Ernten sein, wenn man den Pflanzen eine mit grösseren Mengen von dampfförmigem kohlen-sauren Ammoniak versehene atmosphärische Luft darbietet, oder wenn man den Pflanzen grössere Mengen von kohlen-saurem Ammoniak in Wasser gelöst zuführt, indem man sie damit begiesst.

b) Wenn die Pflanzen den ihnen nöthigen Stickstoff aus dem in der atmosphärischen Luft enthaltenen Ammoniak, oder überhaupt aus Ammoniak (gleichgültig, ob in der Luft oder im Boden enthalten) entnehmen, so muss das gleiche unter a angegebene Verfahren von bestimmt nachweisbarer Wirkung auf Hervorbringung grösserer Mengen von Proteinsubstanzen in der Ernte sein.

Die Versuche selbst wurden in folgender Weise an-gestellt.

Man nahm zum künstlichen Boden einen gelben Sand, erhitze denselben bis zum Rothglühen und düngte mit Asche von Gerstenkörnern und Gerstenstroh.

Darauf wurde eine grössere Parthie Gerstenkörner von möglichst gleichmässigem Aussehen zwischen befeuchteter Leinwand zum Keimen gebracht und in 6 gleich grosse poröse thönerne neue Blumentöpfe, zu 4 — 6 Körner in jeden, eingepflanzt. Dieses geschah im Monat April 1852. Zum Begiessen ward nur destillirtes Wasser genommen. Die Töpfe mit den aufgegangenen Gerstenpflanzen standen hinter Fenstern, welche nach Nordost gerichtet waren. Der Raum, in welchem der Versuch angestellt wurde, war ein unbewohnter Saal.

Im halben Mai fing man an, die zwei ersten Töpfe, welche beide mit No. 1. signirt waren, mit Wasser zu begiessen, dem eine geringe Menge kohlen-saures Ammoniak zugesetzt war, und fuhr damit bis zum 5. Juni fort, von welcher Zeit an wegen des zu kränklichen Aussehens der Pflanzen wieder nur reines Wasser zum Begiessen genommen wurde.

Der dritte und vierte Versuchstopf, beide mit No. 2. signirt, erhielt jetzt nebenbei aufgestellte Porzellannäpfchen mit festem doppelt-kohlensauren Ammoniak gefüllt, welches während des ganzen Versuchs, je nachdem es verdunstete, durch frische Quantitäten ersetzt wurde. In den Boden wurden also hier direct keine Ammoniaksalze eingeführt; auch verdient noch erwähnt zu werden, dass die Töpfe No. 1. von No. 2. durch das mittlere Fenster des grossen dreifenstrigen Saales von einander getrennt waren.

Der fünfte und sechste Topf endlich, beide mit No. 3. bezeichnet, erhielt von jetzt ab seine Aufstellung in einem anstossenden Zimmer, dessen Fenster dieselbe Lage wie der genannte Saal, nämlich nach Nordost hatten. Die Pflanzen dieser Töpfe vegetirten also in der gewöhnlichen atmosphärischen Luft und wurden mit nicht ammoniakhaltigem Wasser begossen.

In den letzten Tagen des Juni kamen die Gerstpflanzen so ziemlich zu gleicher Zeit zum Blühen, setzten Körner an und wurden am Anfange August, nachdem sie völlig abgestorben waren, behufs der weiteren Untersuchung dicht am Boden abgeschnitten.

Das geerntete Stroh und die Körner wurden hierauf, jedes einzeln, im Porzellanmörser zu feinem Pulver zerrieben (beiläufig bemerkt, eine sehr langweilige Arbeit) und, nach Trocknung des Materials bei circa  $115^{\circ}$  C. im Luftbade, der Stickstoffanalyse nach der Methode von Varrentrapp und Will unterworfen.

Die nachstehende Tabelle gewährt eine Uebersicht, sowohl über die absoluten Gewichtsmengen der geernteten Substanzen, als wie über den gefundenen Procentgehalt derselben an Stickstoff. Die letzte Rubrik dieser Tabelle giebt den durch Rechnung gefundenen absoluten Stickstoffgehalt der Gesammterte.

No.	Gewicht der Ernte (in Grammen)			Stickstoffgehalt in 100 Th. wasserfreier Substanz.		Absoluter Stick- stoffgehalt der Gesamternte.
	Stroh.	Körner.	Gesamt- ernte.	Stroh.	Körner.	
1	1,100	0,443	1,543	p. C. 1,609	p. C. 3,125	Grm. 0,031
2	3,620	1,590	5,210	2,524	4,133	0,157
3	2,770	2,336	5,106	1,008	2,627	0,089

Ein prüfender Blick auf diese Tabelle geworfen lässt es aber ausser Zweifel, dass das Ammoniak sowohl in No. 1, wo es als Bodendüngung, wie in No. 2, wo es als Luftdüngung angewendet ward, zur Vermehrung der Proteïnsubstanzen der Ernte gedient haben müsse, obwohl der grosse Unterschied zwischen der Wirkung, nämlich viel günstigere, des Ammoniaks als Luftdüngungsmittel, gegenüber der weniger günstigen als Bodendüngungsmittel, ebenfalls nicht unerkannt bleiben kann. Denn ordnen wir die geernteten Substanzen nach ihrem Reichthume an Proteïnstoffen, für welche uns der gefundene Stickstoff als Ausdruck gilt, so finden wir, dass, mit Hinweglassung überflüssiger Dezimalstellen,

1000 Th. in der gewöhnlichen Atmosphäre	gewachsenen Strohes	10 Th. Stickstoff
" "	bei ammoniakalischer Boden- düngung gewachsenen Strohes	16 " "
" "	bei ammoniakalischer Lunftdün- gung gewachsenen Strohes	25 " "
" "	in gewöhnlicher Atmosphäre ge- wachsener Körner	26 " "
" "	bei ammoniakalischer Boden- düngung gewachsener Körner	31 " "
" "	bei ammoniakalischer Luftdün- gung gewachsener Körner	41 " "

enthielten.

Es versteht sich von selbst, dass der absolute Stickstoffgehalt des Gesamtertrages nicht gebraucht werden

kann, um eine geeignete Einsicht in die Wirkungsweise eines stickstoffhaltigen Düngungsmittels zu erhalten, ob schon ein solcher Fehler sehr häufig begangen wird.

So ist z. B. im vorliegenden Falle der geringe absolute Stickstoffgehalt in No. 1. offenbar abhängig von der geringen Gesammterte an Stroh und Körnern, welcher wiederum durch den so spärlichen Stand der betreffenden Versuchspflanzen bedingt ward.

Zur Lösung der gestellten Frage kann nur die Betrachtung des Procentgehaltes der Ernte an Stickstoff dienen; bei solcher Betrachtung aber ist die Wirkung des Ammoniaks auf Vermehrung der Proteinsubstanzen zweifellos.

### Versuch, im Jahre 1853 angestellt.

Diese zweite Versuchsreihe ward angestellt, theils um die in der ersten Versuchsreihe gewonnenen Resultate zu bestätigen, theils um bei dieser Gelegenheit einige andere, mit der Assimilation von stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln seitens der Pflanzen in nächster Verbindung stehende Verhältnisse zu prüfen.

Zu diesen Untersuchungen wurde wie früher Gerste gewählt. Der Boden bestand auch diesmal aus geglühtem gelben Sande, welchem der grösseren Bündigkeit wegen eine geringe Menge von feingemahlenem, gut ausgeglühtem plastischen Thon zugesetzt war. Als Düngung ward Feldspath, welchen man vorher durch Glühen mit kohlen-saurem Kalk (Kreide) aufgeschlossen hatte, unter sorgfältigem Mengen hinzugefügt. Die zum Versuche angewendeten 18 Gefässe waren ungebrauchte poröse Blumentöpfe, auf deren Boden bis zum dritten Theil der Höhe des ganzen Gefässes ausgeglühte Thonscherben, Behufs des leichteren Abzuges des Wassers, gelegt waren.

In jeden so vorgerichteten Topf schüttete man circa  $1\frac{1}{2}$  Kilogramm. des eben beschriebenen Bodens und bildete aus den mit Nummern bezeichneten 18 Töpfen 3 Abtheilungen (A. B. C.), so dass also eine jede Abtheilung aus 6 Töpfen bestand. Die Abtheilung A. enthielt die Versuchstöpfe 1, 2, 3, 10, 11, 12.



Die Abtheilung B. enthielt die Versuchstöpfe 4, 5, 6, 13, 14, 15, und unterschied sich von der Abtheilung A. dadurch, dass hier dem Boden jedes Topfes noch eine Quantität (2 Grm.) durch Schwefelsäure zersetzter Knochenasche hinzugefügt worden war.

Die Abtheilung C. umfasste die Versuchstöpfe 7, 8, 9, 16, 17, 18. Bei ihr wurde jedem Topf eine noch grössere Menge (20 Grm.) durch Schwefelsäure zersetzter Knochenasche hinzugemischt.

Hierauf wurden am 9. Juni in jeden Topf 10 keimende Gerstenkörner eingelegt. Das Begiessen ward, so oft nöthig, mit destillirtem Wasser bewerkstelligt.

Am 10. Juli, als die Pflanzen aller Töpfe angefangen hatten zu blühen, ward jede der mit A., B. und C. bezeichneten Abtheilungen getheilt, und zwar in der Weise, dass die No. 1—9. am Fenster eines besonderen Zimmers, die No. 10—18. aber am Fenster eines andern Zimmers ihre Aufstellung erhielten. In der Nähe dieser letzteren 9 Töpfe stellte man Porzellannäpfchen, theils mit trockenem kohlen sauren Ammoniak, theils mit einem Gemenge von Kalkhydrat und Salmiak gefüllt, auf, so dass sich die Gegenwart von Ammoniakdämpfen deutlich durch den Geruch zu erkennen gab, wenn man in die Nähe dieser besonders aufgestellten Töpfe trat.

Im Nachstehenden werden, der Kürze wegen, die mit ammoniakreicher Luft umgebenen Hälften der Abtheilungen A., B., C durch ein hinzugefügtes N. (Nitrogenium) ausgezeichnet, also mit AN., BN. und CN.

Die nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Gruppierung der Töpfe, so wie über die künstlich herbeigeführte Verschiedenheit der Einflüsse, unter denen die Versuchspflanzen wachsen mussten.

Töpfe No. 1—9			Töpfe No. 10—18		
in gewöhnlicher atmosphärischer Luft wachsend.			in atmosphärischer sehr ammoniakreicher Luft wachsend.		
No. 1, 2, 3.	No. 4, 5, 6.	No. 7, 8, 9.	No. 10, 11, 12.	No. 13, 14, 15.	No. 16, 17, 18.
künstlicher Boden*).	künstlicher Boden mit 0,13 p. C. durch Schwefels. zersetzter Knochenasche.	künstlicher Boden mit 1,33 p. C. durch Schwefels. zersetzter Knochenasche.	künstlicher Boden.	künstlicher Boden mit 0,13 p. C. durch Schwefels. zersetzter Knochenasche.	künstlicher Boden mit 1,33 p. C. durch Schwefels. zersetzter Knochenasche.
A.	B.	C.	AN	BN.	CN.

Im Verlaufe der Vegetation wurde übrigens Folgendes bemerkt:

Die Abtheilung C. und CN. stand besser und fing auch früher, als alle übrigen, an zu blühen. Am wenigsten gut zeigte sich dagegen die Vegetation in der Abtheilung A. und AN., welche keinen Zusatz von mit Schwefelsäure zersetzter Knochenasche erhalten hatte. Ferner hatten sich die Pflanzen in den Abtheilungen AN., BN. und CN. stärker bestaudet; auch setzten die Abtheilungen BN. und CN. eine viel grössere Anzahl von Körnern an, obwohl unter diesen viele nicht zur vollständigen Entwicklung gelangten.

In den Monaten September und October wurden die Pflanzen jeder Abtheilung, nachdem sie vollständig abgestorben waren, behufs der weiteren Untersuchung dicht beim Boden abgeschnitten, Stroh und Körner, jedes besonders, auf das feinste zerrieben und der Stickstoff derselben nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt.

Es folgen zunächst die analytischen Daten.

\*) Wie schon bemerkt, so bestand dieser künstliche Boden aus Sand, Thon und durch Kalk aufgeschlossenem Feldspath.

*Abtheilung A.*

## Stroh:

- 1) 0,2035 Grm. Stroh gaben 0,0485 Grm. Platinsalmiak = 0,00304 Grm. Stickstoff = 1,4938 p. C. Stickstoff.
- 2) 0,276 Grm. Stroh gaben 0,069 Grm. Platinsalmiak = 0,00433 Grm. Stickstoff = 1,5688 p. C. Stickstoff;  
im Mittel also 1,5313 p. C. Stickstoff.

## Körner:

- 1) 0,1595 Grm. Körner gaben 0,088 Grm. Platinsalmiak = 0,00552 Grm. Stickstoff = 3,4608 p. C. Stickstoff.
- 2) 0,1955 Grm. Körner gaben 0,1125 Grm. Platinsalmiak = 0,00705 Grm. Stickstoff = 3,6061 p. C. Stickstoff;  
im Mittel also 3,5334 p. C. Stickstoff.

*Abtheilung B.*

## Stroh:

- 1) 0,193 Grm. Stroh gaben 0,043 Grm. Platinsalmiak = 0,0269 Grm. Stickstoff = 1,3937 p. C. Stickstoff.
- 2) 0,195 Grm. Stroh gaben 0,0415 Grm. Platinsalmiak = 0,0026 Grm. Stickstoff = 1,3333 p. C. Stickstoff;  
im Mittel also 1,3635 p. C. Stickstoff.

## Körner.

- 1) 0,2135 Grm. Körner gaben 0,101 Grm. Platinsalmiak = 0,00634 Grm. Stickstoff = 2,9695 p. C. Stickstoff.
- 2) 0,208 Grm. Körner gaben 0,0975 Grm. Platinsalmiak = 0,00611 Grm. Stickstoff = 2,9375 p. C. Stickstoff;  
im Mittel also 2,9535 p. C. Stickstoff.

*Abtheilung C.*

## Stroh:

- 1) 0,1915 Grm. Stroh gaben 0,0315 Grm. Platinsalmiak = 0,00197 Grm. Stickstoff = 1,0287 p. C. Stickstoff.

- 2) 0,222 Grm. Stroh gaben 0,0345 Grm. Platinsalmiak = 0,00216 Grm. Stickstoff = 0,9729 p. C. Stickstoff;

im Mittel also 1,0008 p. C. Stickstoff.

**Körner:**

- 1) 0,1625 Grm. Körner gaben 0,0695 Grm. Platinsalmiak = 0,004367 Grm. Stickstoff = 2,683 p. C. Stickstoff;

- 2) 0,232 Grm. Körner gaben 0,096 Grm. Platinsalmiak = 0,00602 Grm. Stickstoff = 2,5948 p. C. Stickstoff;

im Mittel also 2,6389 p. C. Stickstoff.

**Abtheilung AN.**

**Stroh.**

- 1) 0,2055 Grm. Stroh gaben 0,0625 Grm. Platinsalmiak = 0,00392 Grm. Stickstoff = 1,9075 p. C. Stickstoff.

- 2) 0,2055 Grm. Stroh gaben 0,062 Grm. Platinsalmiak = 0,00389 Grm. Stickstoff = 1,8924 p. C. Stickstoff;

im Mittel also 1,8999 p. C. Stickstoff.

**Körner:**

- 1) 0,1315 Grm. Körner gaben 0,079 Grm. Platinsalmiak = 0,00496 Grm. Stickstoff = 3,7718 p. C. Stickstoff.

- 2) 0,1205 Grm. Körner gaben 0,0725 Grm. Platinsalmiak = 0,00454 Grm. Stickstoff = 3,7676 p. C. Stickstoff;

im Mittel also 3,7697 p. C. Stickstoff.

**Abtheilung BN.**

**Stroh.**

- 1) 0,2305 Grm. Stroh gaben 0,0635 Grm. Platinsalmiak = 0,00398 Grm. Stickstoff = 1,7223 p. C. Stickstoff.

- 2) 0,231 Grm. Stroh gaben 0,068 Grm. Platinsalmiak = 0,00427 Grm. Stickstoff = 1,8484 p. C. Stickstoff;

im Mittel also 1,7853 p. C. Stickstoff.

## Körner:

- 1) 0,3355 Grm. Körner gaben 0,1855 Grm. Platinsalmiak = 0,011658 Grm. Stickstoff = 3,4724 p. C. Stickstoff.
- 2) 0,185 Grm. Körner gaben 0,102 Grm. Platinsalmiak = 0,00641 Grm. Stickstoff = 3,4648 p. C. Stickstoff;  
im Mittel also 3,4686 p. C. Stickstoff.

## Abtheilung CN.

## Stroh:

- 1) 0,263 Grm. Stroh gaben 0,062 Grm. Platinsalmiak = 0,00389 Grm. Stickstoff = 1,479 p. C. Stickstoff.
- 2) 0,267 Grm. Stroh gaben 0,067 Grm. Platinsalmiak = 0,0042 Grm. Stickstoff = 1,573 p. C. Stickstoff;  
im Mittel also 1,526 p. C. Stickstoff.

## Körner:

- 1) 0,257 Grm. Körner gaben 0,139 Grm. Platinsalmiak = 0,00873 Grm. Stickstoff = 3,3968 p. C. Stickstoff.
- 2) 0,19 Grm. Körner gaben 0,101 Grm. Platinsalmiak = 0,00634 Grm. Stickstoff = 3,3368 p. C. Stickstoff.
- 3) 0,178 Grm. Körner gaben 0,1015 Grm. Platinsalmiak = 0,00637 Grm. Stickstoff = 3,5786 p. C. Stickstoff;  
im Mittel 3,4374 p. C. Stickstoff.

Die nachstehende Tabelle erlaubt eine Uebersicht nicht nur über die absolute Gewichtsmenge der geernteten Substanzen (im Ganzen, so wie an Stroh und Körnern besonders), sondern auch über den gefundenen Procentgehalt derselben an Stickstoff. Die letzte Rubrik dieser Tabelle giebt den durch Rechnung gefundenen absoluten Stickstoffgehalt der Gesammterntde.

No.	Gewicht der Ernte (in Grammen)			Stickstoffgehalt in 100 Th. wasserfreier Substanz.		Absoluter Stick- stoffgehalt der Gesamternte.
	Stroh.	Körner.	Gesammt- ernte.	Stroh.	Körner.	
				p. C.	p. C.	
A.	7,320	1,846	9,166	1,5313	3,5334	0,177
B.	8,850	5,704	14,554	1,3635	2,9535	0,287
C.	13,105	12,980	26,085	1,0008	2,6389	0,473
AN.	7,310	1,132	8,442	1,8999	3,7697	0,180
BN.	16,310	3,997	20,307	1,7853	3,4686	0,430
CN.	15,700*)	13,033	28,733	1,5260	3,4374	0,687

Die vorstehende Tabelle bietet aber mehrfachen Stoff zu Betrachtungen und Schlussfolgerungen dar, und es möge erlaubt sein, einige der wichtigsten besonders hervorzuheben.

Vor allem geht aus ihr hervor, dass die bei der ersten im Jahre 1852 angestellten Versuchsreihe gewonnenen Resultate, in so fern sie sich auf Ermittlung der Rolle bezogen, welche das Ammoniak bei der Bildung von Proteïnsubstanzen spielt, durchaus bestätigt werden. In allen Fällen, wie verschieden auch die anderen äusseren Einwirkungen auf die Versuchspflanzen sein mochten, sprach sich die Wirkung des Ammoniaks durch den bei der Analyse gefundenen grössern procentischen Stickstoffgehalt der geernteten Substanzen sehr scharf aus, wie es durch nachstehende tabellarische Zusammenstellung, unter vergleichender Mitführung der Resultate vom Jahre 1852, und unter Weglassung überflüssiger Decimalstellen, noch anschaulicher gemacht werden kann.

\*) Im Topfe No. 17. wuchsen die Pflanzen, ohne erkennbaren Grund, sehr kümmerlich, daher auch der geringe Ertrag an Stroh in der Abtheilung CN., zu welcher ja der Versuchstopf No. 17. gehörte. —

Stickstoffgehalt in 1000 Th. Gerstenstroh und Gerstenkörnern					
in gewöhnlicher atmosphärischer Luft erwachsen			in atmosphärischer, sehr ammoniakreicher Luft erwachsen		
	Stickstoff im Stroh.	Stickstoff in den Körnern.		Stickstoff im Stroh.	Stickstoff in den Körnern.
im Jahre 1853			im Jahre 1853		
Abtheil. A.	15	35	Abtheil. AN.	19	38
„ B.	14	30	„ BN.	18	35
„ C.	10	26	„ CN.	15	34
im Jahre 1852	10	26	im Jahre 1852	25	41

Ferner ist es nicht uninteressant, zu sehen, wie der Gesammttertrag an organischer Substanz überhaupt mit der Düngung durch mit Schwefelsäure zersetzter Knochenasche steigt, und wie diese Steigung sich in einem weit stärkeren Grade bei den Körnern als bei dem Stroh ausspricht. In der gleichen Richtung steigt aber auch der absolute Stickstoffgehalt der Gesammtternte, und es scheint mir auf Grund bekannter agriculturchemischer Erfahrungen unzweifelhaft, dass die Ursache zu der erstgenannten Erscheinung zunächst in den schwefelsauren Salzen des Düngungsmittels und deren Einwirkung auf den künstlichen Boden, die Veranlassung zu der zweitgenannten Erscheinung dagegen in den phosphorsauren Salzen des Düngungsmittels gesucht werden müsse. Die Verhältnisse sind durch Anwendung von Knochenasche, welche man vorher mit Schwefelsäure zersetzte, etwas complicirt geworden, und es ist zu bedauern, dass Hr. Chlebodarov nicht eine 4te Abtheilung von Versuchspflanzen bildete, wo dem künstlichen Boden nur phosphorsaure Salze zugefügt waren, mit Hinweglassung der Schwefelsäure; sehr wahrscheinlich würde sich in diesem Falle gezeigt haben, dass mit der Vermehrung des Gesammttertrages sich auch der procentische Stickstoffgehalt gesteigert hätte, während jetzt, bei Gegenwart von schwefelsauren Salzen, die

Steigerung des Gesammttrages mit einer Abnahme des procentischen Gehaltes an Stickstoff verbunden ist.

Diese Abnahme des procentischen Gehaltes an Stickstoff und mithin an Proteïnsubstanzen in der Richtung von A. nach B. und C., so wie von AN. nach BN. und CN. ist eine natürliche Folge der vorwaltend reichlicheren Bildung von stickstoffreicher Gesamtsbstanz.

Die nachstehenden beiden Tabellen zeigen das Verhältniss zwischen den Proteïnsubstanzen und den stickstoffreichen näheren organischen Bestandtheilen unserer Versuchspflanzen.

100 Theile von Stroh und Körnern enthielten Proteïnsubstanzen:							
		im künstlichen Boden (ohne weiteren Zusatz)		im künstlichen Boden, welcher 0,13 p. C. mit Schwefelsäure zersetzter Knochenasche enthält.		im künstlichen Boden, welcher 1,33 p. C. mit Schwefelsäure zersetzter Knochenasche enthält	
		Stroh.	Körner.	Stroh.	Körner.	Stroh.	Körner.
		p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
in gewöhnlicher atmosphärischer Luft gewachsen		9,75	22,51	8,68	18,81	6,37	16,81
in atmosphärischer, sehr ammoniakreicher Luft gewachsen		12,10	24,01	11,37	22,09	9,72	21,89
100 Theile von Stroh und Körnern enthielten stickstofffreie organische Bestandtheile*):							
in gewöhnlicher atmosphärischer Luft gewachsen		90,25	77,49	91,32	81,19	93,63	83,19
in atmosphärischer, sehr ammoniakreicher Luft gewachsen		87,90	75,99	88,63	77,91	90,28	78,11

\*) Der procentische Gehalt der geernteten Materialien an stickstofffreien organischen Bestandtheilen ist durch Rechnung aus dem bekannten procentischen Gehalt an Proteïnsubstanzen ermittelt worden, wobei man jedoch die Aschenbestandtheile ausser Acht



Uebrigens sind die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche des Herrn Chlebodarov geeignet, noch nach einer anderen Richtung hin unsere Aufmerksamkeit zu erregen.

Wenn nämlich aus den neuesten Versuchen Bous-singault's (vergl. *Compt. rend. T. XXXIX, pag. 610 ff.*) hervorgeht, dass eine Pflanze, wenn sie bei ungehindertem Zutritt der gewöhnlichen atmosphärischen Luft, aber vor Regen geschützt, wächst, nicht mehr Proteïnsubstanzen zeigt, als im Saamen, woraus die Pflanze hervorzuschlagen, enthalten war; so ist diese Thatsache im Widerspruch mit dem, was man aus den Versuchen des Hrn. Chlebodarov hervorgehen sieht.

Auch hier wuchsen die Versuchspflanzen der Abtheilungen A., B. und C. in gewöhnlicher atmosphärischer Luft, und zwar ebenfalls vor Regen geschützt, und dennoch producirten sie nicht unbedeutende Mengen von Proteïnsubstanzen, wie man aus dem Nachstehenden erkennt.

Die Gerstenpflanzen, welche in gewöhnlicher atmosphärischer Luft und vor Regen geschützt im Jahre 1852 wuchsen, gaben (die Ernterückstände nicht mitgerechnet) einen Gesamtertrag von 5,106 Grm. Stroh und Körnern, worin 0,089 Grm. Stickstoff. Die ausgelegten Saamen (11 Stück = 0,4116 Grm.) enthielten 0,00938 Grm. Stickstoff; folglich stellt sich (selbst bei der Annahme, dass sämmtlicher Stickstoff des Saamens zur Bildung der Proteïnsubstanzen der neuen Pflanzen verbraucht wurde) ein Ueberschuss von 0,0796 Grm. geernteten Stickstoffs heraus.

Die Gerstenpflanzen, welche ebenfalls in gewöhnlicher atmosphärischer Luft und vor Regen geschützt im Jahre 1853 wuchsen, gaben (ohne die Ernterückstände) einen Gesamtertrag (an Stroh und Körnern):

Abtheil. A.	gab	9,166	Grm.,	worin	0,177	Grm. Stickstoff.
„ B.	„	14,554	„	„	0,287	„ „
„ C.	„	26,085	„	„	0,473	„ „

liess, wodurch ein kleiner Fehler in die Zahlen dieser Tabelle gebracht ward; dieser Fehler ist jedoch nicht gross genug, um die Tabelle für den vorliegenden Zweck unbrauchbar zu machen.

Die bei A. eingelegten Samen (29 Stück)	enth.	0,0247 Grm.	Stickstoff.
„ „ B. „ „ (28 „ )	„	0,0238 Grm.	Stickstoff.
„ „ C. „ „ (28 „ )	„	0,0238 Grm.	Stickstoff.

Demnach stellt sich auch hier ein Ueberschuss von geerntetem Stickstoff heraus, und zwar:

bei A. 0,15223 Grm. Stickstoff,

„ B. 0,26311 „ „

„ C. 0,44911 „ „

also ein von den Beobachtungen Boussingault's durchaus abweichendes Ergebniss. Zukünftigen Untersuchungen wird es vorbehalten sein, zu entscheiden, auf welcher Seite der Beobachtungsfehler liegt, obschon ich glauben möchte, dass der Fehler auf Seite der Beobachtung Boussingault's gefunden werden dürfte. Es wäre ja durchaus unerklärlich, weshalb sich die von Boussingault zum Versuch verwendete „gewöhnliche atmosphärische Luft“, die jedenfalls, wenn auch in sehr geringem Grade, als „gewöhnliche“ atmosphärische Luft ammoniakhaltig sein musste, ohne Wirkung auf Hervorbringung von Proteïnsubstanzen gezeigt hätte. Freilich werden den Pflanzen, dafern sie vom Regen, und noch mehr, wenn sie vom Thau getroffen werden, immer weit ansehnlichere Mengen von Ammoniak zugeführt (vergl. die Untersuchungen von Bineau in den *Ann. de Chim. et de Phys. T. XLII, pag. 428 ff.*), als es in den Fällen geschieht, wo sie vor Regen und Thau geschützt in gewöhnlicher atmosphärischer Luft wachsen; allein wirkungslos kann das Ammoniak der gewöhnlichen atmosphärischen Luft unmöglich sein, wie es denn auch in der That bei den Versuchen des Herrn Chlebodarov von sehr ansehnlicher Wirkung sich zeigte.

## VIII.

## N o t i z e n.

1) *Einwirkung der Luft auf arsenigsaurer Alkalien.*

Es ist bekanntlich neuerdings eine Lösung von arsenigsaurem Natron als Reductionsmittel bei voluminometrischen Analysen sehr warm empfohlen worden (s. dies. Journ. LXIV, 225), und so vortrefflich dieses Salz ist, so müssen seine titrirten Lösungen doch sehr sorgfältig aufbewahrt werden. R. Fresenius hat nämlich beobachtet (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 384), dass in nicht ganz voll gefüllten Flaschen die Lösung bald Sauerstoff aufnimmt und je nach der Menge die ganze  $\text{As}$  innerhalb eines Monats umgewandelt sein kann. Er empfiehlt daher den Chlorkalkfabrikanten, den ganzen Bedarf ihrer Lösung von  $\text{NaAs}$  für 1 Monat auf einmal anzufertigen, denselben aber in 30 kleine gut verstopfte Gefäße zu theilen, deren jede für den Bedarf eines Tages ausreicht.

Die gewöhnliche Form, in welcher Arsenik in der Heilkunde angewendet zu werden pflegt, ist arsenigsaures Kali, *Solutio Fowleri*. Es war zu vermuthen, dass auch diese nach längerer Aufbewahrung Arsensäure enthielte, wenn die Flasche nicht ganz damit gefüllt war. So bestätigte es sich auch. Der Niederschlag einer solchen *Solutio* mit salpetersaurem Silberoxyd war zwar noch vorwaltend gelb, in salmiakhaltiger Bittersalzlösung entstand aber auch ein Niederschlag von arsensaurem Ammoniak-Magnesia.

2) *Analyse eines Mergels*

aus der sogenannten Motzinger Au zwischen Aholming und Motzing an der Donau stellte W. Martius (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, p. 366) an und fand folgende Bestandtheile in der lufttrocknen Substanz:

	p. C.
Hygroskop. Wasser	4,051
Chem. gebund. „	3,026
K	0,122
Na	0,123
Mg	5,493
Ca	15,297
Fe	4,081
MnMn	0,409
Al	2,956
C	16,978
Rückstand	47,741

Im wässrigen, alkalisch reagirenden Auszug fanden sich Ca, Mg, K, Na, C und Spuren Cl und S, im salzsauren Auszug Ca, Mg, Fe, Mn, Al, K, Na, C, im Rückstand Thon, Sand und Eisenoxyd.

Der Mergel ist gelblich braun, wenig plastisch, enthält viel kleine Schneckenhäuser, klebt getrocknet an der Zunge und giebt mit Kali erhitzt Ammoniak und im Kolben ge-  
glüht bituminösen Geruch.

### 3) Analyse der Bierasche von Erlanger Lagerbier.

Nach W. Martius (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, p. 368) enthielt dieselbe (nach Abzug der Kohle) in 100 Th.:

K	37,22
Na	8,04
Mg	5,51
Ca	1,93
P	32,09
Cl	2,91
S	1,44
Si	10,82
	<hr/>
	99,96

Der mittlere Aschengehalt aus 8 Erlanger Lagerbieren war für 1000 Th. 2,88, der Extractgehalt 36,93, das spec. Gewicht 1,013.

Darnach berechnet sich für 1 Maass Bier der Gehalt an

$$\dot{K} = 1,153 \text{ Grm. } .$$

$$\dot{K}_2P = 2,02 \text{ ,,}$$

#### 4) *Analysen von Thonschiefern.*

Als Beitrag zum chemischen Studium der sogenannten metamorphischen Gesteine hat L. Carius (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, p. 45) eine Reihe von Thonschiefern aus der Gegend von Eichgrün in Sachsen (Voigtland) untersucht. Dieses Terrain, welches auf einer weiten Erstreckung aus Thonschiefern von denselben petrographischen Eigenschaften und Lagerungsverhältnissen besteht, wird an zwei Stellen von Graniten in nicht bedeutender Mächtigkeit durchbrochen. An diesen Orten ist der Thonschiefer in ein sehr festes krystallinisches Gestein umgewandelt, welches allmählich in den gewöhnlichen Thonschiefer übergeht. In der nächsten Nähe des Granits ist der Schiefer am härtesten und gneiss- oder trappähnlich, sogenannter Cornubianit, geworden und zeigt keine Spur schieferiger Textur mehr; weiter vom Granit entfernt ist der Schiefer von einer Menge kleiner rundlicher oder länglicher krystallinischer Concretionen durchsetzt und dadurch sogenannter Fleck- oder Fruchtschiefer geworden, und dann kann man durch Farben unterschiedene abwechselnde Schichten wahrnehmen, die nach und nach in den gewöhnlichen Thonschiefer verlaufen. So ist es namentlich bei Eichgrün der Fall.

Um Aufschluss über die chemische Beschaffenheit dieser umgeänderten Thonschiefer zu erhalten, hat der Verf. nach Bunsen's Vorgang eine Anzahl Bauschanalysen derselben gemacht, deren Resultat wir nachstehend mittheilen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Si	59,385	60,028	60,605	63,174	60,005	61,387
Al	22,069	19,113	24,055	19,288	24,104	20,803
Fe	6,816	7,373	5,687	4,935	6,436	6,606
Mn	0,273	0,141	0,280	0,537	0,137	0,246
Ca	0,236	1,165	0,412	0,388	0,173	0,903
Mg	3,608	2,186	1,781	1,599	1,872	2,105
Na	2,109	3,198	0,776	1,829	2,087	3,262
K	3,849	3,785	3,648	4,193	2,797	2,966
H	3,471	3,993	3,305	3,962	2,752	1,476

Da der Wassergehalt für die eigentliche Zusammensetzung des Gesteins, um die es sich hauptsächlich handelt, ohne Werth ist, so sind nachstehend die procentigen Zusammensetzungen nach Abzug des Wassers aufgestellt:

Mittel aus allen	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Si	62,397	60,385	61,893	62,323	65,846	61,474	62,463
Al	22,141	22,440	19,706	24,736	20,104	24,694	21,167
Fe	6,474	6,931	7,603	5,848	5,144	6,594	6,722
Mn	0,277	0,278	0,146	0,288	0,560	0,140	0,250
Ca	0,560	0,239	1,198	0,424	0,404	0,177	0,919
Mg	2,247	3,668	2,255	1,832	1,666	1,918	2,142
Na	2,267	2,145	3,296	0,798	1,906	2,138	3,319
K	3,637	3,914	3,903	3,751	4,370	2,865	3,018

1. Ein scheinbar unveränderter Thonschiefer aus dem Bruch beim oberen Lengenfelder Vorwerk. Ausgezeichnet schieferig weich, leicht zerreiblich. Spec. Gewicht 2,640. Frische Bruchflächen haben schimmernden Glanz, zeigen aber unter dem Mikroskop keine Glimmerblättchen.

2. Von der flachen Waldkuppe, westlich von Eichgrün, etwas näher nach der Granitgrenze. Unvollkommen schieferig, ziemlich hart. Enthält viel rundliche Concretionen von brauner Farbe. Spec. Gewicht 2,798. In Farbe und äusserm Ansehen sonst wenig von unverändertem Thonschiefer verschieden.

3. Von der flachen Waldkuppe am Wege von Eichgrün nach der Schreiersgrüner Mühle, noch etwa 2—3000 Fuss näher an der Granitgrenze als 2. Dünn plattenförmige Absonderungen zeigend, röthlich grau mit runden grauschimmernden Concretionen; letztere enthalten mikroskopische Glimmerblättchen, wie die in 2, aber reichlicher. Spec. Gewicht 2,773.

4. Von der langen Leithe, nördlich von Schreiersgrün. Hartes, schwer zerreibliches Gestein ohne alle schieferige oder plattenförmige Absonderung. Röthlich graue Grundmasse mit dünnern oder dickern Lagen einer grauen krystallinischen Substanz, welche letztere reich an Glimmer ist. Spec. Gewicht 2,758.

5. Etwa 600 F. unterhalb der Grenze bei der Schreiersgrüner Mühle. Hart und schwer zersprengbar, ohne alle schieferige Structur. Graublau Grundmasse mit Glimmerschuppen erfüllt, von denen viele zu Concretionen vereinigt sind. Spec. Gewicht 2,864.

6. Sehr harter und krystallinischer Cornubianit von Rebesgrün an der Granitgrenze. Graubraun. Specificisches Gewicht 2,636.

Aus seinen Analysen zieht der Verf. den Schluss, dass die Schwankungen in der Zusammensetzung der untersuchten Gesteine in keiner regelmässigen Beziehung zu ihrer Entfernung von dem durchbrechenden Granit stehen, sondern den Bauschanalysen mechanischer Gemenge, die in angehender Zersetzung begriffen sind, entsprechen. Die Veränderung jener Thonschiefer beruhe daher weder auf einer Zufuhr noch auf einem Verlust an Stoffen, sondern nur auf einer mechanischen und chemischen Umsetzung vorhandener Substanzen. Ob aber letztere plutonisch (durch den aufbrechenden Granit) oder neptunisch an Ort und Stelle erfolgt sei, lasse sich zur Zeit nicht entscheiden.

5) *Drittel salpetersaures Bleioxyd*

bildet sich nach A. Vogel jun. (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, p. 96), wenn Lösungen von Bleiessig und salpetersauren Alkalien vermischt werden. Sind die Lösungen concentrirt, so scheidet sich das Salz als klebrige, fadenziehende Masse aus, die nach einiger Zeit krystallinisch wird. Aus kochendem Wasser erhält man es in warzenförmig vereinigten Krystallnadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren frei von Essigsäure sind.

Die Krystalle, in grössern Massen angesehen, sind grünlich, verlieren bei  $205^{\circ}$  C. erst das letzte Wasser und bestehen dann aus  $\text{Pb}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ , im wasserhaltigen Zustande aus  $\text{Pb}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + 3\text{H}$ . Schwach geglüht hinterlassen sie Mennige, stark geglüht citronengelbes Bleioxyd. In Wasser löst sich das Salz nur schwer, es braucht 119,2 Th. kaltes und 10,5 Th. siedendes Wasser zu seiner Lösung.

Dieses Salz hat dieselbe Zusammensetzung wie das von Berzelius aus  $\text{Pb}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$  und Ammoniak dargestellte, mit Ausnahme des Wassergehalts, welcher in dem oben beschriebenen doppelt so gross ist.

Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes verdient Berücksichtigung bei der Untersuchung organischer Substanzen, die oft mit Salpetersäure behandelt und dann mit Bleiessig gefällt werden.

6) *Die Reduction des Schwefelbleis*

zu Blei vermittelt Eisen hat W. J. COOKSON (Chem. Gaz. 1855. No. 295, p. 60) dadurch verbessert, dass er den abgeschiedenen Schwefel noch verwerthet und die Abscheidung desselben vermittelt einer wohlfeilen Eisenverbindung bewerkstelligt.

Man unterwirft das zu verarbeitende Schwefelblei, gemengt mit Eisen oder Eisenoxyd und ein wenig Alkali nebst etwas kohlehaltiger Materie, in einem Ofen oder Tiegel einer angemessenen Hitze. Das hierbei entstandene



Schwefeleisen wird einer Dampfathmosphäre ausgesetzt, zerfällt in Pulver, wird mit etwas Wasser angeknetet, in Steine geformt und diese Steine werden, nachdem sie getrocknet sind, in Oefen (wie Schwefelkies) geröstet, um die dabei entstehende schweflige Säure zu Schwefelsäure zu verwerthen. Der Rückstand hiervon, welcher aus Eisenoxyd, schwefelsaurem Salz und Bleioxyd besteht, wird mit etwas kohligter Substanz vermischt und dient wieder zur Behandlung von Schwefelblei wie vorher.

Diese Methode giebt eine reichere Ausbeute an Blei, als die gewöhnliche Niederschlagsarbeit, weil von dem im Schwefeleisen enthaltenen Antheil Blei nicht so viel verloren geht, sondern bei der nachmaligen Verwendung des Röstrückstandes wieder gewonnen wird.

#### 7) Zinnsaure Alkalien

werden nach Edw. Haefely (*Cem. Gaz.* 1855. Febr. No. 205, pag. 59) folgendermaassen dargestellt:

Man digerirt in einem Metallgefäss Bleiglätte oder rothes Bleioxyd (Mennige) mit einer Natronlauge von ungefähr 22 p. C. Natrongehalt und verdünnt die entstandene Lösung, wenn man das zu erzeugende zinnsaure Natron in Lösung aufbewahren will, und zwar über dem Niederschlage. In die Lösung des Bleioxyd-Alkalis, welche zur Beschleunigung der Operation erhitzt wird, wirft man granulirtes Zinn, worauf Blei in der Gestalt von Bleischwamm sich ausscheidet und zinnsaures Natron sich bildet. Die Verhältnisse, die man am zweckmässigsten anwendet, sind 16 Pfund Zinn, 45 Pfund Natronlauge von 70° Twaddle (= 1,350 spec. Gew.) und 70—80 Pfund Bleiglätte oder 54 Pfund Mennige.

Wenn das Zinn, welches übrigens auch in einem Sack in die Lösung des kochenden Alkalis gehängt werden kann, sich völlig aufgelöst hat, so lässt man das Blei sich absetzen und giesst die klare Lösung ab. Der Niederschlag wird ein oder zwei Mal mit Wasser abgewaschen und die

Waschwässer braucht man das nächste Mal zum Auflösen des Alkalis.

Das ausgeschiedene Blei wird ebenfalls für eine nächste Operation wieder zu Gut gemacht, indem man es auf einer heissen Eisenplatte nahe zur Rothgluth erhitzt, wobei es sich schnell zu Oxyd oder zu Mennige oxydirt, je nach der Höhe der Temperatur.

Statt des Bleioxyds kann man auch andere Sauerstoff abgebende Oxyde, z. B. die Hydrate des Eisenoxyds, Mangansuperoxyds, oder mangansaures Natron, Indigo und andere Substanzen anwenden.

Eben so kann man auch zinnsaures Kali und Ammoniak darstellen.

Die Vorzüge des eben genannten Verfahrens sind Wohlfeilheit, Schnelligkeit und Reinheit des Produkts.

---

### 8) Darstellung des Lithiums.

Ueber die weiteren elektrolytischen Versuche des Dr. Matthiessen bezüglich der Reduction der Erd- und Alkalimetalle (dies. Journ. LXIV, 508) theilt Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 107) Folgendes mit:

Die früheren Beobachtungen Bunsen's, dass die reducirende Kraft des Stroms von seiner Dichtigkeit abhängt, haben sich auch ferner bestätigt und die Ausscheidung des Strontiums und Calciums gelingt nur sicher, wenn die Stromdichtigkeit an der Ausscheidungsstelle des Metalls ausserordentlich gesteigert ist. Am zweckmässigsten erreicht man dieses, wenn ein kleiner Tiegel mit dem zu elektrolysirenden wasserfreien Chlorür nebst etwas Salmiak zum Theil gefüllt und in diesen eine Thonzelle, mit demselben Chlorür gefüllt, eingestellt wird, so dass die Oberfläche in der Zelle, wenn Schmelzung eingetreten ist, bedeutend höher steht, als im Tiegel. Den äussern positiven Pol im Tiegel bildet ein die Thonzelle umgebender Eisenblechcylinder, den innern in der Zelle ein mit einem Stück Pfeifenstiel umkleideter dickerer Eisendraht, an welchem

ein nur 2 Linien langer feiner Claversaitendraht als negativer Pol befestigt ist. Das unten geschmolzene Chlorid muss auf der Oberfläche stets eine erstarrte Kruste haben.

Das *Lithium* lässt sich sehr leicht und sicher mittelst 4—6 Kohlenzinkelementen darstellen, indem der Strom aus einer zugespitzten Gaskohle in das (in einem dickwandigen Porzellantiegel) geschmolzene Chlorür geführt wird und durch eine Stricknadel austritt. Bald sammelt sich an letzterer ein geschmolzenes Kügelchen, welches in ein paar Minuten erbsengross wird und dann mittelst eines kleinen löffelförmigen Eisenspatels sammt dem an ihm haftenden Pol herausgezogen werden mag. Das mit Chlorlithium überzogene Metall wird unter Steinöl leicht von seinem Ueberzug mittelst eines Messers befreit und stellt dann ein silberweisses glänzendes Metall dar, welches auf frischer Schnittfläche schnell gelblich anläuft, frisch geschmolzen und rasch zwischen zwei Glasplatten gedrückt Glanz und Farbe des polirten Silbers zeigt. Der Strich des Lithiums auf dem Probirstein ist grau, der des Bariums und Strontiums goldgelb. Der Schmelzpunkt des Lithiums ist  $180^{\circ}$ . Seine Härte steht zwischen Kalium und Blei in folgender Reihe, in welcher jedes folgende das vorhergehende ritzt: Na, K, Li, Pb, Ca, Sr. Das Lithium ist zähe und lässt sich zu Draht verarbeiten, der jedoch leichter reisst, als Bleidraht. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich kneten, bei Rothgluth ist es noch nicht flüchtig. Das spec. Gewicht des Lithiums ist im Mittel aus zwei Versuchen 0,5936, das Atomvolumen 137, wenn das Atomgewicht = 81,7 ist. In der Spannungsreihe hat das Lithium folgende Stellung, wenn destillirtes Wasser die Erregungsflüssigkeit ist:  $\overset{+}{\text{K}}$ , Na, Li, Ca, Sr,  $\bar{\text{Mg}}$ .

Das Lithium ist weniger oxydabel, als Kalium und Natrium; es entzündet sich erst weit über  $180^{\circ}$  und verbrennt ohne Funkensprühen mit intensiv weissem Licht. In Chlorgas, Sauerstoff, Brom-Joddampf und auf siedendem Schwefel, eben so in trockner Kohlensäure, verbrennt das Lithium wie Calcium und Strontium mit blendend weissem Licht. Auf Wasser schwimmend oxydirt es ohne Licht

und ohne zu schmelzen; auf Salpetersäure aber schmilzt es und entzündet sich. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es stürmisch aufgelöst, von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nur wenig angegriffen. Kieselerde, Glas und Porzellan zersetzt Lithium schon unter 200° C., Calcium und Strontium erst in der Glühhitze.

Folgende Notizen über *Calcium*, *Barium* und *Strontium* hat der Verf. nachträglich noch gegeben. Diese drei Metalle schmelzen erst in der Glühhitze. Das zu Blech gehämmerte Calcium hatte im Mittel aus drei Versuchen ein spec. Gewicht = 1,5778; diesem entspricht ein Atomvolumen = 158. Das spec. Gewicht des gehämmerten Strontiums ergab sich im Mittel aus zwei Versuchen = 2,5416, dem entsprechend das Atomvolumen = 216. Strontium und Calcium verbrennen mit gelblichem Licht und mit Funken sprühen und Zischen, sie werden von verdünnter Salpetersäure angegriffen, von rauchender selbst im Kochen fast gar nicht, aber von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure werden sie unter stürmischer Gasentwicklung gelöst.

#### 9) Buttersaures und arsenigsäures Kupferoxyd.

Wenn Buttersäure mit frisch gefälltem kohlen sauren Kupferoxyd gesättigt und die Lösung mit einer in der Siedhitze gesättigten Lösung von arseniger Säure vermischt wird, so bildet sich ein gelbgrüner Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch und eben so schön grün wird, wie das Schweinfurter Grün. Springmann fand bei der Analyse desselben in 100 Th. (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 44):

Cu 30,5

As 50,1

Bu 19,4

und dies entspricht der Formel  $\dot{C}u\bar{B}u + 2.\dot{C}u\ddot{A}s$ .

10) *Das Ferrum pulveratum,*

welches in der Heilkunde als eines der wirksamsten Mittel angewendet wird, zeigt sich am günstigsten in reinstem Zustande. Deshalb wird auch schon in Frankreich aus Eisenoxyd durch Reduction mittelst Wasserstoff das Präparat (*fer réduit*) dargestellt. Wöhler schlägt (Ann. der Chem. und Pharm. XCIV, 125) zur Gewinnung desselben folgende Methode vor:

Man erhitzt reinen krystallisirten Eisenvitriol in eiserner Pfanne bis zur Entwässerung und schmilzt ihn dann mit dem 2- bis 3-fachen Gewicht reinem Kochsalze in einem hessischen Tiegel. Die erkaltete Masse besteht nach dem Auslaugen mit Wasser aus glänzenden Krystallblättchen von  $\text{Fe}$  und wird in einem Strom trocknen Wasserstoffs entweder in einem mit Lehm beschlagenen Glasrohr oder in einem Flintenlauf geglüht. Es versteht sich, dass zur Entwicklung des Wasserstoffs keine arsenhaltige Schwefelsäure angewendet werden darf und dass das reducirte Eisen im Wasserstoffstrom völlig erkalten muss. Das Produkt besteht aus feinen grauen Blättchen in der Form der angewandten Eisenoxydkristalle, die sich leicht zum feinsten Pulver zerreiben lassen und in gut schließenden Gefäßen aufzubewahren sind. Das Pulver ist glanzlos grau, entzündet sich leicht beim Erhitzen und löst sich ohne Rückstand in Schwefelsäure.

Vielleicht schadet es dem Präparat nicht, wenn man statt aus Zink aus Eisen (in der Gestalt von Nägeln etc.) den zur Reduction nöthigen Wasserstoff entwickelt.

11) *Einen luftleeren Raum auf chemischem Wege*

zu erzeugen, gelingt nach C. Brunner (Pogg. Ann. XLIV, pag. 523) sehr befriedigend, wenn man in einem geschlossenen Gefäß Kohlensäure oder Ammoniakgas absorbiren lässt. Es kann dazu folgender Apparat gewählt werden:

In ein weites Cylinderglas, dessen Ränder abgeschliffen sind, wird auf den Boden concentrirte Schwefelsäure gegossen und in dieselbe ein auf drei bleiernen Füßen ruhendes Schälchen gestellt, auf welchem ein paar Blätter Löschpapier und darauf mehre Grammen Aetzkalk liegen. Das Glas wird mittelst eines luftdicht schliessenden, eingetragten Metalldeckels geschlossen, welcher zwei Oeffnungen oder auch nur eine besitzt. Im letztern Fall wird durch die Oeffnung das mit einer Kohlensäureentwicklungsflasche in Verbindung stehende Entwicklungsrohr bis nahe über die Schwefelsäure geführt und ein Strom Kohlensäure bis zur Entfernung aller atmosphärischen Luft eingeleitet, dann an dessen Stelle ein in einem Kork eingepasstes, schief gebogenes, retortenähnliches, mit Wasser gefülltes Gefäss luftdicht eingepasst und mittelst Erwärmen das Wasser auf den Aetzkalk getrieben. Sobald der Kalk sich löst, findet sofort die Absorption der Kohlensäure statt und wie vollkommen dieses stattfindet, kann man prüfen wenn man entweder eine gewöhnliche Barometerprobe neben den Kalk gestellt hat oder wenn man in die zweite Oeffnung des Metalldeckels (falls eine solche da ist) ein 30 Zoll langes Rohr eingepasst hat, welches in Quecksilber taucht. Der Verf. fand, dass die Luft in einem Cylinderglas von 450 C. C. Inhalt, zu dessen Füllung die durch 50—60 Grm. Salzsäure aus Marmor entwickelte Menge Kohlensäure ausreicht, in 5—6 Minuten bis auf 12 Millim. Barometerstand verdünnt war, wenn 4 Grm. Aetzkalk und 40—50 Grm. Schwefelsäure angewendet waren; nach 2 Stunden hatte die Schwefelsäure auch den Wasserdampf absorbirt und nun zeigte die Barometerprobe sehr nahe denselben Stand, wie das äussere Barometer.

Statt des Aetzkalks kann nicht mit demselben Erfolg Kali weder in Stücken noch in concentrirter oder verdünnter Lösung gebraucht werden und wenn der Aetzkalk nicht gelöscht wird, so absorbirt er fast gar keine Kohlensäure. Will man statt der Kohlensäure Ammoniakgas anwenden, so gelingt das Luftleermachen auch, indem man als Absorptionsmittel Schwefelsäure wählt; aber dann muss auf dem Boden des Cylinderglases das Abzugsrohr für die

Luft ausmünden, während man das Ammoniak in einer andern Oeffnung nur eben unter den Deckel eintreten lässt. Auch ist dann alles Messing oder Kupfer zu vermeiden, weil dieses zu schnell angegriffen wird, und das Ammoniak muss frei von Kohlensäure sein.

Die Kohlensäure wird am besten aus dichtem Kalk (Marmor u. dgl.) entwickelt und ehe sie in das Cylinder-glas eintritt, durch Schwefelsäure gewaschen.

---

#### 11) *Den Cyangehalt im kohlen-sauren Kali,*

welches durch Verpuffen von Weinstein mit Salpeter dargestellt wird, hatte W. Engelhardt geläugnet, obwohl so gewonnenes  $\text{K}\ddot{\text{C}}$  beim Besprengen mit Wasser starken Ammoniakgeruch von sich gab. W. Wicke (Annalen der Chem. u. Pharm. XCIV, 43) hat daher den Versuch wiederholt, indem er 1 Th. Weinstein mit  $\frac{1}{2}$  Th. Salpeter verpuffte. Beim Uebergiessen des Produkts mit Salzsäure entwickelte sich ein durchdringendes stechendes Gas, beim Ausziehen mit Weingeist wurden weisse Krystallblätter aus der alkoholischen Lösung erhalten, die nichts als cyansaures Kali waren.

Dieses Resultat war zu vermuthen, da nach Wöhler durch Verpuffen von Blutlaugensalz mit Salpeter cyansaures Kali erhalten wird.

---

## IX.

# Ueber die chemischen Wirkungen der Elektrizität, der Wärme und des Lichtes.

Von

C. F. Schönbein.

(A. d. Verhandlungen d. naturf. Gesellschaft in Basel vom Verf. mitgetheilt.)

Unter allen chemischen Erscheinungen scheinen mir am meisten Aufmerksamkeit diejenigen zu verdienen, welche durch rein physikalische Ursachen: durch die Elektrizität, die Wärme und das Licht hervorgerufen werden.

Diese Agentien veranlassen bekanntlich manche Stoffe zur chemischen Verbindung oder Trennung, wie sie auch höchst auffallende Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften einiger einfachen Körper verursachen (Allotropien).

Noch ist aber völlig unbekannt, wie sie diese Wirkungen hervorbringen; denn Alles, was hierüber bis jetzt gesagt worden, reicht nicht über die Grenzen des Hypothesischen hinaus.

So lange aber die angedeuteten, einfachern Erscheinungen für uns unerklärlich sind, dürfen wir nicht hoffen, zum Verständniss der verwickeltern chemischen Phänome zu gelangen, von welcher Art offenbar diejenigen sind, welche aus dem gleichzeitigen Zusammenwirken von Elektrizität, Wärme, Licht und gewichtigen Materien entspringen.

Einen nicht ganz kleinen Theil der Schuld an dieser unserer Unwissenheit dürften einige Annahmen tragen, welche beinahe das Ansehen erwiesener Wahrheiten erlangt haben, und deshalb auch zur Erklärung aller möglichen chemischen Thatsachen benutzt werden.



Eine solche Annahme ist die Hypothese, welche das Bestehen unveränderlicher Körperatome voraussetzt und in der chemischen Verbindung nichts Anderes, als ein Zusammenfügen (juxtaposito) von Atomen verschiedenartiger Urstoffe, und in der chemischen Zersetzung ein blosses Auseinanderreißen dieser Atome sieht.

Gemäss den herrschenden Ansichten ist überhaupt das gesammte Erscheinungsgebiet der Chemie, wie dasselbe in den Phänomenen der Allotropie, Isomerie, Polymerie, Metamerie, Substitution, Synthese, Analyse u. s. w. vor uns liegt, nichts Anderes, als ein Verbindungs- oder Trennungsspiel der Atome gleichartiger oder verschiedener Elemente, bei welchem man die Natur der letzteren völlig unverändert bleiben lässt.

Es versteht sich von selbst, dass diejenigen, welche den Chemismus als eine Art von Mechanismus auffassen, nicht umhin können, auch die Einwirkung der Elektrizität, der Wärme und des Lichtes auf die chemische Thätigkeit der Stoffe sich mechanisch vorzustellen, d. h. aus einer durch diese Agentien verursachten Annäherung oder Entfernung, Anziehung oder Abstossung gleichartiger oder heterogener Körperatome abzuleiten.

Und man kann nicht leugnen, dass eine solche mechanische Betrachtung der chemischen Erscheinungen unserer Einbildungskraft zusagt; denn Nichts leichter für sie, als die Vorstellung von kleinen Theilchen, ihrer Bewegung, Verbindung und Trennung.

Ob aber deshalb diesen Vorstellungen die Wirklichkeit entspreche, ob sie auch nur wahrscheinlich seien, ist eine andere Frage, in deren Erörterung wir jedoch nicht eintreten wollen; für jetzt genüge die Bemerkung, dass wir weit entfernt sind, den Chemismus für ein blosses Zusammen - Durcheinander- und Auseinanderschieben von Atomen anzusehen.

Was mit der vorliegenden Arbeit bezweckt werden soll, ist die Entwicklung und Begründung einiger Ansichten, welche ich schon längere Zeit über die nächste Ursache der durch die Elektrizität, die Wärme und das Licht bewerkstelligten Zersetzungen und Verbindungen

hege und bereits auch da und dort angedeutet habe. Sie weichen, wie man sehen wird, von den herrschenden Vorstellungen sehr stark ab, ich hoffe jedoch, dass man ihnen deshalb nicht alle Beachtung versagen wird.

Zuerst sollen die Zersetzungen besprochen werden, welche die Elektrizität, die Wärme und das Licht bewerkstelligt.

1. *Elektrolyse.* Unter diesem Worte verstehe ich jede chemische Zersetzung, welche durch elektrische Entladung erzielt wird.

Ehe von dieser Zersetzungsweise die Rede sein kann, muss ich vorher den chemischen Einfluss erörtern, den die Elektrizität auf die einfachen Stoffe ausübt; denn eben auf diesen Einfluss, wie man später sehen wird, stützen sich auch meine Ansichten über die nächste Ursache der Elektrolyse.

Gemäss den Vorstellungen, welche man bis jetzt von den Elementarkörpern gehegt, hätte man nicht vermuthen sollen, dass die elektrische Entladung die chemischen Eigenschaften eines einfachen Stoffes irgendwie zu verändern im Stande wäre. Und doch haben die neuern Erfahrungen hievon das Gegentheil gelehrt, namentlich diejenigen, welche am Sauerstoff gemacht worden.

Wenn es irgend einen Körper giebt, welchen man für einfach zu halten geneigt sein möchte, so ist es sicherlich der Sauerstoff. Nun diese gasförmige Substanz, von der Hypothese des Tages für ein Haufwerk an und für sich unwandelbarer Atome einer gewissen Art angesehen, die man mit Wärmeatmosphären umgeben sein und dieserwegen sich gegenseitig abstossen lässt, welche chemische Veränderung soll in ihr durch elektrische Entladung herbeigeführt werden? Vor Kurzem noch hätte jeder Chemiker das Eintreten irgend welcher Veränderung für eine Unmöglichkeit erklärt.

Nichts destoweniger findet in der Wirklichkeit eine der ausserordentlichsten Eigenschaftsveränderungen statt, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben und die einer Stoffsverwandlung sehr ähnlich sieht.

Der Sauerstoff, nachdem er den Einfluss der elektrischen Entladung erfahren, ist in eine Materie übergeführt mit Eigenschaften begabt, die er ursprünglich nicht besessen, in diejenige luftförmige Substanz nämlich, welche ich ihres Geruches halber Ozon oder ozonisirten Sauerstoff genannt habe.

Da ich vor einiger Zeit in einer eigenen Arbeit alle hauptsächlichsten Unterschiede, welche zwischen dem gewöhnlichen und ozonisirten Sauerstoff bestehen, hervorgehoben habe, so will ich dieselben hier als bekannt voraussetzen und auf besagte Abhandlung verweisen.

Treten wir nun der Elektrolyse näher und besprechen wir zuerst diejenige des Wassers.

Dass der im Wasser enthaltene Sauerstoff in einem Zustande sich befindet, wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem der freie ozonisirte Sauerstoff existirt, liegt am Tage; auch wird man gerne zugeben, dass kein Grund vorhanden sei, weshalb der Sauerstoff aus seiner Verbindung mit dem Wasserstoff heraustrete, so lange jener in dem ihm im Wasser zukommenden Zustande verharret.

Würde aber der an Wasserstoff gebundene Sauerstoff mit dem freien gewöhnlichen Sauerstoff die Fähigkeit theilen, unter gegebenen Umständen seinen Zustand zu verändern und einen solchen anzunehmen, in welchem seine (des Sauerstoffes) Beziehungen zu dem mit ihm vergesellschafteten Wasserstoff ganz andere, als diejenigen wären, welche er in seinem vorangegangenen Zustande zu dem letztgenannten Elemente zeigte, so könnte das Wasser wohl nicht mehr Wasser, d. h. vermöchte der veränderte Sauerstoff nicht länger mit dem Wasserstoff verbunden bleiben. Es müsste eine solche Allotropie des Sauerstoffs zur nächsten Folge die Wasserzersetzung haben, ohne dass hierbei irgend eine Anziehung oder Abstossung stattzufinden brauchte.

Wie bereits bemerkt, ist der freie gewöhnliche Sauerstoff fähig, unter dem Einflusse der elektrischen Entladung eine auffallende Zustandsveränderung zu erleiden.

Sollte es nun nicht möglich sein, dass auch der an Wasserstoff gebundene Sauerstoff durch elektrische Entladung ozonisirt würde, und eben hierin die nächste Ursache der Wasserelektrolyse läge?

Wäre diese Annahme gegründet, so müsste der Sauerstoff im Augenblicke, wo er durch den voltaschen Strom, welcher nichts anderes als eine elektrische Entladung ist, aus dem Wasser abgeschieden wird, chemische Eigenschaften besitzen gleich denen, welche dem durch den elektrischen Funken ozonisirten Sauerstoff zukommen.

Es müsste somit der elektrolytische Sauerstoff in seinem Entbindungsmomente eine grosse Zahl mit ihm in Berührung gesetzter Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren, mit welchen Materien unter sonst gleichen Umständen der gewöhnliche Sauerstoff sich nicht verbände.

Die Erfahrung lehrt, dass der elektrolytisch aus dem Wasser geschiedene Sauerstoff in der That alle diejenigen Oxydationswirkungen verursacht, welche der ozonisirte Sauerstoff hervorbringt. Letzterer zerstört bekanntlich die Indigolösung, bläut die frische Guajaktinctur, oxydirt mit Ausnahme des Platins und Goldes alle übrigen Metalle, scheidet aus den Manganoxydulsalzen Superoxyd aus u. s. w., und genau so verhält sich der elektrolytische Sauerstoff im Augenblicke seiner Ausscheidung.

Die Chemiker haben das grosse oxydirende Vermögen des elektrolytischen Sauerstoffes aus seinem *Statu nascenti* zu erklären gesucht, indem sie glauben, die Gasförmigkeit der Stoffe als einen physikalischen Umstand betrachten zu dürfen, welcher ihren sogenannten Affinitäten entgegen wirke. Dass es aber die Gasförmigkeit an und für sich selbst nicht ist, welche die chemische Indifferenz des gewöhnlichen Sauerstoffes bestimmt, sehen wir am ozonisirten Sauerstoff, welcher trotz seiner luftförmigen Beschaffenheit eben so kräftig oxydirt, als dies der elektrolytisch nascirende Sauerstoff zu thun vermag.

Wenn aber das ausserordentliche Oxydationsvermögen des ozonisirten Sauerstoffes von etwas Anderem als seinen Cohärenzverhältnissen abhängig ist, so muss es auch als

möglich erscheinen, dass die eminent oxydirenden Eigenschaften des elektrolytischen Sauerstoffes auf etwas Anderem als seinem nascirenden Zustande beruhen, nämlich auf einer unter elektrischem Einfluss erlittenen Allotropie oder Ozonisation.

In Bezug auf die vorliegende Frage ist die von mir zuerst beobachtete Thatsache höchst bemerkenswerth, dass nämlich das bei der Wasserelektrolyse sich entbindende Sauerstoffgas, wenn auch kleine, doch noch wahrnehmbare Mengen ozonisirten Sauerstoffs enthält, wie der Geruch und die ungewöhnlich oxydirenden Wirkungen jenes Sauerstoffgases zur Genüge zeigen.

Nach Herrn Baumert's Annahme ist zwar die diesem Sauerstoff beigemengte riechende und oxydirende Materie nicht reiner ozonisirter Sauerstoff, sondern ein Hydrat desselben, und zwar  $\text{HO} + 2\overset{\circ}{\text{O}}$  (ich gebe dem ozonisirten Sauerstoff das Zeichen  $\overset{\circ}{\text{O}}$ , dem gewöhnlichen Sauerstoff das von O) oder allgemein  $\text{HO}_3$ ; man sieht aber leicht ein, dass selbst im Falle der Richtigkeit dieser Annahme die Bedeutung der bezeichneten Thatsachen für die vorliegende Frage um Nichts vermindert würde. Wenn bei der Elektrolyse des Wassers  $\overset{\circ}{\text{O}}$  inmitten dieser Flüssigkeit auftritt und  $\overset{\circ}{\text{O}}$  mit Wasser eine chemische Verbindung eingehen kann, so hat die Erzeugung von  $\text{HO} + 2\overset{\circ}{\text{O}}$  unter solchen Umständen nichts Ausserordentliches an sich und steht mit der Annahme, dass der Sauerstoff im ozonisirten Zustande bei der Wasserelektrolyse ausgeschieden werde, nicht nur nicht im Widerspruch, sondern im Einklang.

Das Thenard'sche Wasserstoffsperoxyd darf jedenfalls als ein Hydrat des ozonisirten Sauerstoffs, nämlich als  $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  angesehen werden, weil die chemischen Wirkungen desselben denen des reinen ozonisirten Sauerstoffs gleichen.

Die schöne, unlängst von Herrn Meidinger im Laboratorium des Herrn Buff in Giessen ausgeführte Arbeit hat überzeugend dargethan, dass bei der Wasserelektrolyse eine merkliche Menge  $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  um die positive Elektrode

sich bildet, was ich und Andere schon längst aus der Thatsache vermutheten, dass immer bei der Elektrolyse des Wassers auf ein Volumen Sauerstoff etwas mehr als zwei Volumina Wasserstoff erhalten werden, und Wasser, welches mit der positiven-Elektrode einige Zeit in Berührung gestanden, die Eigenschaft besitzt, den Jodkaliumkleister augenblicklich tief zu bläuen.

Es scheint mir daher auch diese Thatsache zu Gunsten der Annahme zu sprechen, dass der Sauerstoff im Augenblicke seiner elektrolytischen Entbindung im ozonisirten Zustande sich befinde, um so mehr, als gewöhnlicher Sauerstoff mit HO nicht zu Superoxyd sich verbinden lässt.

Es fragt sich aber, woher es komme, dass weitaus der grösste Theil des bei der Wasserelektrolyse auftretenden Sauerstoffs im gewöhnlichen Zustande, d. h. als O erhalten wird.

Vom Thenard'schen Wasserstoffsuperoxyd ist bekannt, dass es bei der Berührung mit einer Anzahl von Materien, namentlich mit Gold und Platin, in gewöhnliches Sauerstoffgas und Wasser zerfällt in Folge einer Einwirkung dieser Metalle, deren Natur uns noch gänzlich unbekannt ist.

Würde nun bei der Elektrolyse des Wassers auch aller an der positiven Elektrode ausgeschiedene ozonisirte Sauerstoff mit dem dort befindlichen HO zu  $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  sich verbinden, so sieht man leicht ein, dass die Materie dieser Elektrode, falls sie Gold oder Platin wäre, sofort wieder allotropisirend auf das  $\overset{\circ}{\text{O}}$  des Superoxydes einwirken, d. h. das letztere in HO und O zerfallen müsste.

Der kleinere Theil des um die positive Elektrode gebildeten  $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  entgeht jedoch dieser Einwirkung des Metalles, weil derselbe im Augenblicke seiner Entstehung durch das angrenzende Wasser von der Elektrode entfernt und dadurch auch ihrem allotropisirenden Einflusse entzogen wird.

Aber wie Herr Meidinger gezeigt hat und wie sich dies von selbst versteht, lässt sich dieser Rest von Wasserstoffsuperoxyd durch Platin oder Gold von reiner Ober-

fläche in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas zerlegen, ohne alle Mithilfe eines voltaschen Stromes. Da das auf diese Weise entwickelte Sauerstoffgas demjenigen völlig gleich ist, welches während der Elektrolyse erhalten wird, so sehe ich nicht ein, warum Letzteres nicht wie das Erstere durch den allotropisirenden Einfluss der Platin- oder Goldelectrode aus  $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  sollte entbunden worden sein.

Einer solchen Annahme kann man um so weniger ausweichen, als es sonst schwer wäre, einzusehen, warum denn nur ein kleiner Theil des elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffes mit HO zu  $\text{HO}_2$  sich verbände und der grössere frei würde.

Betrachten wir nun auch die Elektrolyse anderer zusammengesetzten Materien.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass unter den elektrolytischen Körpern eine grosse Zahl sauerstoffhaltiger Verbindungen sich befindet, und betrachtet man, wie ich es thue, die sogenannten Salzbildner: Chlor, Brom, Jod und Fluor, der älteren Theorie gemäss, als oxydirte Materien, so gehören alle eigentlichen Elektrolyten der Classe der Sauerstoffverbindungen an.

Dieser Umstand scheint mir von grosser Bedeutung zu sein und zu zeigen, dass der Sauerstoff bei der Elektrolyse im engern Sinne eine Hauptrolle spiele, d. h. die elektrolytische Zersetzung wesentlich bedinge.

Unter die einfachen oxyelektrolytischen Verbindungen gehören die Oxyde nach der Formel RO zusammengesetzt: HO, KO, NaO, PbO u. s. w., und wie es sich von selbst versteht, muss jede Theorie die Elektrolyse dieser Oxyde gerade so wie diejenige des Wassers erklären.

Wäre das Kali, Natron, Bleioxyd u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssig, wie es das Wasser ist, so würden bei ihrer Elektrolyse ganz ähnliche secundäre Erscheinungen wie bei derjenigen des Wassers stattfinden: es bildeten sich an der positiven Elektrode die Superoxyde des Kaliums, Natriums, Bleies u. s. w., wie bei der Wasserelektrolyse  $\text{HO}_2$ .

Bei der verhältnissmässig hohen Temperatur aber, welche zur Schmelzung der genannten Oxyde erforderlich ist, können sich diese Superoxyde eben so wenig bilden, als  $\text{HO}_2$  beim Siedepunkte des Wassers, weil unter diesen Umständen die Wärme das elektrolytisch ausgeschiedene  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  überführt.

Ehe wir die Elektrolyse der zusammengesetztern Oxyelektrolyten in nähere Betrachtung ziehen können, müssen wir erst eine höchst merkwürdige Erscheinung erörtern, die Thatsache nämlich, dass bei der gewöhnlichen Elektrolyse die Bestandtheile des Elektrolyten nicht neben einander, sondern an getrennten Orten auftreten, was bekanntlich bei keiner andern chemischen Zersetzungsweise der Fall ist.

Dieses auffallende Phänomen hat daher auch, seit es zuerst wahrgenommen worden, immer die Verwunderung der Beobachter erregt und zu sehr verschiedenen, zum Theil höchst sonderbaren Erklärungsversuchen geführt, unter welchen der Gröthius-Faraday'sche noch als der genügendste gelten kann.

Diesem gemäss stellt man sich vor, dass z. B. bei der Elektrolyse von  $\text{HO}$  der Wasserstoff des unmittelbar an der positiven Elektrode liegenden Wassertheilchens im Augenblicke seiner Zerlegung mit dem Sauerstoffe des nächsten, der negativen Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens sich wieder zu Wasser verbinde, und der hierdurch frei gewordene Wasserstoff dieses Wassertheilchens mit dem Sauerstoff des benachbarten Wassertheilchens sich vergesellschaftete und so die Wasserzersetzung und Wasserbildung sich fortsetze bis zu der negativen Elektrode hin, wo der Wasserstoff des dort liegenden Wassertheilchens frei werde.

Warum der Wasserstoff eines zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchens seinen Sauerstoff verlässt, um mit dem gleichbeschaffenen Sauerstoff des ihm unmittelbar benachbarten, der negativen Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens sich zu verbinden, oder warum umgekehrt der Sauerstoff eines solchen Wassertheilchens von seinem



Wasserstoff sich entfernt, um mit dem gleichbeschaffenen Wasserstoff des nächsten, der positiven Elektrode zu liegenden Wassertheilchens wieder zu Wasser zusammenzutreten, darüber giebt uns, wie mir vorkommt, selbst die Faradaysche Theorie keine genügende Auskunft: denn die Annahme, dass der voltasche Strom eine Kraftachse (*Axis of power*) sei, welche nach ihren entgegengesetzten Richtungen hin entgegengesetzte chemische Wirkungen hervorbringe, also nach der negativen Elektrode hin die Affinität die Wasserstoffes zum Sauerstoffe vermehre, nach der positiven Elektrode hin aber vermindere, dürfte eher ein umschreibender Ausdruck für die Thatsache als eine Erklärung der letztern sein.

Mir scheint es möglich, dass dieses Fortrücken oder Wandern des Wasserstoffes von der positiven gegen die negative Elektrode hin, oder die vorhin erwähnte abwechselnde, zwischen den Elektroden stattfindende Wasserzersetzung und Wasserbildung im Zusammenhange stehe mit einer Stromwirkung, welche mechanischer Art ist.

Bekanntlich können selbst die Theilchen fester Körper, z. B. der Kohle, des Platins u. s. w. mittelst kräftiger voltascher Säulen vom positiven zum negativen Pole derselben getrieben werden, auf welcher Ueberführung der sogenannte voltasche Lichtbogen beruht.

Die Versuche Armstrong's und Anderer, vor allem aber die schöne Arbeit des Herrn Wiedemann, haben gezeigt, dass der voltasche Strom nicht nur elektrolysiert, sondern auch die elektrolytische Flüssigkeit von der positiven nach der negativen Elektrode hin, d. h. in seiner eigenen Richtung fortbewegt, und dass die übergeführten Mengen des Elektrolyten den Stromstärken proportional sind.

Die erwähnten Thatsachen lassen vermuthen, dass unter geeigneten Umständen allen Materien, welche sich auf der Bahn des Stromes befinden, diese Bewegung von der positiven nach der negativen Elektrode hin mitgetheilt werde, und deshalb dürfen wir vielleicht auch annehmen, dass dieselbe das Kation eines Elektrolyten bei seiner Elektrolyse erhalte.

Nehmen wir an: Durch die elektrische Entladung werde der Sauerstoff des an der positiven Elektrode liegenden Wassertheilchens ozonisirt und in Folge hievon dessen Verbindung mit dem Wasserstoff aufgehoben; und setzen wir ferner voraus: dieser Wasserstoff werde im Augenblicke seiner Abtrennung durch die besagte mechanische Stromwirkung gegen die negative Elektrode hin getrieben, so muss besagter Wasserstoff zunächst dem Sauerstoff des angrenzenden Wassertheilchens begegnen, insofern wir die Sauerstoffseiten aller zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchen der positiven Elektrode zu gerichtet uns denken müssen.

Dieser Sauerstoff aber, in Folge der von ihm erfahrenen Einwirkung der elektrischen Entladung muss meiner Hypothese gemäss, wie der Sauerstoff aller übrigen zwischen den Elektroden gelegenen Wassertheilchen, im ozonisirten Zustande sich befinden.

Warum, kann man hier mit Recht fragen, verbindet sich dieser ozonisirte Sauerstoff mit dem Wasserstoff des an der positiven Elektrode liegenden Wassertheilchens; warum verbindet sich überhaupt der ozonisirte Sauerstoff irgend eines zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchens mit dem Wasserstoff des der positiven Elektrode zu gelegenen Nachbartheilchens; warum wird nicht der Sauerstoff aller Wassertheilchen und damit auch deren Wasserstoff frei?

Man sieht leicht ein, dass eine genügende Antwort auf diese Frage einen wesentlichen Theil des Räthsels der Elektrolyse des Wassers lösen, namentlich aber die Erklärung der Zersetzung und Bildung des zwischen den Elektroden liegenden Wassers enthalten würde.

Zum Behufe der Beantwortung der gestellten Frage scheint mir vor allem die sonderbare Thatsache in Betracht gezogen werden zu müssen, dass ein und eben dasselbe Agens in vielen Fällen gleichzeitig entgegengesetzte Wirkungen hervorbringt. So z. B. vermag die elektrische Entladung zu gleicher Zeit  $O$  in  $\overset{\circ}{O}$  und  $\overset{\circ}{O}$  in  $O$  überzuführen. Es vermag der elektrische Funken Wasser in

seine Bestandtheile zu zerlegen und aus diesen zu bilden; salzsaures Gas in seine Bestandtheile zu zersetzen und aus Chlor und Wasserstoff zu erzeugen.

Dieses gleichzeitige Hervorbringen entgegengesetzter Wirkungen durch ein und dasselbe Agens ist nach meinem Dafürhalten deshalb eine so wichtige Thatsache, weil sie uns zeigt, dass die Bedingungen für das Stattfinden z. B. der Ozonisation und Desozonisation des Sauerstoffes, der Zersetzung und Bildung des Wassers u. s. w. sich so ähnlich sind, dass sie sich vollkommen gleichen und es daher auch nur von einem Haar abhängen, d. h. der kleinste Unterschied in den obwaltenden Umständen entscheiden muss, ob die eine oder die andere Wirkung, ob z. B. die Ozonisation oder Desozonisation, Wasserzersetzung oder Wasserbildung erfolgt.

Der Wichtigkeit der vorliegenden Frage halber muss ich hier noch an etwas Anderes erinnern, an die Thatsachen nämlich; durch welche ich schon zu wiederholten Malen zu zeigen gesucht habe, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher unvernünftig sei, mit irgend einem Körper eine chemische Verbindung einzugehen, dass jeder Oxydation die Ozonisation oder chemische Erregung des gewöhnlichen Sauerstoffes vorangehen müsse, und dass diese Zustandsveränderung bewerkstelligt werde entweder durch die oxydirbare Substanz selbst, wie dies z. B. durch den gewöhnlichen Phosphor bei seiner langsamen Verbrennung in verdünntem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft geschieht; oder durch den allotropisirenden Einfluss eines dritten Körpers, welcher Fall z. B. bei der langsamen Verbrennung des Wasserstoffes in atmosphärischer Luft unter Beisein des Platins stattfindet; oder durch die Vermittlung des Lichts, der Wärme und der Elektrizität, wie wir derartige Beispiele in allen Oxydationen haben, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter dem Einflusse der eben genannten Agentien bewerkstelligt, z. B. in der Umwandlung des Schwefelbleies in Sulfat durch beleuchteten Sauerstoff, in der Oxydation vieler Elementarstoffe bei höherer Temperatur, in der Erzeugung der Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken.

Die Annahme, dass der Oxydation eines Stoffes durch gewöhnlichen Sauerstoff die Ozonisation des letztern vorgehen müsse, ist keineswegs eine so willkürliche, wie sie manchem Chemiker vielleicht erscheinen dürfte; denn sie wird, nach meinem Dafürhalten wenigstens, durch eine Reihe von Thatsachen zu einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhoben.

Eine dieser Thatsachen, und zwar nicht die unwichtigste, ist die, dass bei der Berührung des Phosphors mit atmosphärischer Luft oder gehörig verdünntem gewöhnlichen Sauerstoffgas zwar ein grosser Theil des unter diesen Umständen entstehenden  $\overset{\circ}{\text{O}}$  sofort zur Oxydation oder langsamen Verbrennung des Phosphors verwendet wird, aber doch, wie meine Versuche gezeigt haben, ein anderer, nicht ganz kleiner Theil dieses  $\overset{\circ}{\text{O}}$  unverbunden bleibt, worauf eben die Gewinnung des Ozons mittelst gewöhnlichen Phosphors und atmosphärischer Luft beruht.

Auch bei der Verbrennung des Knallgases entgehen nach meinen Beobachtungen und nach denen anderer Chemiker einige (durch feuchtes Jodkaliumstärkepapier nachweisbare) Spuren ozonisirten Sauerstoffes der Verbindung mit Wasserstoff; eben so bei der Bildung von Salpetersäure vermittelt elektrischer Funken, die man durch ein Gemenge von Stick- und gewöhnlichem Sauerstoffgas schlagen lässt, woher der sogenannte elektrische Geruch rührt, welcher immer bei den in atmosphärischer Luft stattfindenden elektrischen Entladungen zum Vorschein kommt.

Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass gewöhnlicher Sauerstoff in Berührung mit Camphenölen oder Aether und unter den Einfluss des Lichtes gesetzt, erst ozonisirt wird, hierauf mit besagten Oelen u. s. w. als  $\overset{\circ}{\text{O}}$  sich vergesellschaftet und dann erst die Oxydationen zu bewerkstelligen beginnt, in Folge deren sich Harze u. s. w. bilden.

Durch den unter den erwähnten Umständen auftretenden und nachweisbaren ozonisirten Sauerstoff wird uns, wie ich glaube, die wesentlichste Bedingung der Oxydation

welche durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligt wird, ziemlich klar enthüllt, d. h. gezeigt, dass jeder Oxydation durch O die Ozonisation dieses Körpers vorausgehen muss.

Ist aber diese Bedingung für die Oxydation eine unerlässliche und beruht die Elektrolyse des Wassers oder irgend eines andern Oxyelektrolyten auf einer Ueberführung von O in  $\overset{\circ}{\text{O}}$ , so muss man zu der auffallenden Annahme kommen, dass die Bedingungen für die Zersetzung und Bildung des Wassers u. s. w. wesentlich die gleichen sind.

Und in der That tritt die Gleichheit dieser Bedingungen für die Analyse und Synthese des Wassers nirgends augenfälliger auf, als gerade in der Elektrolyse dieser Verbindung; denn gewiss ist, dass die gleichzeitig erfolgende Zersetzung und Bildung des zwischen den Elektroden liegenden Wassers von einer und eben derselben Ursache, nämlich von dem voltaschen Strom oder der elektrischen Entladung bewerkstelligt wird.

Dass das Anion jedes Theilchens dieses Wassers in dem Augenblick, wo Sauerstoff an der positiven Elektrode auftritt, d. h. wo die Vereinigung des Wasserstoffs eines Wassertheilchens mit dem Sauerstoff des nächsten der negativen Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens zu Wasser erfolgt, im ozonisirten Zustande sich befindet, zeigt man leicht durch die Unterbrechung der Stetigkeit des zwischen den Elektroden befindlichen Wassers vermittelt eines leitenden und schwierig oxydirbaren Körpers, z. B. des Platins,

An der der negativen Elektrode zugekehrten Seite des eingeschobenen Metalles wird Sauerstoff auftreten, weil dieser, durch das Platin verhindert, nicht mit dem Wasserstoff des nächsten der positiven Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens sich verbinden kann; und da dieser Sauerstoff im Augenblicke seiner Entbindung die gleichen eminent oxydirenden Eigenschaften besitzt, welche dem an der positiven Elektrode auftretenden Sauerstoff zukommen, so dürfen wir auch den Schluss ziehen, dass beide Sauerstofftheile im gleichen, d. h. ozonisirten Zustande sich be-

finden. Was aber von diesen zwei Sauerstofftheilen gilt, gilt auch vom Sauerstoff aller übrigen Wassertheilchen.

Wenn jetzt für gewiss zu erachten ist, dass der Sauerstoff aller zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchen gleichzeitig in einem und demselben Zustande sich befindet, d. h. in dem Zustande, der diesen Elementarstoff eben so geschickt macht, mit Wasserstoff sich zu verbinden, als sich von letzterem Körper abzutrennen, so ist dieser Zustand einem instablen Gleichgewichte zu vergleichen, welches durch den geringfügigsten Umstand gestört werden kann.

Nehmen wir nun an: der Wasserstoff des der positiven Elektrode zunächst gelegenen Wassertheilchens werde im Augenblicke der Ozonisation des in besagtem Wassertheilchen enthaltenen Sauerstoffes vermöge der oben erwähnten mechanischen Stromwirkung gegen die negative Elektrode hingerückt, so ist es denkbar, dass dieser, auch dem Wasserstoff aller übrigen zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchen gleichzeitig ertheilte Bewegungsanstoss den vorhin erwähnten instablen Gleichgewichtszustand des ozonisirten Sauerstoffes zu stören, d. h. die zwischen den Elektroden gelegenen Wassertheilchen zu zerlegen und wieder zu bilden vermöge.

Und mit diesem gleichzeitig erfolgenden Rücken des Wasserstoffes aller Wassertheilchen gegen die negative Elektrode hin dürfte auch das in der gleichen Richtung stattfindende Weiterrücken der neugebildeten Wassertheilchen in unmittelbarem Zusammenhange stehen, wie auch das von Herrn Wiedemann ermittelte Gesetz, welchem gemäss die Menge des der negativen Elektrode zugeführten Wassers eben so, wie die Menge des elektrolysirten Wassers selbst der Stromstärke proportional ist.

Nach den entwickelten Ansichten würde somit die gewöhnliche Elektrolyse eines Oxyelektrolyten bestimmt werden einerseits durch die Ozonisation seines Sauerstoffes, andererseits durch die Bewegung, welche der ozonisirende Strom in seiner eigenen Richtung dem Kation des Elektrolyten ertheilt, und hätte man nicht nöthig anzunehmen, dass der Strom auch dem Sauerstoff des

Elektrolyten eine Bewegung ertheile in einer Richtung, entgegengesetzt derjenigen, nach welcher das Kation getrieben wird.

Das Wandern des Sauerstoffes gegen die positive Elektrode hin würde demnach nur ein scheinbares oder relatives, d. h. ein Zurückbleiben sein, veranlasst durch das wirkliche Wandern des Kations gegen die negative Elektrode hin.

Die Frage, warum der Strom unter gegebenen Umständen Materien in seiner eigenen Richtung mit sich fortführe, weiss ich eben so wenig zu beantworten als den Grund anzugeben, weshalb die elektrische Entladung gleichzeitig ozonisire und desozonisire, bei der Wasserbildung  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  übergeführt werde und bei der Wasserzersetzung das Umgekehrte geschehe. — Für jetzt handelt es sich vorerst mehr um die Ermittlung der thatsächlichen Bedingungen, unter welchen die Bildung und Zersetzung des Wassers und anderer Elektrolyten stattfindet, als um das Begreifen dieser Bedingungen selbst, d. h. der allotropischen Modificationen u. s. w., welche der Sauerstoff bei der Synthese und Analyse des Wassers u. s. w. erleidet. Wenden wir uns nun zur Elektrolyse der zusammengesetzten Elektrolyten.

Es ist bekannt, dass alle Sauerstoffsalze, insofern sie geschmolzen oder in Wasser gelöst sind, durch den voltaschen Strom zerlegt werden, gleichgültig, welches ihre stöchiometrische Zusammensetzung sei.

Manche Physiker betrachten diese Salze als Elektrolyten, in welchen die Basis das Kation, die Säure das Anion sei und nehmen deshalb an, dass der voltasche Strom wie das Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff, so die Salze in Säure und Basis zerlege.

Da nun bei der Elektrolyse eines in Wasser gelösten Sauerstoffsalzes an der positiven Elektrode neben der Säure auch noch Sauerstoff, an der negativen Elektrode neben der Basis Wasserstoff erscheint, so müssen diese Physiker annehmen, dass ausser dem Salze auch noch Wasser zersetzt werde. In dem Falle, wo an der nega-

tiven Elektrode nicht die Basis, sondern deren metallisches Radikal und kein Wasserstoff auftritt, müssen die gleichen Physiker annehmen, dass das basische Kation des Salzes im Augenblicke seiner elektrolytischen Abtrennung durch das gleichzeitig abgeschiedene Kation des Wassers (Wasserstoff) reducirt werde und somit das auftretende Metall ein sekundärer Ausscheidungling sei. Von dieser Annahme ist mit Recht behauptet worden, dass sie mit dem Gesetz der feststehenden elektrolytischen Action des Stromes im Widerspruche stehe.

Was nämlich diesen Punkt betrifft, so ist es Thatsache, dass derselbe Strom, welcher ein Aequivalent Wasser zersetzt, durch eine Lösung von Natronsulfat u. s. w. geleitet, ebenfalls ein Aequiv. Wasser, aber überdies auch noch ein Aequiv. Salz zerlegt.

In der Salzlösung würde also der Strom das Doppelte der Arbeit verrichten, welche er in dem blossen Wasser vollbringt, eine Annahme, die eben so unstatthaft erscheinen muss, als die Behauptung, dass eine und eben dieselbe Kraftereinheit das eine Mal eine einfache, das andere Mal eine doppelte Wirkung hervorzubringen vermöge.

Der verstorbene englische Chemiker Daniell hat es bekanntlich versucht, den hervorgehobenen Widerspruch zu beseitigen und die mit Sauerstoffsalzen erhaltenen elektrolytischen Ergebnisse mit dem vorhin erwähnten Gesetz in Einklang zu bringen.

Humphry Davy, um seine Ansicht über die chemische Natur der oxydirten Salzsäure der ältern Chemiker mit der Analogie in Uebereinstimmung zu setzen, welche so offenbar zwischen den Sauerstoff- und sogenannten Haloidsalzen besteht, hat sich genöthigt gesehen, eine ins Weite gehende Hypothese zu ersinnen, sowohl über die Constitution der Säuren, als über die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze.

Alle Sauerstoffsäuren mussten Wasserstoffsäuren, alle Sauerstoffsalze Haloidsalze: Schwefelsäurehydrat Oxysulphionwasserstoffsäure, schwefelsaures Kali Oxysulphionkalium werden, wie das Muriumsäurehydrat und muriumsaurer



Kali zur Chlorwasserstoffsäure und zum Chlorkalium gemacht wurden.

Die fruchtbare Einbildungskraft des britischen Chemikers schuf Hunderte zusammengesetzter Salzbildner, d. h. eben so viele, als es Säuren gab, und diese so verschiedenartigen Halogenia mussten zu dem Wasserstoff und den Metallen in demselben Verhältnisse stehen, in welches er sein Chlor zu diesen Körpern setzte. Um einige wenige hypothetische Stoffe aus der Chemie zu verbannen, stand der Urheber der Chlorthorie nicht an, Legionen Neuer in die Wissenschaft einzuführen.

Daniell nun hat sich bemüht, zu zeigen, dass die Elektrolyse der Sauerstoffsalze einen thatsächlichen Beweis für die Richtigkeit der Hypothesen seines berühmten Landsmannes liefere.

Daniell sagt: weil z. B. einfach schwefelsaures Natron nach der Davy'schen Salztheorie =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Na das Kation und  $\text{SO}_4$  das Anion dieses Elektrolyten sei, so müsse der Strom gemäss dem erwähnten Gesetz auf ein Aequiv. Natrium an der negativen Elektrode ein Aequiv. Oxysulphion ( $\text{SO}_4$ ) an der positiven Elektrode ausscheiden. Da aber das letztere nicht für sich bestehen könne, so nehme es im Momente seiner elektrolytischen Abscheidung ein Aequiv. Wasserstoff vom anwesenden Wasser auf, um  $\text{HSO}_4$  zu bilden und mache dadurch ein Aequiv. Sauerstoff an der positiven Elektrode frei. Das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Natrium zersetze ebenfalls Wasser und entbinde, indem es sich zu  $\text{NaO}$  oxydire, ein Aequiv. Wasserstoff.

Nach Daniell sind somit das Aequiv. Sauerstoff an der positiven Elektrode und das Aequiv. Wasserstoff an der negativen Elektrode entbunden, gewöhnliche chemische Ausscheidlinge, und die an den Elektroden auftretende Säure und Basis ebenfalls sekundäre Erzeugnisse, so dass in diesem Falle von Elektrolyse gar keine wirklichen Jone zum Vorschein kämen und alle an den Elektroden auftretenden Materien einen abgeleiteten Ursprung hätten.

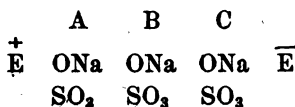
Nur bei der Elektrolyse derjenigen Sauerstoffsalze, die ein weniger leicht oxydirbares Metall, z. B. Blei, Kupfer u. s. w.

enthalten, kommt nach Daniell ein wirkliches Jon, nämlich das metallische Kation: Blei, Kupfer u. s. w. zum Vorschein, weil dasselbe das Wasser nicht zerlegen kann.

Es muss zugegeben werden, dass die Ergebnisse der Elektrolyse der Sauerstoffsalze mit der Davy'schen Salztheorie nicht im Widerspruch stehen, die Behauptung Daniell's aber, dass dieselben allein durch besagte Hypothese in Einklang mit dem Gesetz der feststehenden elektrolytischen Action des Stromes gebracht werden können, muss ich entschieden in Abrede stellen und ihnen deshalb auch die spezifische Beweiskraft absprechen, welche der verstorbene Chemiker darin gesehen. Da ich aus schon anderwärts entwickelten Gründen die Chlorhypothese Davy's für unbegründet halte, so kann ich natürlich auch dessen Ansichten über die Constitution der Säuren, Salze u. s. w. nicht beipflichten und muss sonach die Elektrolyse der Sauerstoffsalze anders erklären, als dies Daniell gethan hat, so aber jedoch, dass meine Theorie mit dem erwähnten Gesetz nicht in Widerspruch treten darf; weil ich selbst der Meinung bin, dass jede Erklärungsweise, die demselben entgegenläuft, nicht die richtige sein kann.

Ich gehe einfach von der Annahme aus, dass wie in allen Sauerstoffsalzen, so auch z. B. im schwefelsauren Natron der Strom nur auf den Sauerstoff der Basis wirke und mit der Säure nichts zu thun habe, oder was das Gleiche sagen will, dass der elektrolysirende Einfluss des Stromes nur auf die Basis des Salzes, im gewählten Beispiel also auf das Natriumoxyd sich beschränke und somit bei der Elektrolyse des Natronsulfates das Natrium allein von der positiven gegen die negative Elektrode hin wandere.

Veranschaulichen wir das Gesagte durch folgendes Schema:



Sind  $\bar{E}\bar{E}$  die Elektroden, A, B, C drei in Wasser gelöste Theilchen einfach schwefelsauren Natrons, so wird

bei der Elektrolyse dieses Salzes das Na des A nach B, da Na des B nach C wandern, das Na des C an  $\bar{E}$  und das O des A an  $\bar{E}^+$  auftreten.

Wenn aber das O des A an  $\bar{E}^+$  ausgeschieden und das Na des gleichen A nach B gewandert ist, so wird nothwendiger Weise das  $SO_2$  des A an  $\bar{E}^+$  ebenfalls frei geworden sein, ohne dass der Strom auf dieses  $SO_2$  irgend einen Einfluss auszuüben brauchte.

Was das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Na betrifft, so wird es dort Wasser zersetzen, Wasserstoff ausscheiden und zu Natron oxydirt werden müssen, und leicht sieht man auch ein, dass auf ein an der positiven Elektrode entwickeltes Aequiv. Sauerstoff dort ein Aequiv. Schwefelsäure und an der negativen Elektrode ein Aequiv. Natron und ein Aequiv. Wasserstoff auftreten, ohne dass man zur Erklärung dieser Thatsache der Annahme bedürfte, dass der Strom ein Aequiv. Natronsulfat und ein Aequiv. Wasser elektrolysiert hätte.

Dass bei der Elektrolyse eines Kupfer-, Bleisalzes u. s. w. auch nach meiner Theorie kein Wasserstoff, sondern nur metallisches Kupfer, Blei u. s. w. auftreten muss, ist überflüssig zu bemerken. Wenn nun, wie ich glaube, meine Erklärung dem mehrfach erwähnten Gesetz eben so gut genügt, als dies die Daniell'sche thut, und wenn jene die Annahme so vieler hypothetischen Salzbildner oder zusammengesetzter Anione überflüssig macht, deren Existenz von Daniell vorausgesetzt werden muss, so erachte ich dies als einen nicht ganz geringen Vorzug, den meine Theorie vor derjenigen des englischen Chemikers zum Voraus hat; denn man darf mit Recht fordern, dass in der Wissenschaft keine Verschwendung mit Erklärungsgründen und Hypothesen getrieben werde.

Wie schon bemerkt, lassen sich alle flüssigen Sauerstoffsalze elektrolysiren, welche stöchiometrische Zusammensetzung dieselben nur immer haben mögen. Ich bin daher sehr geneigt zu glauben, dass auch diese auffallende Thatsache dahin deutet, dass bei der Elektrolyse der

Sauerstoffsalze die Säuren derselben in keiner unmittelbaren Beziehung zum Strome stehen, d. h. nicht die Rolle des Anions spielen und nur die Basen elektrolysirt werden.

Da für mich die sogenannten Haloidverbindungen, gemäss den Lehren der ältern Chemie, sauerstoffhaltige Materien sind, so muss ich auch die Elektrolyse der Ersteren, wie diejenige der Letzteren erklären.

Die trockene Chlorwasserstoffsäure, das Chlorkalium u. s. w. sind Muriumsäurehydrat, muriumsaures Kali u. s. w., es wird bei der Elektrolyse des Erstern das Wasser, bei derjenigen des Andern das Kali zerlegt, und ist in beiden Fällen das an der positiven Elektrode auftretende Chlor oder Muriumsuperoxyd als sekundäres Erzeugniss zu betrachten, hervorgegangen aus der Vereinigung des dort ausgeschiedenen ozonisirten Sauerstoffes mit der daselbst ebenfalls frei gewordenen Muriumsäure.

Den im ersten Falle an der negativen Elektrode entwickelten Wasserstoff sehe ich als das Kation des elektrolysirten Wassers, das im zweiten Falle an der gleichen Elektrode auftretende Kali und Wasserstoffgas, ersteres als sekundäres Gebilde, das letztere als Ausscheidung an, entstanden durch Wasserzersetzung, welche das dort frei gewordene Kalium bewerkstelligt.

Vermag das Metall eines Haloidsalzes das Wasser nicht zu zersetzen, so scheidet sich jenes aus der wässrigen Lösung im metallischen Zustande ab, wie dies z. B. bei der Elektrolyse des gelösten muriumsauren Kupferoxydes (Chlorkupfers) geschieht.

Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass auch vermittelst elektrischer Funken viele chemischen Verbindungen aufgehoben werden können, wobei der flüssige Zustand derselben nicht wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse eine wesentliche Bedingung der Zersetzung ist, wie daraus erhellt, dass sich auf diesem Wege auch feste und luftige Körper zerlegen lassen.

Ziemlich allgemein wird angenommen, dass diese Art elektrischer Zersetzung ihrer nächsten Ursache nach von der gewöhnlichen Elektrolyse verschieden, d. h. nicht als unmittelbar durch Elektrizität bewerkstelligt, sondern als

eine Wirkung der Wärme zu betrachten sei, welche, wie bei jeder, so auch bei derjenigen elektrischen Entladung, welche wir im Funken haben, zum Vorschein kommt.

Und es sind hauptsächlich zwei Gründe für diese Annahme geltend gemacht worden: Die Thatsache, dass manche zusammengesetzten Körper durch die Wärme gerade so wie durch den elektrischen Funken zerlegt werden, und der Umstand, dass bei der gewöhnlichen Elektrolyse die Bestandtheile der zerlegten Materie von einander getrennt auftreten, während sie bei der durch den Funken bewerkstelligten Zersetzung neben einander zum Vorschein kommen.

Es ist allerdings wahr, dass häufig die gleichen Körper, welche durch den elektrischen Funken zersetzt werden, sich auch durch Erhitzung zerlegen lassen; allein immer ist dies doch nicht der Fall. Wie heftig man z. B. salzsaures Gas auch erhitzen mag, nie wird dasselbe selbst nur spurenweise in Wasserstoff und Chlor, und eben so wenig die Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenoxydgas zerlegt werden, während der elektrische Funken beide Gase in der angegebenen Weise wenigstens theilweise zersetzt. Was die Zerlegung des Wassers mittelst glühender Platindrähte betrifft, wie sie Herr Grove bewerkstelligt hat, so lässt sich noch fragen, ob bei derselben ausser der Wärme nicht auch die Natur des Metalles eine Rolle spiele; denn meines Wissens ist das Wasser bis jetzt noch durch keinen andern glühenden Körper als durch Platin in Sauerstoff- und Wasserstoffgas zersetzt worden.

Wenn ich nun auch nicht in Abrede stellen will, dass in manchen Fällen die Funkenelektrizität deshalb zerlegend wirke, weil sie Wärme erzeugt, so sehe ich doch nicht ein, warum diese Elektrizität nicht auch unmittelbar chemische Zersetzungswirkungen soll hervorbringen können.

Alle Physiker nehmen mit gutem Grunde an, dass die gewöhnliche Elektrolyse eine unmittelbare Stromwirkung und die Wärme dabei nicht wesentlich betheilt sei. Da nun der Strom nichts anderes, als ein elektrischer Entladungsact ist, wie der elektrische Funken, warum sollte denn durch diesen nicht eben so gut als durch jenen ein

zusammengesetzter Körper in seine Bestandtheile zerlegt werden können?

Ich bin deshalb auch geneigt, zu glauben, dass zwischen der durch den voltaschen Strom und dem elektrischen Funken bewerkstelligten chemischen Zersetzung einer zusammengesetzten Materie, z. B. des Wassers, kein wesentlicher Unterschied bestehe, mit Bezug nämlich auf die nächste Ursache beider Arten von Zersetzung.

Der Versuch ist meines Wissens zwar noch nicht an gestellt worden, aber ich zweifle nicht daran, dass beim Durchschlagen elektrischer Funken durch vollkommen reinen Wasserdampf einiger Sauerstoff und Wasserstoff zum Vorschein kämen, gerade so, wie unter den gleichen Umständen aus salzsaurem Gas Chlor und Wasserstoff frei werden.

Dass flüssiges Wasser durch Funkenelectricität zerlegt wird, haben mehrere Physiker, und namentlich der genaue Wollaston dargethan, und wie wohl bekannt, treten in diesem Falle die Bestandtheile des Wassers neben einander auf, wodurch sich diese elektrische Zersetzung von der Wasserelektrolyse allerdings auffallend genug unterscheidet.

Der oben entwickelten Ansicht gemäss bin ich geneigt, zu vermuthen, dass auch die durch den elektrischen Funken bewerkstelligte Wasserzersetzung auf einer Allotropie beruhe, welche der Sauerstoff des Wassers unter dem Einflusse der elektrischen Entladung erleidet. Dieser Sauerstoff müsste also nach meiner Hypothese im Augenblicke seiner Abtrennung vom Wasserstoff im ozonisirten Zustande sich befinden, und ich zweifle nicht, dass feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in Wasserdampf aufgehangen, der lebhaft elektrisirt worden wäre, sich bläuen würde.

Da aber, wie schon mehrfach erwähnt worden, der elektrische Funken den Sauerstoff eben so gut desozonisirt als ozonisirt, Wasser zerlegt und bildet, so ist es unmöglich, auch eine noch so kleine Menge Wasserdampfes durch ein wie lange nur immer dauerndes Funkenspiel vollständig in ozonisirten Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen, und muss auch unter diesen Umständen, wie bei

der gewöhnlichen Elektrolyse, gleichzeitig Ozonisation und Desozonisation des Sauerstoffes, Wasserzersetzung und Wasserbildung stattfinden.

Vollkommen trockenes salzsaures Gas lässt sich erfahrungsgemäss ziemlich leicht, wenn auch nur theilweise in Chlor und Wasserstoff zerlegen:

Da für mich das Chlor Muriumsperoxyd und das trockne salzsaure Gas Muriumsäurehydrat ist, so muss ich, wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse der Salzsäure, annehmen, dass der Sauerstoff des Wassers dieses gasförmigen Säurehydrates, durch den elektrischen Funken ozonisiert, mit der ihres Wassers beraubten Muriumsäure zu dem sogenannten Chlor sich verbinde und der Wasserstoff des zerlegten Hydratwassers frei auftrete.

Was diesen Wasserstoff betrifft, so kann er aus leicht ersichtlichen physikalischen Gründen nicht, wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse des Wassers oder der Salzsäure geschieht, wandern, sondern muss an der gleichen Stelle auftreten, wo er den mit ihm früher verbundenen Sauerstoff verlässt, oder, was dasselbe ist, da, wo das Chlor gebildet wird.

Dass auch beim Elektrisiren des salzsauren Gases letzteres sich zersetzt und wieder bildet, hat unstreitig denselben Grund, weshalb unter den gleichen Umständen das reine dampfförmige Wasser in seine Bestandtheile zerfällt und aus diesen wieder entsteht.

Versteht sich von selbst, dass ich mir die durch elektrische Funken bewirkte Zerlegung der gasförmigen Brom- und Jodwasserstoffsäure, des festen Jodkaliums u. s. w. wie die oben erwähnten Zersetzungen des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure erkläre, d. h. von der Ozonisation des Sauerstoffes des in ihnen enthaltenen Wassers, Kalis u. s. w. ableite.

Bekanntlich werden durch den elektrischen Funken manche chemischen Verbindungen zerlegt, die weder mittelst des voltaschen Stromes noch mit Hülfe der stärksten Hitze sich zersetzen lassen, wie z. B. die Kohlensäure, deren Gas, wie schon bemerkt, unter dem Einfluss elektrischer Funken in Sauerstoff- und Kohlenoxydgas zerfällt.

In Uebereinstimmung mit meiner Hypothese betrachte ich auch diese Zersetzung als einen Act der Ozonisation der Hälfte des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs.

Der Grund, weshalb der voltasche Strom nicht wie der Funken auf diese Säure zerlegend einwirkt, dürfte zunächst in dem grossen Unterschied, welcher zwischen der Intensität beider Arten von elektrischer Entladung besteht, zu suchen sein, oder, um die Sache anders auszudrücken, in dem Umstande, dass bei Anwendung des Funkens während eines gegebenen Zeitmoments in einem Kohlensäuretheilchen grössere Mengen der entgegengesetzten Elektricitäten sich ausgleichen, als dies bei der Einwirkung der kräftigsten voltaschen Säule auf ein gleiches Säuretheilchen der Fall ist, was natürlich auch mit dem schlechten Leitungsvermögen von  $\text{CO}_2$  zusammenhängt.

Es wird wohl kaum nöthig sein, zu sagen, dass ich meine Ansichten über die nächste Ursache der durch den elektrischen Funken bewerkstelligten Zersetzungen sauerstoffhaltiger Verbindungen auch auf die elektrischen Zerlegungen anderweitig zusammengesetzter Materien übertragen, d. h. diese Zersetzungen von der Allotropie eines oder des andern Bestandtheiles solcher nicht sauerstoffhaltigen Substanzen ableiten möchte.

Ausser dem Sauerstoff kennen wir bereits einige andere für Elemente gehaltene Stoffe, welche in verschiedenen allotropischen Zuständen existiren können, wie z. B. den Kohlenstoff, Schwefel, Selen, Phosphor. Diese That- sachen geben der Vermuthung Raum, dass noch viele anderen, vielleicht alle einfachen Körper solcher verschiedenen Modificationen fähig sind. Es ist nun ein bemerkenswerther Umstand, dass die gasförmigen Verbindungen der oben genannten Materien mit Wasserstoff durch den elektrischen Funken unter Ausscheidung von Kohlenstoff, Phosphor u. s. w. zerlegt werden. Möglicher Weise könnten diese Zersetzungen darauf beruhen, dass die genannten Elemente aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff sich ausscheiden in Folge einer Allotropie, welche in ihnen die elektrische Entladung verursacht entweder unmittelbar oder auf secundärem Wege, d. h. durch die hierbei er-



zeugte Wärme; denn nehmen wir an, dass Kohlenstoff, Phosphor u. s. w. nur in einem bestimmten allotropischen Zustande mit Wasserstoff verbunden sein könnten, so müssten die besagten Stoffe aus einer solchen Verbindung austreten, sobald durch irgend eine Ursache dieser bestimmte Zustand des Kohlenstoffes u. s. w. in einen andern übergeführt würde.

2. *Thermolyse.* Mit diesem Wort soll jede chemische Zersetzung bezeichnet sein, welche durch die Wärme bewerkstelligt wird.

Es ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache, dass die grössere Zahl der unorganischen Verbindungen, welche unter dem Einflusse der Wärme zerlegt werden, sauerstoffhaltige Materien sind, wie z. B. die Oxyde der edlen Metalle, alle Superoxyde, die Säuren des Chlors, Broms, Jods, Stickstoffs, Mangans, Chroms u. s. w.

Die meisten dieser Verbindungen haben mit dem freien ozonisirten Sauerstoff die Eigenschaft gemein, die Guajaktinctur zu bläuen, Indigolösung zu zerstören und sonstige Oxydationswirkungen hervorzubringen, deren der gewöhnliche Sauerstoff unfähig ist.

Hieraus zu schliessen, wie ich dies gethan, dass der Sauerstoff, welcher diese Reactionen verursacht, im ozonisirten Zustande sich befinde, dürfte daher keine sehr gewagte Folgerung sein.

Wenn aber die Oxyde des Platins, Goldes, Silbers, Quecksilbers u. s. w. als Verbindungen dieser Metalle mit  $\overset{\circ}{\text{O}}$  angesehen werden dürfen und es gestattet ist, die Superoxyde des Mangans, Bleies u. s. w. als Verbindungen zu betrachten, deren Sauerstoff theilweise im gewöhnlichen, theilweise im ozonisirten Zustande existirt, und wenn es Thatsache ist, dass das freie  $\overset{\circ}{\text{O}}$  bei einer gewissen Temperatur in  $\text{O}$  übergeführt wird, so könnte möglicher Weise die nächste Ursache der Sauerstoffausscheidung, welche bei der Erhitzung der erwähnten Verbindungen stattfindet, in der Umwandlung des  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  liegen.

Sind die Oxyde des Goldes, Platins u. s. w. wirklich  $\text{Au}\overset{\circ}{\text{O}}_2$ ,  $\text{Pt}\overset{\circ}{\text{O}}_2$  u. s. w., die Superoxyde des Mangans, Bleies

u. s. w.  $\text{MnO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ ,  $\text{PbO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  u. s. w.; und können jene Metalle oder  $\text{MnO}$ ,  $\text{PbO}$  mit gewöhnlichem Sauerstoff als solchem keine Verbindungen eingehen, so müsste die Ueberführung des  $\overset{\circ}{\text{O}}$  der genannten Oxyde und Superoxyde in  $\text{O}$ , durch welche Mittel auch eine solche Zustandsveränderung herbeigeführt werden möchte, eine Zerlegung derselben in Gold, Platin und gewöhnlichen Sauerstoff, oder in Bleioxyd u. s. w. und  $\text{O}$  zur Folge haben.

Würde die Materie, welche mit dem ozonisirten Sauerstoff vergesellschaftet ist, auf diesen selbst keinen Einfluss ausüben bezüglich des Hitzegrades, bei welchem er in  $\text{O}$  übergeht, so müsste das gebundene wie das freie  $\overset{\circ}{\text{O}}$  bei der gleichen Temperatur in  $\text{O}$  verwandelt werden. Ginge also das freie  $\overset{\circ}{\text{O}}$  z. B. bei  $250^\circ$  in  $\text{O}$  über, so müssten unter der eben erwähnten Voraussetzung alle Materien, die  $\overset{\circ}{\text{O}}$  enthalten, auch bei  $250^\circ$  gewöhnliches Sauerstoffgas entbinden lassen, also z. B.  $\text{Ag}\overset{\circ}{\text{O}}$ ,  $\text{PbO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  u. s. w. bei dieser Temperatur in  $\text{Ag}$  und  $\text{O}$  oder in  $\text{PbO}$  und  $\text{O}$  zerfallen.

Eine solche Einflusslosigkeit dürfte schon *a priori* wenig wahrscheinlich sein; wenn aber diese Materien auf irgend eine Weise den Hitzegrad verändern, bei welchem das mit ihnen verbundene  $\overset{\circ}{\text{O}}$  desozonisirt wird, d. h. wenn dieser Grad bald höher, bald niedriger liegt, als derjenige, bei welchem freies  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  übergeht, so werden verschiedenartige  $\overset{\circ}{\text{O}}$ haltige Substanzen auch verschiedene Temperaturen bedürfen, um  $\text{O}$  aus sich entwickeln zu lassen, und in der That lehrt die Erfahrung, dass dem so sei.

Wird aber wirklich das mit verschiedenen Materien vergesellschaftete  $\overset{\circ}{\text{O}}$  bei sehr verschiedenen Temperaturen in  $\text{O}$  übergeführt, so muss auch der Fall möglich sein, dass eine solche Desozonisation selbst bei den höchsten Hitzegraden, welche wir hervorbringen können, noch nicht stattfindet. Die Superoxyde des Mariums, Bromiums und Jodiums (Chlor, Brom und Jod) wie auch das Eisenoxyd ( $2\text{FeO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ ) können bekanntlich die heftigste Glühhitze aushalten, ohne sich zu zersetzen, ja selbst die Untersal-

petersäure ( $\text{NO}_2 + \overset{\circ}{\text{O}}_2$ ) muss stark erhitzt werden, bevor sie  $\text{O}$  entwickelt.

Findet sich jedoch mit den drei erstgenannten Superoxyden ein Körper in Berührung, welcher eine starke Neigung hat, mit der niedrigsten Oxydationsstufe ihrer Radicale sich zu verbinden, so wird unter dem Einfluss der Wärme das  $\overset{\circ}{\text{O}}$  jener Superoxyde in  $\text{O}$  verwandelt und entbunden. Muriumsperoxyd und Wasser setzen sich bei höherer Temperatur in Muriumsäurehydrat und  $\text{O}$ , Muriumsuperoxyd und Kali in muriumsames Kali und  $\text{O}$  um.

Wie aus Vorstehendem erhellt, geht also meine Ansicht dahin, dass die vollständige oder theilweise Thermolyse sauerstoffhaltiger Verbindungen auf einer durch die Wärme bewerkstelligten Desozonisation des in ihnen enthaltenen  $\overset{\circ}{\text{O}}$  beruhe.

Es ist kaum nöthig, zu sagen, dass ich geneigt bin, auch die Thermolyse nichtsauerstoffhaltiger Verbindungen, z. B. derjenigen des Kohlenstoffs u. s. w. mit Wasserstoff von allotropischen Modificationen abzuleiten, die der eine oder andere Bestandtheil derselben unter dem Einflusse der Wärme erleidet.

Wählen wir als Beispiel das Terpentinöl. Es ist wenig wahrscheinlich, dass in dieser farblosen Flüssigkeit der Kohlenstoff so existirt, wie wir ihn in der Kohle haben. Faraday und andere Physiker haben dargethan, dass der durchsichtige farblose Kohlenstoff, wie er im Demant erscheint, bei starker Erhitzung schwarz und undurchsichtig, d. h. allotropisirt wird, und somit ein Verhalten zeigt ganz ähnlich dem durchsichtigen und farblosen Phosphor, welcher mit Hülfe der Wärme sich ebenfalls in einen undurchsichtigen und dunkel gefärbten Körper überführen lässt. Befände sich nun der Kohlenstoff des Terpentinöls in einem demantartigen Zustande, wäre dieser Zustand eine wesentliche Bedingung seiner Verbindbarkeit mit Wasserstoff und vermöchte die Wärme, wie den farblosen freien, so auch den ähnlich beschaffenen, an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoff zu allotropisiren, so müsste dieser bei einem gehörigen Hitzegrade als schwarzer Kohlenstoff aus-

geschieden werden, was bekanntlich geschieht. Und mit Bezug auf die Temperatur, bei welcher der gebundene farblose Kohlenstoff in den gewöhnlichen schwarzen übergeht, könnte die mit jenem vergesellschaftete Materie ebenfalls einen Einfluss ausüben, so dass der demantartige Kohlenstoff verschiedener Verbindungen auch bei verschiedenen Temperaturen allotropisirt würde, also auch bei einer niedrigeren, als diejenige ist, bei welcher der freie durchsichtige Kohlenstoff in undurchsichtigen sich verwandelt.

Die merkwürdige Thatsache, dass alle organischen Verbindungen bei höherer Temperatur unter Kohlenausscheidung sich zersetzen, dürfte vielleicht in Beziehung stehen zu der Fähigkeit des Kohlenstoffes, in verschiedenen allotropischen Zuständen zu existiren.

3. *Photolyse.* Unter Photolyse verstehen wir jede chemische Zersetzung, welche durch das Licht bewerkstelligt wird.

Die Zahl der bis jetzt bekannt gewordenen reinen Photolysen ist eine sehr kleine, der gemischten aber, d. h. solcher, welche durch die gemeinschaftliche Wirksamkeit des Lichtes und gewichtiger Materien zu Stande gebracht werden, eine merklich grössere.

Wie bei der Elektrolyse und Thermolyse muss auch bei der Photolyse wieder der Umstand hervorgehoben werden, dass alle durch das Licht zersetzbaren Substanzen zu der Classe der Sauerstoffverbindungen gehören, falls wir nämlich, der ältern Lehre der Chemie folgend, das Chlor, Brom und Jod für oxydirte Substanzen ansehen.

Bei den Verbindungen, welche für alle Chemiker sauerstoffhaltige Materien sind und unter dem Einflusse des Lichtes gewöhnlichen Sauerstoff entwickeln, sehen wir abermals, dass sie ozonisirten Sauerstoff enthalten, wie z. B. Gold-, Silber-, Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd u. s. w.

Mir vorbehaltend, später die Ergebnisse von Versuchen mitzuthellen, mit welchen ich eben beschäftigt bin in der Absicht, die Wirkungen des Lichts auf alle Verbindungen, die nach meiner Ansicht  $\overset{\circ}{\text{O}}$  enthalten, zu ermitteln, will

ich einstweilen nur so viel sagen, dass aller Grund vorhanden ist, die Zahl derartiger, durch Licht zersetzbarer sauerstoffhaltiger Materien für grösser zu halten, als man sie bis jetzt genommen hat, und es mir sehr wahrscheinlich geworden, dass in der Regel das Licht aus derselben Verbindung O entwickelt, aus welcher die Wärme diese Materie frei macht. Es bedarf jedoch kaum ausdrücklicher Erwähnung, dass die durch Licht bewirkte Zersetzung viel langsamer, als die durch Wärme verursachte, vor sich geht.

Meine Ansicht über die nächste Ursache der reinen Photolyse ist, wie man sieht, ganz übereinstimmend mit derjenigen, nach welcher ich mir die Elektrolyse und Thermolyse erkläre. Ich nehme nämlich an, dass, wie die Elektrizität und Wärme, so auch das Licht entgegengesetzte Wirkungen hervorzubringen vermöge: ozonisirende und desozonisirende, welche gedoppelte Wirksamkeit wir sogar bei gewichtigen Materien antreffen, wie z. B. am Gold, Platin, Silber und Quecksilber, welche Metalle das  $\overset{\circ}{\text{O}}$  des  $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  in O verwandeln, aber auch O bestimmen, Oxydationen ähnlich denen des  $\overset{\circ}{\text{O}}$  zu veranlassen:

Wie wenig wir auch dermalen noch diese Doppelwirksamkeit eines und ebendesselben Agens begreifen, so dürfen wir, wie schon bemerkt, doch für sicher halten, dass dieselbe keine Zufälligkeit sei und beide Thätigkeiten in einem solchen innigen Zusammenhange stehen, dass die eine ohne die andere gar nicht vorhanden sein könnte.

Dass das Licht einen merklich starken Einfluss auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes ausübt und diesen befähigt, Oxydationswirkungen hervorzubringen ähnlich denjenigen, welche das  $\overset{\circ}{\text{O}}$  bewerkstelligt, ist jetzt bekannt genug. Mit Bezug auf chemisches Verhalten ist daher der beleuchtete Sauerstoff dem durch Elektrizität ozonisirten ähnlich, wenn auch an Wirksamkeit untergeordnet.

Wenn aber das Licht eine solche Wirkung hervorbringt, so lässt sich aus den oben angeführten Gründen vermuthen, dass es unter gegebenen Umständen auch das

Entgegengesetzte bewerkstelligen, d. h.  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  überführen könne. Ob das freie  $\overset{\circ}{\text{O}}$  durch blossen Lichteinfluss in  $\text{O}$  verwandelt werde, darüber haben mir meine Versuche noch keine vollkommen genügende Gewissheit gewährt; einige Ergebnisse scheinen jedoch der Vermuthung Raum zu geben, dass das Licht allerdings, wenn auch sehr langsam, diese Zustandsveränderung bewerkstellige.

Ich habe bereits erwähnt, dass z. B. das Gold- und Silberoxyd als  $\text{Au}\overset{\circ}{\text{O}}_2$  und  $\text{Ag}\overset{\circ}{\text{O}}$  angesehen werden dürften, insofern sie eine Reihe Oxydationswirkungen verursachen gleich denen, welche das freie  $\overset{\circ}{\text{O}}$  hervorbringt.

Da wir nun, wie oben bemerkt, kein Gold- oder Silberoxyd kennen, in welchem der Sauerstoff anders, als im ozonisirten Zustande, existirt, so dürfen wir auch annehmen, dass gewöhnlicher Sauerstoff als solcher mit diesen Metallen gar keine Verbindung eingehen kann und folglich diese Oxyde zersetzt werden müssten, wenn das  $\overset{\circ}{\text{O}}$  derselben durch irgend eine Ursache in  $\text{O}$  übergeführt würde.

Besitzt nun auch das Licht wie die Wärme das Vermögen,  $\overset{\circ}{\text{O}}$  zu desozonisiren, so müssen besagte Oxyde Photolyten sein, d. h. unter dem Einflusse des Lichtes wie unter demjenigen der Wärme in Metall und  $\text{O}$  zerfallen. Es würde somit die Photolyse dieser Verbindungen wie die Thermolyse derselben oder die Elektrolyse des Wassers auf einer Zustandsveränderung des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs beruhen; nur wäre die in den beiden ersten Fällen bewirkte Allotropie die entgegengesetzte von derjenigen, welche in dem letztern Falle stattfände, da in jenen  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  und in diesem  $\text{O}$  in  $\overset{\circ}{\text{O}}$  übergeführt würde.

Wie bei der Elektrolyse häufig secundäre Erzeugnisse entstehen in Folge der chemischen Einwirkung der ausgeschiedenen Jone auf die elektrolytische Materie selbst, so auch bisweilen bei der Photolyse.

Bei der Elektrolyse des Wassers, des muriumsauren Kalis (Chlorkaliums) u. s. w. entsteht an der positiven Elektrode Wasserstoffsperoxyd, Muriumsperoxyd (Chlor) u. s. w., bei der Photolyse des muriumsauren Silberoxydes

(Chlorsilbers) ebenfalls Muriumsuperoxyd; denn es wird unter diesen Umständen der aus dem Oxyd durch das Licht abgetrennte Sauerstoff nicht frei, sondern tritt mit der Muriumsäure, welche an das zersetzte Oxyd gebunden war, zu Chlor zusammen. — Von Photolysen gemischter Art, d. h. von solchen Zersetzungen, welche durch die gemeinschaftliche Wirksamkeit des Lichtes und einer gewichtigen Substanz bewerkstelligt werden, giebt es mehrere, und ein schlagendes Beispiel liefert uns das Verhalten des Muriumsuperoxydes zum Wasser. So lange beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur in der Dunkelheit sich befinden, wirken sie nicht auf einander ein, thun dies aber wohl unter Lichteinfluss, wobei O sich entbindet und Muriumsäurehydrat gebildet wird.

Nach meinem Dafürhalten bewirkt der desozonisirende Einfluss des Lichtes auf das  $\overset{\circ}{\text{O}}$  des Muriumsuperoxydes in Verbindung mit der grossen Neigung des Wassers, mit Muriumsäure ein Hydrat zu bilden, die Umwandlung von  $\overset{\circ}{\text{O}}$  in O, d. h. die Zersetzung des Muriumsuperoxydes.

Wenn ich in Vorstehendem versucht habe, es wahrscheinlich zu machen, dass die nächste Ursache der Elektrolyse, Thermolyse und Photolyse in allotropischen Modificationen liege, welche der eine oder andere Bestandtheil der zerlegten Verbindung unter dem Einflusse der Elektrizität, Wärme und des Lichtes erleide, dass also eine elektrolytische, thermolytische und photolytische Verbindung diejenige sei, deren einer Bestandtheil wenigstens durch das eine oder das andere der genannten Agentien allotropisirt werden kann, so muss ich natürlich bei einer solchen Ansicht vermuthen, dass auch die Verbindungen von Elementarstoffen, welche durch die Vermittelung der Elektrizität, der Wärme und des Lichtes zu Stande gebracht werden, auf Allotropien beruhen möchten und ich erlaube mir nun, diese Vermuthung etwas einlässlicher zu entwickeln.

1. *Elektrosynthese.* Darunter soll jede chemische Verbindung verstanden sein, welche unter dem Einflusse der

elektrischen Entladung zwischen einfachen Körpern geschlossen wird.

Vorerst sei bemerkt, dass in den meisten, wo nicht in allen Fällen von Elektrothesen der Sauerstoff der eine Bestandtheil ist, welcher in die Verbindung eingeht, ein Umstand, der nach meinem Dafürhalten alle Beachtung verdient. Wenn die Erfahrung lehrt, dass kein einziger Elementarstoff fähig ist, mit gewöhnlichem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung einzugehen und ausser Zweifel steht, dass der durch die elektrische Entladung ozonisirte Sauerstoff mit der Mehrzahl der einfachen Körper, z. B. selbst mit Silber schon in der Kälte sich vereinigt, ja unter gegebenen Umständen sogar das chemisch indifferenteste aller Elemente, den Stickstoff, zu Salpetersäure oxydirt, so scheint es mir so gut als gewiss zu sein, dass die nächste Ursache der Oxydationen, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter elektrischem Einflusse bewerkstelligt, in einer Ueberführung von O in  $\overset{\circ}{\text{O}}$  liege.

In dieser Beziehung scheint mir der Cavendish'sche Versuch hinsichtlich der Salpetersäurebildung aus N und O mittelst des elektrischen Funkens höchst lehrreich zu sein. —

Gewöhnliches Sauerstoff- und Stickgas, wie lange man sie auch bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, selbst in Berührung mit den kräftigsten Salzbasen zusammen sein lässt, werden sich nie chemisch verbinden, während der elektrische Funken dieselben bei Anwesenheit von Wasser oder einer alkalischen Basis zu Salpetersäure vereinigt.

Es wäre nun möglich, dass die elektrische Entladung diese Wirkung hervorbrächte, indem sie sowohl auf N als O irgendwie verändernd einwirkte; es lässt sich aber, glaube ich, genügend beweisen, dass die besagte Säurebildung einzig und allein durch den allotropisirenden Einfluss bestimmt wird, welchen der Funken auf O ausübt, d. h. dadurch, dass mittelst des Funkens O in  $\overset{\circ}{\text{O}}$  übergeführt wird.

Nach meinen Versuchen bildet sich ein Nitrat, z. B.



salpetersaurer Kalk, wenn ein Gemenge von  $\overset{\circ}{\text{O}}$  und N mit einer alkalischen Lösung, z. B. mit Kalkwasser geschüttelt wird, wobei  $\overset{\circ}{\text{O}}$  verschwindet.

Diese Thatsache beweist, dass  $\overset{\circ}{\text{O}}$  mit N ohne Mithülfe der Elektrizität zu  $\text{NO}_3$  zusammentreten kann und da der elektrische Funken O in  $\overset{\circ}{\text{O}}$  überführt, so reicht diese Einwirkung desselben auf O hin, um daraus die im Cavendish'schen Versuche stattfindende Salpetersäurebildung genügend zu erklären. Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft sich bildende sogenannte phosphatische Säure nachweisbare Mengen von Salpetersäure enthalte, und da unter diesen Umständen ozonisirter Sauerstoff auftritt, so stehe ich nicht an, die Bildung dieser Salpetersäure der durch  $\overset{\circ}{\text{O}}$  bewerkstelligten Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs zuzuschreiben. Die von Davy zuerst ermittelte Thatsache, dass sich bei der Elektrolyse von Wasser, welches einigen Stickstoff gelöst enthält, Salpetersäure an der positiven Elektrode bildet, ist, wie ich glaube, ein weiterer Beweis der Richtigkeit meiner Annahme, dass beim Zusammentreffen von  $\overset{\circ}{\text{O}}$ , N, HO oder einer kräftigen Salzbasis  $\text{NO}_3$  entstehe.

Im Cavendish'schen Versuch ist es der elektrische Funken, bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft der vorletztgenannte Körper und bei dem Davy'schen Versuch der volta'sche Strom, welcher O in  $\overset{\circ}{\text{O}}$  überführt und damit mittelbar auch die Salpetersäurebildung bewerkstelligt.

Nach meinen Erfahrungen vermag der ozonisirte Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den meisten metallischen Substanzen und so namentlich auch mit dem Arsen sich zu verbinden.

Lässt man auf dünne, mit Hülfe der Marsh'schen Methode auf Porcellan gebrachte Flecken dieses Metalles innerhalb der atmosphärischen Luft oder reinen Sauerstoffgases elektrische Funken schlagen, so verschwindet das Arsen ziemlich rasch unter Bildung von Arsensäure, wäh-

rend, wie wohl bekannt, diese Oxydation in nicht elektrisirtem Sauerstoffgas unterbleibt. Es waltet für mich daher kein Zweifel, dass auch diese Elektrosynthese zunächst dadurch bewerkstelligt wird, dass der elektrische Funken  $O$  in  $\overset{0}{O}$  verwandelt.

Eben so erkläre ich mir alle die übrigen oxydirenden Wirkungen, welche der reine gewöhnliche Sauerstoff oder die atmosphärische Luft unter dem Einflusse elektrischer Funken hervorbringt: die Verwandlung des Bleies oder Bleioxyds in Superoxyd, die Ausscheidung von Jod aus Jodmetallen, die Ueberführung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe u. s. w.

Was die vermittelt eines elektrischen Funkens bewerkstelligte Verbindung des Sauerstoffes mit dem Wasserstoffe betrifft, so wird dieselbe von den Chemikern nur als eine mittelbare Wirkung der Elektrizität angesehen, d. h. als eine Thermosynthese betrachtet. Es mag dem so sein, allein möglicher Weise könnte diese Wasserbildung doch im Zusammenhang stehen mit der Ozonisation des Sauerstoffes, unmittelbar herbeigeführt durch die elektrische Entladung.

Jedenfalls scheint mir gewiss zu sein, dass die meisten Oxydationen, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter elektrischem Einfluss verursacht, von der Ozonisation dieses Körpers zunächst bedingt werden.

**2. Thermosynthese.** Darunter soll jede chemische Verbindung verstanden sein, welche elementare Stoffe unter dem Einflusse der Wärme mit einander eingehen.

Dass die Wärme häufig chemische Verbindungen dadurch einleitet, dass jenes Agens die Cohäsion der Stoffe vermindert oder aufhebt, kann wohl nicht bezweifelt werden; eben so gewiss ist es aber auch, dass in einer grossen Anzahl von Fällen die Wärme noch auf eine andere Weise wirkt, da nämlich, wo die schon flüssigen oder luftigen Elemente noch erhitzt werden müssen, damit sie die Fähigkeit zur chemischen Verbindung erlangen. Wasserstoff und Sauerstoff, obgleich gasförmig, vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu Wasser, eben so

wenig das Quecksilber und Schwefel von  $110^{\circ}$  zu Zinnober, obwohl der Schwefel bei dieser Temperatur am dünnflüssigsten erscheint. Die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff erfolgt erst bei der Rothgluth und diejenige des Quecksilbers mit dem Schwefel bei einem Hitzgrade, wobei der letztgenannte Körper zäh ist.

Wie in den angeführten und noch vielen andern Fällen die chemische Verbindung durch die Wärme bestimmt wird, darüber wissen wir durchaus nichts. Gemäss der gewöhnlichen Annahme, nach welcher die Gasförmigkeit der Stoffe deren Affinität entgegen wirkt, sollte man erwarten, dass die Erhitzung die chemische Verbindung der Wasserelemente eher erschwere, als begünstige.

Bei der Dunkelheit, in welche die angedeutete Wirkungsweise der Wärme noch gehüllt ist, sei es mir gestattet, einige Ansichten über die nächste Ursache derjenigen Thermosynthesen zu äussern, welche in einer directen Oxydation bestehen.

Als Ausgangspunkt dieser Erörterung wähle ich den durch seine Oxydationsverhältnisse so höchst merkwürdigen Phosphor, weil ich geneigt bin, zu vermuthen, dass dessen Thermosynthese mit dem Sauerstoff das Vorbild der directen, mittelst Wärme bewerkstelligten Oxydation aller übrigen Stoffe sei.

Dieser Körper oxydirt sich nach meinen Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur in stagnirendem Sauerstoff nicht im Mindesten, fängt aber an dies zu thun bei  $24^{\circ}$  und wie dies schon anderwärts angegeben worden, beginnt eben bei dieser Temperatur die Ozonisation des Sauerstoffes, welche immer lebhafter wird, je höher der Erwärungsgrad geht, wie auch damit die Schnelligkeit der Oxydation des Phosphors wächst. Bei  $60^{\circ}$ , und je nach Umständen noch merklich unter dieser Temperatur tritt die rasche Verbrennung ein.

Wir können wohl kaum mehr daran zweifeln, dass die langsame Verbrennung des Phosphors in Sauerstoffgas von der Ozonisation des letztgenannten Körpers bedingt ist und diese Zustandsveränderung unter dem gedoppelten Einflusse des Phosphors selbst und der Wärme zu-Stande

kommt, oder, was dasselbe besagen will, dass diese Verbrennung durch ozonisirten und nicht gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligt wird.

Wenn nun bei  $60^{\circ}$  der Phosphor rasch in gewöhnlichem Sauerstoffgas sich oxydirt, wenn die Erfahrung lehrt, dass jener Körper in reichlich mit ozonisirtem Sauerstoff beladenen Gasgemengen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich entflammen kann, und es Thatsache ist, dass der Phosphor um so rascher O in  $\overset{\circ}{O}$  überführt, je mehr sich seine Temperatur derjenigen von  $60^{\circ}$  nähert, sollte hieraus nicht sehr wahrscheinlich werden, dass die bei diesem Wärmegrad erfolgende rasche Verbrennung des Phosphors in gewöhnlichem Sauerstoffgas zunächst veranlasst werde in Folge der raschen Ozonisation, welche dieses Gas unter dem gedoppelten Einfluss des Phosphors und der Wärme erleidet, dass also der raschen Verbrennung dieses Körpers die Ozonisation vorausgehe, d. h. die rasche Oxydation des Phosphors eben so gut als die langsame durch ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt werde?

Nach meinen Untersuchungen ist der amorphe Phosphor als solcher durchaus unfähig, bei irgend einer Temperatur den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, bekanntlich zeigt jene Substanz aber auch nicht die Erscheinung der langsamen Verbrennung und findet die rasche Oxydation derselben keineswegs schon bei  $60^{\circ}$  statt, sondern tritt erst bei einer Temperatur ein, bei welcher sie in ihren gewöhnlichen Zustand übergeht, so dass also nie der amorphe, sondern immer der gewöhnliche Phosphor verbrennt.

Dieses so auffallende Verhalten des Schrötter'schen Phosphors scheint mir in Bezug auf die vorliegende Frage von eigenthümlicher Bedeutung zu sein und ebenfalls zu Gunsten der Annahme zu sprechen, dass die nächste Ursache der Thermosynthese des Phosphors und Sauerstoffs in einer gemeinschaftlich von jenem Körper und der Wärme auf das gewöhnliche Sauerstoffgas hervorgebrachten ozonisirenden Wirkung liege.

Zu den vielen chemischen Aehnlichkeiten, welche

zwischen Phosphor und Arsen bestehen, gehört auch die, dass letzterer Körper die Erscheinung der langsamen Verbrennung zeigt, freilich erst bei einer Temperatur, bei welcher dessen Verdampfung beginnt, nämlich bei 180 bis 200°, während die langsame Verbrennung des Phosphors schon bei einem viel niedrigeren Wärmegrad eintritt.

Geht nun, wie wir glauben annehmen zu dürfen, der langsamen Verbrennung des letzterwähnten Körpers die Ozonisation des Sauerstoffes voraus und wird der Phosphor nur durch  $\overset{\circ}{\text{O}}$  oxydirt, so scheint mir die Vermuthung nicht eine allzugewagte zu sein, dass auch die langsame Verbrennung des Arsens, welche derjenigen des Phosphors bis zur Verwechslung ähnlich ist, durch  $\overset{\circ}{\text{O}}$  bewerkstelligt werde und somit die nächste Ursache der Thermosynthese des Arsens und Sauerstoffs ebenfalls in dem ozonisirenden Einflusse liege, den das Metall und die Wärme auf  $\text{O}$  ausübt.

Versteht sich von selbst, dass man sich auch die rasche Verbrennung des Arsens in gewöhnlichem Sauerstoffgas wie diejenige des Phosphors zu deuten hätte.

Wie wohl bekannt, besitzt der Dampf des gewöhnlichen Aethers die Eigenschaft, bei einer Temperatur von 140° die langsame Verbrennung zu erleiden und meine Versuche haben dargethan, dass auch hierbei  $\text{O}$  in  $\overset{\circ}{\text{O}}$  übergeführt wird, wie aus den eminent oxydirenden Wirkungen erhellt, welche der in langsamer Verbrennung begriffene Aetherdampf hervorbringt. Feuchtes Jodkaliumstärkepapiert wird darin augenblicklich, wie in ozonisirtem Sauerstoffgas, aufs Tiefste gebläut, Schwefelblei rasch zu Sulfat oxydirt, mit Indigo gefärbte Leinwand gebleicht, durch schweflige Säure gebleichte Blumen wieder gefärbt u. s. w. Und wie ich des ferneren gezeigt, finden sich noch merkliche Mengen ozonisirten Sauerstoffs in den Erzeugnissen der langsamen Verbrennung des Aethers vor. Ja selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur übt der Aether einen, wenn auch schwachen, doch noch merklichen ozonisirenden Einfluss auf  $\text{O}$  aus, was von mir anderwärts mitgetheilt worden.

Es ist mir daher wahrscheinlich, dass die langsame Verbrennung des Aethers gerade so, wie diejenige des Phosphors zu Stande komme.

Stibmethyl, Stibäthyl, Kakodyl und ähnliche Verbindungen entflammen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, zeigen also, um die gewöhnliche Sprache der Chemiker zu reden, einen noch viel höhern Grad von Oxydirbarkeit, als der Phosphor selbst; meine mit Herrn Löwig angestellten Versuche haben aber auch dargethan, dass Stibmethyl u. s. w. O in  $\overset{\circ}{\text{O}}$  überführen, wie dies die Thatsache beweist, dass die Indigolösung mit grosser Energie zerstört wird, wenn man sie mit Stibmethyl u. s. w. und gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft zusammenschüttelt. Die genannten Verbindungen verhalten sich daher in dieser Beziehung gerade so wie der gewöhnliche Phosphor, von welchem meine Versuche gezeigt haben, dass er die Indigolösung beim Schütteln mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft rasch zerstört und dies in Folge des von ihm auf O ausgeübten ozonisirenden Einflusses thut. Stibmethyl, Stibäthyl u. s. w. unterscheiden sich vom Phosphor nur dadurch, dass die Wirksamkeit der erstern diejenige des letztern noch übertrifft.

Die angeführten Thatsachen machen mich deshalb geneigt, zu vermuthen, dass die nächste Ursache der ausserordentlichen Oxydirbarkeit des Stibmethyls, Kakodyls u. s. w. in dem ausgezeichneten Ozonisationsvermögen liege, welches diese Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzen.

Es wäre nach meinem Dafürhalten sehr interessant, das Verhalten zu ermitteln, welches die eben erwähnten Substanzen bei möglichst niedern Temperaturgraden gegen das gewöhnliche Sauerstoffgas zeigen; denn es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieselben z. B. schon bei 60—80° unter Null die Erscheinung der langsamen Verbrennung und der damit zusammenhängenden Ozonisation des Sauer-

stoffes in ähnlicher Weise verursachen, wie dies der Phosphor erst bei 24° über Null thut.

Die Thatsache, dass bei der raschen Verbrennung des Wasserstoffs in gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft deutliche Spuren ozonisirten Sauerstoffgases sich nachweisen lassen, deutet, wie ich glaube, darauf hin, dass der Sauerstoff unmittelbar vor seiner Verbindung mit Wasserstoff im ozonisirten Zustande sich befindet. Lässt man z. B. Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft so verbrennen, dass eine mehrere Zoll lange Flamme entsteht und führt man durch die äusserste Spitze derselben einen stark mit Wasser benetzten (zum Behufe des Schutzes vor Verbrennung) Streifen Jodkaliumstärkepapier, so wird letzteres stark blau gefärbt und ich habe früher schon nachgewiesen, dass darin bei angemessener Versuchsweise noch andere dem ozonisirten Sauerstoff zukommende Oxydationswirkungen hervorgebracht werden, wie z. B. die Umwandlung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe, die Zerstörung der Indigotinctur u. s. w.

Wenn es aber auch nur von einer einzigen oxydirbaren Materie mit Sicherheit sich erweisen liesse, dass sie im Verein mit der Wärme ozonisirend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einwirkte und dadurch ihre Oxydation eingeleitet würde, was nach meiner Meinung vom Phosphor behauptet werden kann, so gäbe diese Thatsache der Vermuthung Raum, dass auch noch anderen, vielleicht allen oxydirbaren Substanzen dieses Vermögen zukomme und bei jeder sogenannten directen, unter dem Einflusse der Wärme bewerkstelligten Oxydation das Gleiche geschähe, was bei derjenigen des Phosphors stattfindet.

3. *Photosynthese.* Darunter verstehe ich chemische Verbindungen, welche durch den Einfluss des Lichtes bewirkt werden.

Mir ist keine einzige directe Verbindung von Elementarstoffen bekannt, die durch die Vermittelung des Lichtes zu Stande gebracht würde; denn die Photosynthese des Wasserstoffs und Chlors kann ich, bei meiner Ansicht über die Natur des letzterwähnten Körpers, nicht für einen solchen Fall ansehen.

Ob unter dem Einflusse des Lichtes die leicht oxydirbaren metallischen Stoffe sich in Sauerstoffgas allmählich oxydiren, ist meines Wissens noch nicht näher untersucht worden. Was das Arsen betrifft, so sah ich dünne, mit Hilfe der Marsh'schen Methode auf Porcellanscherben angebrachte Flecken dieses Metalles in stark beleuchtetem Sauerstoff nach und nach verschwinden, während ich nicht bemerken konnte, dass unter sonst gleichen Umständen aber im Dunkeln gehaltene Flecken derselben Art eine ähnliche Veränderung erlitten hätten. Ich möchte jedoch aus dieser vereinzelt Thatsache noch keine bestimmte Folgerung ziehen. Anders verhalten sich viele zusammengesetzten Materien oxydirbarer Natur, wie z. B. manche Schwefelverbindungen HS, SO<sub>2</sub>, SPb, S<sub>3</sub>As, Camphenöle, Aether, Indigoblau, Guajak u. s. w.

Bekannt ist, dass Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas im Sonnenlichte rascher als in der Dunkelheit in Schwefel und Wasser sich umsetzen. Aehnlich verhalten sich Gemenge von Selen-, Arsen- und Antimonwasserstoff mit Sauerstoffgas.

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass mit Schwefelblei oder Schwefelarsen gefärbtes Papier, dem Sonnenlicht und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft ausgesetzt, sich ziemlich rasch bleicht, wobei das Schwefelblei zu Sulfat, das Schwefelarsen zu arseniger Säure und Schwefelsäure oxydirt wird. Wässrige schweflichte Säure in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oxydirt sich im Sonnenlichte etwas rascher zu Schwefelsäure, als sie dies in der Dunkelheit thut. Durch Indigolösung gebläutes Wasser mit beleuchtetem Sauerstoffgas geschüttelt, wird allmählich gebleicht, was auf einer Oxydation des Indigoblaues zu Isatin beruht, während unter sonst gleichen Umständen in der Dunkelheit eine solche Wirkung nicht hervorgebracht wird, wenigstens nicht in bemerklichem Grade. Frisch bereitete und stark verdünnte Guajaktinctur in starkem Sonnenlicht mit gewöhnlichem Sauerstoffgas geschüttelt, bläut sich merklich, was in der Dunkelheit nicht geschieht.



Meine Versuche haben ferner dargethan, dass unter dem Einflusse des Lichtes die Camphenöle, Aether u. s. w. ungleich schneller Sauerstoff aufnehmen, als dies in der Dunkelheit erfolgt, dass der aufgenommene Sauerstoff ozonisiert und anfänglich als solcher im Terpentinöl u. s. w. vorhanden ist, wie aus der Thatsache erhellt, dass er auf andere oxydirbaren Materien, selbst auf Silber z. B. übergetragen werden kann.

Die erwähnten Oxydationswirkungen gleichen vollkommen denen, welche der freie ozonisirte Sauerstoff auch bei vollkommenster Abwesenheit des Lichtes hervorbringt und unterscheiden sich von letztern nur durch die grössere Langsamkeit, mit der sie bewerkstelligt werden.

Diese Thatsachen beweisen, dass das Licht auf das gewöhnliche Sauerstoffgas chemisch erregend, d. h. ähnlich einwirkt, wie dies die Elektrizität und die Wärme thut, und geben der Vermuthung Raum, dass der wirklichen Oxydation der vorher erwähnten Materien die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffgases vorausgehe.

Diese Vermuthung scheint mir durch das so merkwürdige Vermögen der Camphenöle und des Aethers, unter dem Einflusse des Lichtes eine merklich grosse Menge Sauerstoffes in sich anhäufen zu lassen und demselben die oxydirenden Eigenschaften des freien ozonisirten Sauerstoffes zu ertheilen, zur Gewissheit erhoben zu werden. In der Dunkelheit findet nach meinen Versuchen die Aufnahme und die damit so innig zusammenhängende Ozonisation des Sauerstoffes höchst langsam statt; eine solche erfolgt jedoch, was zu beweisen scheint, dass das Terpentinöl, Aether u. s. w. wie der Phosphor auch in der Dunkelheit einen ozonisirenden Einfluss auf gewöhnliches Sauerstoffgas ausüben; kommt zu diesem Einfluss noch derjenige des Lichtes, so tritt besagte Wirkung ungleich schneller ein. Hieraus dürfte wahrscheinlich werden, dass letztere das Produkt zweier Factoren ist, des Terpentinöles u. s. w. selbst und des Lichtes in ähnlicher Weise, in der die oxydirbaren Materien im Verein mit der Wärme den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren vermögen, wie wir

dies weiter oben bei der Besprechung der Thermosynthese des Phosphors und Sauerstoffs zu zeigen gesucht haben.

Dieser Ansicht gemäss würde also das Terpentinöl u. s. w. und das Licht erst eine Ozonisation des Sauerstoffes veranlassen und erfolgten die eigentlichen Oxydationswirkungen erst nach stattgefundenener Zustandsveränderung dieses Elements.

Bei grosser Kälte und starker Beleuchtung habe ich Terpentinöl so stark ozonisirt, dass das darin angehäuften  $\text{O}$  im Stande war,  $2\frac{1}{4}$  Mal so viel Indigolösung zu zerstören, als dies ein gleiches Gewicht des besten käuflichen Chlorkalkes zu thun vermochte. Liess ich ein so beschaffenes Oel abgeschlossen von der atmosphärischen Luft sechs Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hatte es schon die Hälfte seiner indigozerstörenden Kraft, d. h. seines ozonisirten-Sauerstoffes verloren, welcher letztere offenbar zur Bildung von Colophonium, Ameisensäure u. s. w. verwendet wurde. Versteht sich von selbst, dass bei erhöhter Temperatur die Bleichkraft des ozonisirten Oeles viel rascher abnahm. — Die Bläuung der frischen Guajaktinktur beruht, wie ich dies anderwärts darzuthun versucht habe, auf der Verbindung des ozonisirten Sauerstoffes mit dem Harz, einer Verbindung, derjenigen ähnlich, welche das Jod mit der Stärke eingeht. Die Richtigkeit dieser Annahme erhellt aus der einfachen Thatsache, dass die frische Guajaklösung durch ozonisirten Sauerstoff gebläut, durch alle Substanzen, welche letzteren aufnehmen, wieder entfärbt werden kann.

Der Sauerstoff befindet sich somit im blauen Harze ganz in dem gleichen Zustand, worin dieser Elementarkörper im ozonisirten Terpentinöl, Aether u. s. w. existirt. Und wie das mit diesen Flüssigkeiten vergesellschaftete  $\text{O}$  nach und nach auf deren constituirende Bestandtheile oxydirend einwirkt und die Zusammensetzung derselben verändert, so auch der an das Guajak gebundene ozonisirte Sauerstoff auf das Harz, woher es kommt, dass die durch  $\text{O}$  gebläute Guajaktinctur von selbst sich wieder entfärbt und durch hinreichend oft wiederholte Ozonisa-

tionen das Vermögen einbüsst, sich weiter bläuen zu lassen.

Da gewöhnliches Sauerstoffgas in der Dunkelheit die Guajakinctur nicht färbt, diese Wirkung aber im kräftigen Sonnenlichte hervorbringt (freilich nur in einem schwachen Grade), so dürfen wir wohl schliessen, dass unter den letzt-erwähnten Umständen O in  $\overset{\circ}{\text{O}}$  übergeführt werde und dieses  $\overset{\circ}{\text{O}}$  als solches erst eine lockere Verbindung mit dem Harze eingehe, dann aber sofort beginne, eigentliche Oxydationswirkungen auf das Guajak hervorzubringen.

Ich kann nicht umhin, hier noch die Thatsache in Erinnerung zu bringen, dass eine grosse Zahl oxydirbarer Materien unorganischer und organischer Art unter dem Einflusse des Lichtes in einem ziemlich ausgezeichneten Grade das Vermögen erlangen, den gewöhnlichen Sauerstoff zu einer oxydirenden Wirksamkeit zu bestimmen, ähnlich derjenigen, welche dem ozonisirten Sauerstoff zukommt.

Wie schon erwähnt, vermag zwar das beleuchtete Sauerstoffgas schon für sich allein das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau zu Isatin zu oxydiren, fügt man aber dem Sauerstoff schweflichte Säure zu, so bringt er nach meinen Versuchen ungleich rascher diese oxydirende Wirkung auf den Farbstoff hervor, woraus erhellt, dass das Licht im Verein mit  $\text{SO}_2$  einen stark erregenden oder ozonisirenden Einfluss auf O ausübt und eben dieser Einfluss die nächste Ursache der erwähnten Oxydation des Indigos ist. Wie die schweflichte Säure, verhalten sich deren lösliche Salze, wie auch viele organische Materien, z. B. Terpentinöl, Aether, Weinsäure u. s. w.

Die angeführten Thatsachen machen mich daher geneigt zu vermuthen, dass die nächste Ursache der unter dem Einflusse des Lichtes mit Hülfe des gewöhnlichen Sauerstoffes bewerkstelligten Oxydationen in einer allotropischen Modification dieses O liege.

Aus der voranstehenden Arbeit erhellt überhaupt, dass ich den nächsten Grund der Elektrolyse, Thermolyse, Photolyse, Elektrosynthese, Thermosynthese und Photosynthese

in der Fähigkeit der Elementarkörper und namentlich des Sauerstoffes suche, unter dem Einfluss der Elektrizität, der Wärme und des Lichtes allotropisirt zu werden. Ich bin jedoch weit entfernt, die dargelegten Ansichten für etwas Anderes anzusehen, als für Das, was sie sind, für einen Versuch nämlich, bekannte Erscheinungsgebiete unter einen neuen Gesichtspunkt zu stellen.

Welchen Werth nun auch diese meine Arbeit haben mag, das Verdienst der Eigenthümlichkeit wenigstens dürfte ihr nicht abzusprechen sein; und eine neue Betrachtungsweise bekannter Thatsachen nützt der Wissenschaft häufig mehr, als sie ihr schadet, weil sie zu weiteren Forschungen dessen anzuregen pflegt, was man genau zu kennen glaubt.

Hat der in diesem Aufsatz entwickelte Hauptgedanke nur einigen Grund, d. h. beruhen gewisse chemische Verbindungen und Trennungen zunächst auf allotropischen Modificationen der dabei beteiligten Elementarstoffe, so ist er, denke ich, des Aussprechens werth gewesen und sieht man leicht ein, dass manche jetzt herrschenden Vorstellungen über chemische Affinität u. s. w. dadurch eine wesentliche Veränderung erleiden müssten.

---

## X.

### Ueber das Verhalten von schwächeren Säuren zum chromsauren Kali.

Von

**E. Schweizer.**

Vermischt man Behufs der Darstellung von einfach chromsaurem Kali die Lösungen gleicher Atome doppelt chromsauren und einfach kohlen-sauren Kalis, so entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig Kohlensäure und die Flüssigkeit bleibt röthlichgelb gefärbt; erst beim

Erhitzen bis zum Kochen entweicht sämtliche Kohlensäure und tritt die rein gelbe Farbe des neutralen chromsauren Kalis hervor. — Offenbar bildet sich hier zuerst doppelt kohlen-saures Kali, welches durch doppelt chrom-saures in der Kälte nicht zerlegt wird.

Diese Erscheinung brachte mich auf die Vermuthung, die Kohlensäure möchte im Stande sein, dem einfach chromsauren Kali unter Bildung von doppelt chromsaurem Kali die Hälfte des Kalis zu entziehen. In der That, leitet man in eine verdünnte Lösung von  $\text{KO}, \text{CrO}_3$  einen Strom von Kohlensäuregas, so färbt sich die Flüssigkeit orange und enthält nach einiger Zeit so viel Kohlensäure, dass bei Zusatz von Schwefelsäure ein starkes Aufbrausen entsteht. Die Zersetzung tritt um so entschiedener hervor, je niedriger die Temperatur der Lösung ist. Lässt man durch eine nahezu auf  $0^\circ$  abgekühlte gesättigte Auflösung von neutralem chromsauren Kali einen Strom von kohlen-saurem Gas streichen, so scheidet sich in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge von doppelt chromsaurem Kali in blätterförmigen Krystallen aus und die davon getrennte Flüssigkeit enthält neben dem letztern Salze viel kohlen-saures Kali.

Da eine Lösung von  $\text{KO}, \text{CrO}_3$  durch doppelt kohlen-saures Kali selbst bei  $0^\circ$  nicht verändert wird, so ist anzunehmen, dass sich bei der Zersetzung des  $\text{KO}, \text{CrO}_3$  durch Kohlensäure, auch bei bedeutendem Ueberschuss des letztern, doppelt kohlen-saures Kali bilden kann.

Dieses Verhalten der Kohlensäure zum chromsauren Kali veranlasste mich, auch dasjenige anderer Säuren, die zu den schwächern gezählt werden, im gleichen Sinne zu prüfen. Ich war hierbei jedoch auf diejenigen Säuren beschränkt, welche durch das doppelt chromsaure Kali keine oder doch nur eine unbedeutende Veränderung erleiden.

*Borsäure* ist nicht im Stande,  $\text{KO}, \text{CrO}_3$  in  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$  zu verwandeln; im Gegentheil, wenn man eine Lösung von Borax mit  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$  versetzt, wird Borsäure ausgeschieden. Ganz gleich, wie die Borsäure, verhält sich die *Kieselsäure*.

Dass *Essigsäure*  $\text{KO}, \text{CrO}_3$  sehr leicht in  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$  überführt ist eine allbekannte Thatsache, welche ihre Anwendung bei der Fabrikation des doppelt chromsauren Kalis aus dem Chromeisenstein findet. — Vermischt man Lösungen von  $\text{KO}, \text{CrO}_3$  und essigsauerm Kali mit einander, so treten keine Veränderungen ein; dampft man aber dann die Flüssigkeit ein, so entweichen Essigsäuredämpfe und es bleibt neutrales chromsaures Kali zurück — also ein Fall von reciproker Affinität. Aus der Essigsäurereihe verhalten sich *Ameisensäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure* ähnlich wie Essigsäure. Hingegen zeigen höhere Glieder der Gruppe das umgekehrte Verhältniss. Versetzt man eine Lösung von  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$  mit einer Lösung von *neutralem stearinsaueren Kali*, so wird *Stearinsäure* ausgeschieden und das Ganze gesteht zu einer hellgelben gallertartigen Masse.

Auffallend ist das Verhalten der *Benzoësäure*. Bringt man mit einer Lösung von  $\text{KO}, \text{CrO}_3$  *Benzoësäure* zusammen, so löst sich letztere in reichlicher Menge auf und wenn die Lösung hinreichend concentrirt war, scheidet sich in der Kälte viel  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$  aus. Verdunstet man die rothe Flüssigkeit, welche nun  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$  und benzoësaures Kali enthält, zur Trockniss, so findet reciproke Verwandtschaftsausserung statt: im Rückstand ist wieder  $\text{KO}, \text{CrO}_3$  und Benzoësäurehydrat enthalten. Indessen, wenn  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$  und  $\text{KO}, \text{BzO}_3$  blos zu gleichen Atomen in der Lösung enthalten waren, so ist die Rückbildung nach dem Verdunsten keine vollständige; letzteres ist nur dann der Fall, wenn das benzoësäure Kali im Ueberschuss zugegen war. Bringt man den Rückstand mit ganz wenig Wasser zusammen, so löst sich  $\text{KO}, \text{CrO}_3$  auf und es scheidet sich Benzoësäurehydrat aus; fügt man aber mehr Wasser hinzu, so löst sich sämtliche Benzoësäure unter Bildung von  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$  wieder.

*Benzoësaures Natron* wurde durch doppelt chromsaures Kali auch dann nicht zersetzt, als ich die vereinigten Lösungen beider Salze zur vollständigen Trockniss abdampfte.

Aehnlich der Benzoësäure verhält sich die *Spiroylsäure*; hingegen übt die mit der Benzoësäure isomere *spiroylige Säure* keine Wirkung auf  $\text{KO}$ ,  $\text{CrO}_2$  aus.

*Harnsäure* wird aus einer Lösung von einfach harnsaurem Kali durch doppelt chromsaures Kali ausgeschieden.

Während auf der einen Seite die stärksten Säuren nur im concentrirtesten Zustande im Stande sind, den chromsauren Salzen die Basis vollständig zu entziehen und die Chromsäure auszuschleiden, vermögen selbst so schwache Säuren wie die Kohlensäure und Benzoësäure schon das einfach chromsaure Kali in doppelt chromsaures Kali zu verwandeln. Dieses Verhalten rührt zunächst von der grossen Neigung der Chromsäure her, mit den Alkalien saure Salze zu bilden. — Die Constitution dieser doppelt chromsauren Alkalien kann jedoch nicht die nämliche sein, wie die der gewöhnlichen sauren Salze. Sie enthalten kein basisches Wasser und können deshalb nicht als Verbindungen dritter Ordnung betrachtet werden. In dem doppelt chromsauren Kali ist die Affinität des Kalis auf die beiden Atome Chromsäure gleichmässig vertheilt; letztere wirken vereint im gleichen Sinne und ihre Affinitätsgrösse verhält sich zu der von 1 At. Chromsäure gewissermassen wie diejenige zweier verschiedener Säuren, von welchen die eine einmal stärker saure Eigenschaften besitzt als die andere. — Daher die Schwierigkeit, die Chromsäure vollständig aus ihren Salzen abzuschleiden, aber auch die Leichtigkeit, mit welcher ihnen durch andere, sogar sehr schwache Säuren die Hälfte der Basis entzogen werden kann.

## XI.

Schwefelsaure Doppelsalze der Magnesia-  
gruppe und ihre Verbindung unter einander.

Die Verbindungen schwefelsaurer Doppelsalze der Magnesiagruppé, von denen Bette (Ann. d. Pharm. XIV, pag. 278) angab, sie enthielten trotz der gleichen Krystallform mit den einfachen Salzen 13 Atome Wasser, hat H. Vohl (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 57) nochmals dargestellt und den Widerspruch zwischen Krystallform und Wassergehalt gelöst. Die fraglichen Salze enthalten nämlich nicht 13, sondern 12 Atome Wasser, wie schon Berzelius vermuthete.

Die Methode der Darstellung dieser Salze war Zusammengiessen ihrer wässrigen Lösungen und Ueberlassen der freiwilligen Verdunstung.

*Schwefelsaures Kobaltoxydul-Kupferoxyd-Ammoniak*,  $2\text{NH}_4\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{CuS}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{CoS}} + 12\overset{\cdot}{\text{H}} = (\text{NH}_4\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{CuS}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}) + (\text{NH}_4\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{CoS}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}})$  ist violettroth, leicht in kochendem Wasser löslich, verliert bei  $200^\circ$  alles Wasser und färbt sich dabei blau. In wässriger Lösung scheidet sich bei längerem Kochen ein schwerlösliches Salz aus. Die beim Erhitzen dunkelblauviolett gewordene Lösung wird beim Erkalten wieder wie früher gefärbt.

*Schwefelsaures Kobaltoxydul-Kupferoxyd-Kali*,  $(\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{CoS}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}) + (\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{CuS}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}})$  schmilzt unter der Rothgluth und ohne Zersetzung zu einer dunkelblauen, beim Erstarren violett werdenden Masse.

*Schwefelsaures Nickeloxydul-Kupferoxyd-Ammoniak*,  $(\text{NH}_4\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{NiS}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}) + (\text{NH}_4\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{CuS}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}})$  ist blaugrün.

*Schwefelsaures Nickeloxydul-Kupferoxyd-Kali*,  $(\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{NiS}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}) + (\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{CuS}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}})$ , dem vorigen ganz gleich.

*Schwefelsaures Kupferoxyd-Manganoxydul-Ammoniak*,  $(\text{NH}_4\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{CuS}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}) + (\text{NH}_4\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{MnS}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}})$  bildet lichtblaue rhom-



bische Prismen und Tafeln, die bei 160—170° ihr sämtliches Wasser verlieren.

*Schwefelsaures Kupferoxyd-Manganoxydul-Kali* ( $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot}{\text{S}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}$ ) + ( $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{Mn}}\overset{\cdot}{\text{S}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}$ ) ist dem vorigen an Gestalt und Farbe gleich.

*Schwefelsaures Kupferoxyd-Magnesia-Ammoniak* ( $\text{NH}_4\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot}{\text{S}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}$ ) + ( $\text{NH}_4\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot}{\text{S}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}$ ) und

*Schwefelsaures Kupferoxyd-Magnesia-Kali* ( $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot}{\text{S}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}$ ) + ( $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot}{\text{S}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}$ ) bilden schöne lichtblaue schiefe rhombische Prismen.

*Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul-Ammoniak* und  
 „ „ „ *Kali* bilden hellblaue schiefe rhombische Prismen, die an der Luft allmählich grün und zuletzt gelb werden. Eben so zersetzt sich die Lösung derselben in Wasser. Ihre Zusammensetzung ist ( $\text{NH}_4\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot}{\text{S}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}$ ) + ( $\text{NH}_4\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot}{\text{S}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}$ ) und ( $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot}{\text{S}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}$ ) + ( $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot}{\text{S}} + 6\overset{\cdot}{\text{H}}$ ).

*Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinnoxid-Ammoniak* und  
 „ „ „ *Kali*, schöne lichtblaue Tafeln und Prismen. Zusammensetzung entsprechend allen frühern.

*Schwefelsaures Kobalt-Nickeloxydul-Ammoniak* und — *Kali* krystallisiren in grossen schmutzig grünlich grauen Tafeln. Zusammensetzung wie vorher.

*Schwefelsaures Kobalt-Manganoxydul-Ammoniak* und — *Kali* sind rosenrothe Säulen und Tafeln von einer den vorigen gleichen Zusammensetzung.

*Schwefelsaures Kobaltoxydul-Magnesia-Ammoniak* und — *Kali* bilden grosse rosenrothe schiefe Prismen, die bei 160 bis 180° C. ihr Wasser verlieren und hellblau werden,

*Schwefelsaures Kobalt-Eisenoxydul-Ammoniak* und — *Kali* sind rein rosenroth, zerfallen an der Luft zu gelblich braunem Pulver.

*Schwefelsaures Kobaltoxydul-Zinnoxid-Ammoniak* und — *Kali* bilden rosenrothe Prismen, die bei 180° ihr Wasser verlieren und blau werden.

*Schwefelsaures Nickel-Manganoxydul-Ammoniak* und — -Kali bilden smaragdgrüne Krystalle, die bei 180° ihr Wasser verlieren.

*Schwefelsaures Nickeloxydul-Magnesia-Ammoniak* und — -Kali den beiden vorigen durchaus in Gestalt und Ansehen gleich.

*Schwefelsaures Nickel-Eisenoxydul-Ammoniak* und — -Kali, äusserlich den vorigen gleich.

*Schwefelsaures Nickeloxydul-Zinkoxyd-Ammoniak* und — -Kali, schöne smaragdgrüne schiefe Prismen, die bei 180° ihr Wasser verlieren.

*Schwefelsaures Manganoxydul - Magnesia - Ammoniak* und — -Kali, farblose oder schwachrothe Tafeln.

*Schwefelsaures Manganoxydul - Eisenoxydul - Ammoniak* und — -Kali, fast farblose Tafeln und Prismen, oxydiren sich an der Luft höher und zerfallen zu einem gelben Pulver.

*Schwefelsaures Manganoxydul - Zinkoxyd - Ammoniak* und — -Kali bilden grosse wasserhelle Krystalle.

*Schwefelsaures Eisenoxydul-Magnesia-Ammoniak* und — -Kali, grünliche schief rhombische Tafeln, die sich an der Luft gelb färben.

*Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak* und — -Kali bilden grosse grünliche schief rhombische Krystalle, die an der Luft gelb werden.

*Schwefelsaures Magnesia-Zinkoxyd-Ammoniak* und — -Kali sehen aus wie die einfachen Doppelsalze dieser Basen.

Analoge Doppelverbindungen bietet auch die Classe der Alaune dar. Mischt man in Lösung 1 At. Thonerde-Kali- und 1 At. Chromoxyd-Kali-Alaun und lässt freiwillig verdunsten, so bilden sich dunkelamethystfarbene Oktaëder  $(\text{K}\bar{\text{S}} + \text{Al}\bar{\text{S}}_2 + 24\text{H}) + (\text{K}\bar{\text{S}} + \text{Cr}\bar{\text{S}}_2 + 24\text{H})$ . Analog verhalten sich die Ammoniak-Alaune. Beim Kochen zerfallen aber beide Verbindungen.

Mischt man mit einem der oben erwähnten doppelten Doppelsalze ein einfaches Doppelsalz derselben Gruppe mit demselben Alkali, so entstehen noch complicirtere Verbindungen, Tripel-Doppelsalze. So erhält man z. B. aus 1 At.

schwefelsaurem Kupferoxyd-Zinkoxyd-Kali und 1 At. schwefelsaurem Magnesia-Kali schöne hellblaue schiefe Prismen, die bei 150° C. ihr Wasser verlieren, unter der Rothgluth schmelzen und aus  $3\text{K}\bar{\text{S}} + \text{Zn}\bar{\text{S}} + \text{Mg}\bar{\text{S}} + \text{Cu}\bar{\text{S}} + 18\text{H}$  bestehen. Durch Auflösen der Bestandtheile in den relativen Atomenzahlen und freiwilliges Verdunstenlassen erhält man das Tripel-Doppelsalz  $3\text{K}\bar{\text{S}} + \text{Cu}\bar{\text{S}} + \text{Mn}\bar{\text{S}} + \text{Mg}\bar{\text{S}} + 18\text{H}$  in hellblauen Krystallen. Aehnliche Verbindungen mit 72 At. Wasser bildet die Classe der Alaune.

Zwei doppelte Doppelsalze im Verhältniss ihrer Atomgewichte zusammengemischt und freiwilliger Verdunstung überlassen, gaben ein Salz der zusammengemengten Bestandtheile mit 24 Atomen Wasser, welche der Verfasser *doppelt gepaarte Doppelsalze* nennt. So, erhält man z. B.  $4\text{K}\bar{\text{S}} + \text{Cu}\bar{\text{S}} + \text{Co}\bar{\text{S}} + \text{Zn}\bar{\text{S}} + \text{Mg}\bar{\text{S}} + 24\text{H}$  in rosenrothen Tafeln.

Die einfachen schwefelsauren Salze der Magnesiagruppe liefern auch gepaarte Doppelsalze mit 14 Atomen Wasser, z. B.  $\text{Fe}\bar{\text{S}} + \text{Mg}\bar{\text{S}} + 14\text{H}$  bildet schöne meergrüne Krystalle.

Aus 1 At. Kupfervitriol und 1 At. Bittersalz erhält man bei freiwilligem Verdunsten himmelblaue Krystalle,  $\text{Cu}\bar{\text{S}} + \text{Mg}\bar{\text{S}} + 14\text{H}$ , die leicht verwittern. Analoge Verbindungen mit 14 At. Wasser erhält man auch durch die andern schwefelsauren Metalloxyde der Magnesiagruppe.

Mischt man diese letztern Salze mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak zusammen, so erhält man Tripelsalze mit 12 Atomen Wasser, indem dafür 2 At. schwefelsaures Alkali eingetreten sind.

Folgendes ist die Uebersicht der Verbindungen aus der Magnesiagruppe:

1. Einfach schwefelsaures Salz:  $\text{Mg}\bar{\text{S}} + 7\text{H}$ .
2. Einfaches Doppelsalz:  $\text{Mg}\bar{\text{S}} + \text{K}\bar{\text{S}} + 6\text{H}$ .
3. Einfach gepaartes Salz:  $\text{Mg}\bar{\text{S}} + \text{Fe}\bar{\text{S}} + 14\text{H}$ .
4. Gepaartes Doppelsalz:  $\text{Mg}\bar{\text{S}} + \text{Fe}\bar{\text{S}} + 2\text{K}\bar{\text{S}} + 12\text{H}$ .
5. Tripeldoppelsalz:  $\text{Mg}\bar{\text{S}} + \text{Fe}\bar{\text{S}} + \text{Zn}\bar{\text{S}} + 3\text{K}\bar{\text{S}} + 18\text{H}$ .
6. Doppelt gepaartes Doppelsalz:  $\text{Mg}\bar{\text{S}} + \text{Fe}\bar{\text{S}} + \text{Zn}\bar{\text{S}} + \text{Cu}\bar{\text{S}} + 4\text{K}\bar{\text{S}} + 24\text{H}$ .

## XII.

## Zusammensetzung einiger Salze.

C. Rammelsberg (Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie, XCIV, p. 507) hat eine Anzahl schon bekannter Salze von neuem analysirt, um etwaige Ungewissheiten über deren Zusammensetzung zu erledigen. Es sind folgende:

1. *Manganchlorür*. Die frühern Angaben von Brandes und Graham, dass dieses Salz aus  $\text{MnCl} + 4\text{H}$  bestehe, bestätigten sich. Es ist mit  $\text{NaCl} + 4\text{H}$  isomorph, aber nicht mit  $\text{FeCl} + 4\text{H}$ .

2. *Ammonium-Manganchlorür*, im regulären System krystallisirt, besteht in 100 Th. aus:

		Berechnet.	Atome.
Mn	21,03	21,97	1
NH <sub>4</sub>	14,08	14,34	1
		Cl 56,52	2
		H 7,17	1
= NH <sub>4</sub> Cl + MnClH.			

3. *Kalium-Magnesiumchlorid*, aus den einfachen Salzen dargestellt, bestand in 100 Th. aus:

		Berechnet.	Atome.
K	14,00	14,10	1
Mg	8,22	8,65	2
H	38,36	38,92	12
		Cl 38,33	3
= KCl + 2.MgCl + 12H.			

4. *Kalium-Zinkchlorid*, direct dargestellt, bestand in 100 Theilen aus:

		Berechnet.	Atome.
K	26,53	27,25	1
Zn	23,49	22,81	1
		Cl 49,74	2
= KCl + ZnCl.			

Nach Schindler existirt auch ein zerfliessliches  $\text{ZnCl} + \text{KCl} + \text{H}$ .

5. *Ammonium-Zinnchlorid* hat mit dem vorigen gleiche Zusammensetzung und ist ihm isomorph. Ausserdem giebt es noch nach Schindler  $\text{ZnCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \dot{\text{H}}$  und nach Hautz  $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{ZnCl} + 4\dot{\text{H}}$ .

6. *Kalium-Kupferchlorid* hatte die von Mitscherlich und Jacquelin angegebene Zusammensetzung  $\text{KCl} + \text{CuCl} + 2\dot{\text{H}}$ . Eben so *Ammonium-Kupferchlorid* =  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CuCl} + 2\dot{\text{H}}$  nach Mitscherlich und Graham.

7. *Kalium- und Ammonium-Zinnchlorür*, direct dargestellt, sind isomorph, krystallisiren zweigliedrig und bestehen aus  $\text{KCl} + \text{SnCl} + \dot{\text{H}}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SnCl} + \dot{\text{H}}$ . Die regulären Oktaëder, die sich gleichzeitig mit ausscheiden, gehören dem Ammonium-Zinnchlorid an, in welches das Chlorürsalz allmählich übergeht.

8. *Kalium- und Ammonium-Zinnchlorid* sind isomorph, krystallisiren regulär und bestehen, übereinstimmend mit den Angaben Bolley's und Lewy's aus  $\text{KCl} + \text{SnCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SnCl}_2$ .

9. *Schwefligsaures Natron*, zwei- und eingliedrig krystallisirt, enthält nicht, wie früher angegeben 7, sondern 6 At. Wasser =  $\text{NaS} + 6\dot{\text{H}}$ .

10. *Schweflige saure Ammoniak-Magnesia* krystallisirt eingliedrig und besteht aus  $\text{NH}_4\text{S} + 3\text{MgS} + 18\dot{\text{H}}$ .

11. *Unterschweflige saure Magnesia* war, wie früher angegeben,  $\text{MgS} + 6\dot{\text{H}}$ , und das Doppelsalz derselben mit Kali =  $\text{K}\dot{\text{S}} + \text{Mg}\dot{\text{S}} + 6\dot{\text{H}}$ . Eben so nach Kessler das Ammoniaksalz =  $\text{NH}_4\dot{\text{S}} + \text{Mg}\dot{\text{S}} + 6\dot{\text{H}}$ .

12. *Schwefelsaure Thonerde*. Das künstlich dargestellte neutrale Salz, welches nach Bischof 27 At.  $\dot{\text{H}}$  enthält, verliert schnell  $\frac{1}{3}$  seines Wassers und die Krystalle sind alsdann Pseudomorphosen. Sie enthielten in 100 Th.:

$\ddot{\text{Al}}$	16,07	16,10
$\text{K}$	0,62	0,52

und entsprechen ungefähr  $\ddot{\text{AlS}}_2 + 18\dot{\text{H}}$

13. *Schwefelsaures Kadmiumoxyd*. soll nach Strömeyer

4 Atome H enthalten. Der Verf. sah nur bisher zwei- und eingliedrige Krystalle. Sie bestanden in 100 Th. aus:

CdS	—	—	Berechnet.
H	19,03	19,27	20,64

und dies entspricht  $\text{CdS} + 3\text{H}$ . Es scheint mit dem entsprechenden Didymsalz isomorph zu sein.

14. *Wolframsaures Natron*, durch Salzsäure aus der Auflösung des neutralen Salzes niedergeschlagen, bestand aus  $\text{NaW}_2 + 2\text{H}$ .

15. *Zinnsaures Natron*, aus dem rohen sogenannten Präparirsalz der Kattundrucker durch Krystallisation dargestellt, besteht aus  $\text{NaSn} + 3\text{H}$ , wie Moberg auch fand.

16. *Chromsaures Ammoniak*. Beim Verdunsten einer schwefelsäurefreien Chromsäurelösung, die zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt war, schied sich ein braungelbes efflorescirendes Salz aus, welches sich mit Feuererscheinung zersetzte und in 100 Th. enthielt:

			Berechnet.
Cr	71,76	71,92	72,44
NH <sub>4</sub>	5,92	5,87	6,18

entsprechend der Formel  $\text{NH}_4\text{Cr}_6 + 10\text{H}$ . Eine sehr ungewöhnliche Formel.

17. *Chromsaures Kalkerde-Kali* hat die von Schweitzer angegebene Zusammensetzung  $\text{KCr} + \text{CaCr} + 2\text{H}$ .

18. *Essigsäures Natron-Bleioxyd*, zwei- und eingliedrig krystallisirt, besteht aus  $(\text{NaA} + 2\text{PbA}) + 3\text{H}$ .

19. *Essigsäures Kupferoxyd-Kali* ist ein blaues, viergliedrig anschliessendes Doppelsalz  $2\text{KA} + \text{CuA} + 12\text{H}$ .

20. *Zweifach brenzweinsaures Kali*, direct dargestellt, leicht löslich, bildet zwei- und eingliedrige Krystalle  $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3)_2 + \text{H}$ , übereinstimmend mit Arppe und Weni-selos.

Das entsprechende Ammoniaksalz besteht aus



21. *Brenzweinsaure Talkerde* bildet leicht lösliche zwei-gliedrige Krystalle,  $\text{MgC}_5\text{H}_3\text{O}_3 + 6\text{H}$ .

22. *Bernsteinsaures Natron.*

Das *neutrale Salz* liefert zwei- und eingliedrige Krystalle, die übereinstimmend mit Döpping und Fehling aus  $\text{Na}\bar{\text{S}}\text{u} + 6\bar{\text{H}}$  ( $\bar{\text{S}}\text{u} = \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ ) bestehen.

Das *zweifach saure Salz* bildet eingliedrige Zwillingkrystalle,  $\text{Na}\bar{\text{S}}\text{u} + \bar{\text{H}}\bar{\text{S}}\text{u}$ , die bis  $200^\circ$  nichts verlieren und erst bei beginnender Zersetzung Wasser abgeben. Bei weiterer Verdunstung der Lösung, aus welcher das eben angeführte Salz sich ausgeschieden, erhält man grosse zwei- und eingliedrige Krystalle, die übereinstimmend mit Fehling und Döpping aus  $(\text{Na}\bar{\text{S}}\text{u} + \bar{\text{H}}\bar{\text{S}}\text{u}) + 6\bar{\text{H}}$  bestehen und bei  $100^\circ$  6 Atome Wasser (= 28,23 p. C.) verlieren.

## XIII.

## Ueber voluminometrische Bestimmung des Eisens, Antimons und Kupfers.

Den Vorwurf, welchen Dr. Mohr der voluminometrischen Braunsteinprobe Streng's macht (s. dies. Journal LXIV, pag. 227), findet Letzterer gegründet und hat daher eine Reihe Versuche gemacht, um das neben Braunstein vorhandene Eisenoxyd erst für sich titirend zu bestimmen und darnach das Mangansuperoxyd. Indess sind alle Versuche gescheitert. Es ist daher Streng (Poggend. Ann. XCIV, pag. 493) auf die ältere Duflos'sche Methode der Eisenbestimmung zurückgekommen mit der kleinen Modification, dass er gegen das Ende der Operation etwas Stärkekleister zusetzt, um das Ende der Reaction leichter wahrzunehmen. Es wird demnach die eisenhaltige Substanz in Salzsäure und etwas chloresurem Kali gelöst, um alles Eisen als  $\bar{\text{E}}\text{e}$  in Lösung zu haben, und bis zur Verjagung alles Chlors gekocht, dann mit Jodkalium im Ueberschuss und zuletzt mit der titirten Zinnchlorürlösung versetzt. Wenn bei Zusatz letzterer die braune Farbe ziemlich

hell geworden, fügt man den Stärkekleister hinzu und hierauf noch so viel der SnCl Lösung, bis die blaue Farbe der Jodstärke verschwunden ist. Die Zinnlösung wird vor jedem Versuch mittelst  $\text{K}\ddot{\text{C}}\text{r}_2$  austitriert. Für je 2 Aequiv. Eisen wird 1 Aeq. Jod ausgeschieden nach der Gleichung  $\text{FeCl}_2$  und  $3\text{KJ} = 2\text{FeJ}, 3\text{KCl}$  und J.

Es ist zu bemerken, dass diese Methode der Analyse sehr gut von Statten geht, wenn ein hinlänglicher Ueberschuss von Jodkalium angewendet wird, dass aber bei dem Vorhandensein der nur eben nothwendigen Menge des letztern die Jodstärke das Ende der Reaction nicht anzeigt.

Ist in der zu untersuchenden Substanz, welche in Salzsäure löslich sein muss, neben Eisenoxyd auch Eisenoxydul vorhanden, so macht man natürlich zwei Proben, eine von der in blosser Salzsäure, eine andere von der unter Zusatz von chlorsaurem Kali gelösten Substanz. Die Differenz zwischen beiden giebt den Gehalt an Eisenoxydul.

Auch das Antimon lässt sich mit Hülfe von Zinnchlorür und chlorsaurem Kali austitriren, indem man es in Antimonsäure verwandelt und Letztere bei  $+40^\circ$  C. reducirt, Denn  $\ddot{\text{S}}\text{b}$  und  $2\ddot{\text{S}}\text{n} = \ddot{\text{S}}\text{b}$  und  $2\ddot{\text{S}}\text{n}$ . Man löst die antimonhaltige Substanz in Salzsäure und fügt etwas chlorsaures Kali hinzu, wenn nöthig auch Weinsäure. Die Lösung wird an einen mässig warmen Ort gestellt, bis aller Chlorgeruch verschwunden, und die etwas über  $40^\circ$  C. warme Flüssigkeit mit einer gemessenen Menge titrirter Zinnchlorürlösung versetzt. Endlich wird nach Zusatz von ein paar Tropfen Jodkaliumlösung und Stärkekleister mit der titrirten Chromsalzlösung der Ueberschuss an SnCl ermittelt.

Um die Bürette für die SnCl Lösung zu ersparen, lässt der Verf. stets aus einer ungefähr 8—12 C. C. haltenden Pipette, die an einer Stelle einen Strich hat, bis zu welchem sie jedesmal gefüllt wird, die Zinnlösung in die Antimonlösung fliessen. Wenn der einmalige Inhalt der Pipette nicht ausreicht, so nimmt man ihn mehrmals, und schliesslich titriert man den einmaligen Inhalt derselben mittelst  $\text{K}\ddot{\text{C}}\text{r}_2$ .



Der Procentgehalt an  $\text{Sb}$  ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$x = \frac{154,47 \cdot c}{A} (CG - K)$$

Darin bedeuten: C die Menge C. C. Chromlösung, die zur Titrirung einer Pipette voll Zinnlösung gebraucht wurden, G die Anzahl der verbrauchten Pipetten voll Zinnlösung, K die dem Ueberschuss der Zinnlösung entsprechende Menge Chromlösung, A die angewandte Menge Substanz und c den Gehalt der Chromlösung in 1 C. C. Macht man ein für alle Mal  $c = 0,01$  und  $A = 1,5447$ , so wird die Gleichung einfach

$$x = CG - K.$$

Die Prüfung dieser Methode wurde am Brechweinstein vorgenommen, der 46,06 p. C.  $\text{Sb}$  enthält. Man erhielt bei 2 Versuchen 45,2 und 44,72 p. C. Es lässt sich mit ihrer Hülfe auch das Antimon im Schwefelantimon bestimmen, wenn dieses, wie bekannt, mit  $\text{HCl}$  und  $\text{KCl}$  in Lösung gebracht wird.

Diese Methode ist aber auch anwendbar, wenn zugleich Arsenik neben Antimon vorhanden ist, vorausgesetzt, dass man in verdünnten Lösungen und bei der oben angegebenen Temperatur arbeitet. Denn die Arsensäure wird durch Zinnchlorür nur in sehr concentrirten Lösungen und bei lange fortgesetztem Kochen und auch dann nicht in ihrer ganzen Menge reducirt, indem sich Arsenik ausscheidet. Directe Versuche, in denen Brechweinstein und arsenige Säure zugleich in Lösung gebracht und das Antimon bestimmt wurde, zeigten die Sicherheit der Methode.

Der Verf. glaubte, dass vielleicht eine Bestimmung des As neben Sb möglich sei, gegründet auf Mohr's Verfahren (s. dies. Journ. LXFV, 228), vorausgesetzt, dass  $\text{Sb}$  sich nicht wie As gegen Jod verhalte. Aber das in grossem Ueberschuss von kohlen-saurem Natron gelöste Antimonoxyd vernichtet ebenfalls die blaue Farbe der Jodstärke, und wenn nicht das Antimonoxyd nur in sehr geringer Menge in kohlen-saurem Natron löslich wäre, so

würde man Mohr's Arsenikprobe auch auf Antimon anwenden können.

Die Vorwürfe, welche C. Mohr (Ann. d. Chem. und Pharm. XCII, p. 160) der von Kerl vorgeschlagenen Titrimethode (Dingl. polyt. J. CXXXI, p. 234) des Kupfers macht, weist Streng zurück, da eine grosse Anzahl Versuche mit derselben sowohl im Laboratorium zu Clausthal, als auch anderwärts, sehr befriedigende Resultate gegeben haben und sich mittelst derselben Kupfer bei Anwesenheit von Fe, Mn, Ni, Co, Pb, Ag, Sb, As, Bi und Sn noch hinlänglich scharf bestimmen lasse.

## XIV.

### Mineralanalysen.

Von

Th. Kjerulf.

(Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2. p. 173.)

#### 1. Aus der vulkanischen Eifel.

Bekanntlich finden sich in der Nähe kraterartiger Vertiefungen der Eifel, z. B. bei Dreiser-Weiher, Weinfelder Maar u. a., zerstreut in vulkanischem Sand grössere oder kleinere Kugeln, die stets mit einer dünnen Lavarinde überkleidet sind und für vulkanische Bomben gelten. Sie bestehen, wie der Verf. sich überzeugte, nicht ausschliesslich aus Olivin, sondern man konnte darin weingelbe Körner von bouteillengrüner Farbe unterscheiden und einige Kugeln vom Dreiser-Weiher waren so losen Zusammenhangs, dass man sie leicht zerschlagen und die gelben von den grünen Körnern sondern konnte. Der Verf. fand, dass die beiden verschieden gefärbten Mineralien sich auch ungleich gegen Säuren verhielten, indem die grünen durch Säure nicht aufschliessbar waren und dass die Analyse die gelben Körner als Olivin, die grünen als eine Augitart herausstellte.

Die Untersuchung gab folgendes Resultat:

	1.	2a.	2b.	3.
Si	42,214	55,751	(58,214)	56,472
Fe	8,914	6,349	5,754	6,051
Mg	49,287	25,967	26,880	26,423
Al	0,183	4,207	3,836	4,021
Cr	0,004	1,074	1,027	1,050
Glühverlust	0,121	0,420	0,420	0,420
	<u>100,723</u>	Ca <u>4,831</u>	<u>3,869</u>	<u>4,190</u>
		98,599	100,000	98,627

1. ist weingelber Olivin, vorgenommen nach Digestion mit Salzsäure, 2a. ist grüner Augit, mit kohlen-saurem Kall, 2b. derselbe, mit Flusssäure aufgeschlossen, 3. ist das Mittel aus 2a. und b.

Von Alkalien fanden sich nur undeutliche Spuren, der Chromgehalt in 1. rührt wohl von nicht völliger Entfernung kleiner Beimengungen des Minerals 2. her. In diesem wurde der Chromgehalt durch Schmelzen des Ammoniak-Niederschlags mit Salpeter, Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit  $Pb\bar{A}$  bestimmt. Beim Glühen röthet sich das Olivin-pulver stark.

Der Bronzit von Ultenthal hat eine dem obigen Augit sehr nahe Zusammensetzung und ausserdem stimmt damit das von Berzelius in Meteorsteinen gefundene, in Säuren unlösliche Mineral sehr gut überein.

Um einen Beitrag zur Frage über Umwandlung des Glimmers in Augit zu geben, untersuchte der Verf. einen Lavablock, der aus einer Art schlecht krystallisirten Augits, tobackbraunen Glimmerblättern, verwebt mit Augit, und brauner Hornblende bestand. Der Augit wurde mit kohlen-saurem Kali und mit Flusssäure aufgeschlossen, der Glimmer mit Schwefelsäure, wobei einige grüne Blätter unzersetzt blieben; diese schloss man mit Flusssäure auf.

Der Augit bestand in 100 Th. aus:

Si	50,214
Fe	7,592
Al	6,938
Ca	19,850
Mg	13,656
Glühverlust	0,330
	<u>98,580</u>

Der tobackbraune Glimmer lieferte folgendes Resultat: a. mit concentrirter Schwefelsäure, b. das in Schwefelsäure Unzersetzte mit Flusssäure behandelt, c. Gesamtzusammensetzung:

	a.	b.	c.
Si	—	—	43,104
Al	14,561	0,492	15,053
Fe	22,526	0,728	23,254
Ca	—	0,813	0,813
Mg	10,282	0,535	10,817
K	4,620		4,620
Na	0,817		0,817
Glühverlust	1,498		1,498
Unreine Ti	1,027		1,027
	<u>98,435</u>	<u>2,568</u>	<u>101,003</u>

Das in b. enthaltene scheint veränderter Augit zu sein, das Material zur Analyse war sehr sorgfältig ausgesucht. Es ist wohl zweifellos, dass jener Glimmer auf Kosten des Augits entstanden ist, da seine Blätter den Augit durchsetzen oder die Durchgangsfächen bekleiden, aber eine einzige Analyse entscheidet noch nicht über diese Frage.

Eine Analyse des Löss aus der Umgebung von Heisterbach im Siebengebirge bewies, dass diese Bildung ein Absatz des Rheinschlammes ist, keine vulkanische. Er besteht aus einem in Säuren löslichen Theil und einem unlöslichen. Die Zusammensetzung von a. ist die des ganzen Löss, von b. die des in Salzsäure unlöslichen Theils.

	a.	b.
CaC	20,16	
MgC	4,21	
Glühverlust	1,37	
Si	58,97	79,53
Al	9,97	13,45
Fe	4,25	Fe 4,81
Ca	0,02	0,02
Mg	0,04	0,06
K	1,11	1,50
Na	0,84	1,14
	<hr/> 100,94	<hr/> 100,11

## 2. Analyse von Glimmerarten, Thon- und Glimmerschiefern.

Folgende schöne grüne Glimmerkrystalle in Auswürflingen des Vesuvs, mit Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen, hatten nachstehende Zusammensetzung:

Si	44,63
Al	19,04
Fe	4,92
Mg	20,89
K	6,97
Na	2,05
Glühverlust	0,17
	<hr/> 98,67

In den grünen durchsichtigen Krystallen fand sich ein sechsseitiger Kern, dessen Begrenzungen denen des Krystall-äussern entsprachen, und in dessen Mitte sah man sehr kleine farblose durchsichtige Körner von Quarz und dunkelgefärbte, die Augit zu sein schienen. Wenn jener Magnesiaglimmer aus Augit entstanden ist, so sind diese Beimengungen erklärlich, da der Augit dabei nothwendig Kieselerde abgeben muss.

### Kaliglimmer nach Feldspath im Granit von Hirschberg.

Ein Theil der umgewandelten Krystalle wurde untersucht, wie er war, enthaltend Feldspath, Glimmer und Quarz (I. a. und b.). Ein anderer Theil wurde auf nassem

und trockenem Wege so behandelt, dass man den silberweissen Glimmer für sich (II.) und aus dem beim Schlämmen zurückgebliebenen groben Pulver die rothen, anscheinend unveränderten Feldspathstücke (III.) auslesen konnte. — Endlich wurde auch das durch wiederholte Schlämmungen vom Glimmer muthmasslich befreite feinere Feldspathpulver (IV.) untersucht; dasselbe war aber nicht ganz frei von Glimmer. Das sicherste Mittel bleibt immer das Aussuchen der verschiedenen Bestandtheile mit Lupe und Pincette.

I. wurde mit kohlensaurem Kali, II. eben so und mit Flusssäure, III. und IV. nur mit Flusssäure aufgeschlossen.

		I.				
		a.	b.			
		Nach Abzug d. Glühverlustes.		II.	III.	IV.
Si	62,082	63,804	51,732	70,819	61,313	
Al	23,076	23,716	28,755	17,369	23,025	
Fe	2,330	2,395	5,372	0,658	7,330	
Mg	0,899	0,924	0,620	0,350	1,479	
K	}	8,914	9,161	8,282	8,893	4,674
Na				2,136	1,911	2,179
Glühverlust	2,699		F 0,831	100,000	100,000	
			97,828			

### *Einige deutsche und nordische Thon- und Glimmerschiefer.*

A. Blaugrauer Thonschiefer vom Harz aus einer angefüllten Gangkluft, analysirt mittelst Kali und Flusssäure.

B. Glimmer aus einem milden Glimmerschiefer von Bräunsdorf in Sachsen, der nach Entfernung der Granaten aus nichts als graulich-weissem Glimmer bestand, aufgeschlossen zuerst mit Schwefelsäure (1.), der Rückstand davon mit Flusssäure (2.), zusammen (3.).

C. Silberweisser Glimmer aus einem granathaltigen Glimmerschiefer von Orawitza im Banat, aufgeschlossen wie B. (1. und 2.), zusammen (3.).

D. Glimmer mit viel Quarzlamellen, welche mechanisch abgedondert wurden. Von Tagilsk im Ural. Aufge-

geschlossen wie B. (1. und 2.), (3) zusammen. Da aber der Kalkgehalt auffallend war, so wurde die Analyse mittelst kohlen-sauren Kalis wiederholt (4). Der ungewöhnliche Kalkgehalt deutet auf eine Beimengung vielleicht von Granaten.

Die Behandlung mit Schwefelsäure hatte den Zweck, den Magnesiaglimmer, welcher davon zersetzt wird, aufzulösen und vom Kaliglimmer zu trennen.

E. Granaten aus dem Schiefer C.

F. Blaulicher Thonschiefer vom Hardangerfeld, versteinungsleer. Aufgeschlossen wie alle folgenden a., mit kohlen-saurem Kali, b., mit Flusssäure, c., Mittel aus beiden.

G. Thonschiefer unter Haarteigen auf Hardangerwiden.

H. Glänzender harter Thonschiefer von Haarsjö bei Rõraas.

Die nicht unbedeutende Menge Kohle, welche in F, G und H nach Entfernung der Si mittelst HF zurückblieb, wurde direct auf gewogenem Filtrum bestimmt und das Resultat controlirt durch Einäscherung des Filters, dessen Aschengehalt in Rechnung kam. Die Kohle des Thonschiefers verbrannte so sehr leicht, während sie im gepulverten nicht mit HF behandelten Schiefer äusserst schwer oxydirbar war.

J. Schmutziggrüner glänzender Thonschiefer unter Haarteigen auf Hardangerwidde (Phyllade).

K. Glimmerschiefer mit meist silberweissem, ein wenig schwarzem Glimmer und viel Quarz, von Näsodden bei Christiania, sogenannter Urglimmerschiefer. Es ist höchst wahrscheinlich, dass, wo Kali- und Magnesiaglimmer für das Auge erkennbar auftreten, die ganze Magnesia im schwarzen Glimmer enthalten ist.

	A.	B.			C.		
		1.	2.	3.	1.	2.	3.
Si	58,849	—	—	48,72	—	—	50,88
Al	15,787	16,02	5,78	21,80	23,58	3,11	26,69
Fe	10,840	11,35	4,17	15,52	7,47	1,01	8,48
Ca	Spur						
Mg	0,176	1,22	0,06	1,28	1,01	0,18	1,19
K	3,518	2,32	2,14	4,46	3,48	1,04	4,52
Na	0,958	0,80	1,43	2,23	1,56	1,16	2,72
Glühverlust	7,903			5,26			4,19
	<u>98,031</u>			<u>99,27</u>			<u>98,67</u>

	D.			
	1.	2.	3.	4.
Si	—	—	56,99	56,02
Al	17,86	1,12	18,98	} 26,97
Fe	8,49	0,53	9,02	
Ca	4,90	—	4,90	5,53
Mg	0,66	0,09	0,75	} 11,48
K	2,12	0,87	3,00	
Na	1,50	1,09	2,59	
Glühverlust			2,48	
			<u>Ti 0,91</u>	
			<u>99,62</u>	

	E.	F.			G.	
		a.	b.	c.		
Si	37,517	64,955	(66,819)	65,887	74,133	
Al	20,006	18,752	18,454	18,603	11,199	
Fe	36,017	Fe	1,390	1,346	1,368	3,555
Mn	1,290	Ca				Spur
Mg	2,509		1,985	1,253	1,619	0,913
Ca	0,890	K	} (5,923)	3,546	3,546	2,681
	<u>98,229</u>	Na		1,587	1,587	1,587
		Glühverlust	3,778	3,778	3,778	1,866
		Kohle		3,217	3,217	4,332
			<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>99,605</u>	<u>100,931</u>



	H.	J.	K.
Si	72,909	53,500	76,186
Al	14,491	19,559	9,774
Fe	3,242	13,096	4,286
Ca	Spur		
Mg	0,720	3,710	1,332
K	1,454	2,655	3,820
Na	2,122	2,888	1,390
Glühverlust	0,742	4,091	1,446
Kohle	2,725		
	<u>98,405</u>	<u>99,499</u>	<u>98,234</u>

## XV.

Ueber die, bei der Eruption vom 25. November 1843 ausgeworfene, vulkanische Asche des Guntur auf Java.

Von

E. Schweizer.

Herr alt Seminardirektor Zollinger, dessen Güte ich das Mineral zu meiner Untersuchung verdanke, befand sich zur Zeit jenes Ausbruches in Buitenzorg bei Batavia, wo er die in reichlicher Menge niederfallende Asche sorgfältig auf einer reinen Unterlage selbst sammelte.

Die Asche besitzt im Ganzen eine schwarzgraue Farbe. Durch das blosse Auge kann man jedoch hin und wieder vollkommen schwarze Körner wahrnehmen, welche, da sie vom Magneten angezogen werden, wohl grösstentheils Magneteisenstein sind.

Unter dem Mikroskop unterscheidet man: 1) schwarze undurchsichtige Körner, ohne bestimmte Gestalt (Augit, Magneteisen); 2) durchsichtige und farblose Splitter und Bruchstücke von Krystallen, bisweilen Tafeln mit rhombischen und rhomboidischen Flächen (Feldspath); 3) durch-

scheinende gelbe und rothgelbe Körner (Olivin, Augit). — Durch Säuren wird die Asche stark angegriffen, allein selbst nach stundenlangem Auskochen derselben mit concentrirter Salzsäure hat sich ihr Ansehen unter dem Mikroskope nicht wesentlich verändert; sämtliche Hauptbestandtheile sind noch zu erkennen, es hat also nur eine theilweise Zersetzung und Auflösung der durch Säuren aufschliessbaren Silicate stattgefunden. — Unter diesen Umständen hätte eine Scheidung in den durch Säuren zerlegbaren und den durch Säuren unzerlegbaren Theil keinen weitem Zweck gehabt; denn die Analysen der beiden Theile würden keine bestimmte Anhaltspunkte zur Ermittlung der nähern Bestandtheile der Asche gegeben haben. Ich begnügte mich deshalb, eine Analyse der Asche als Ganzes auszuführen.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde die Asche durch Fluorwasserstoffsäure, zur Bestimmung aller übrigen Bestandtheile durch kohlenensaures Natron aufgeschlossen; auch im Uebrigen wurde die Analyse nach bekannten Methoden ausgeführt.

Dieselbe ergab in 100 Theilen:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	51,64	26,81
Thonerde	21,89	10,24
Eisenoxydul	10,79	2,40
Kalk	9,34	2,66
Magnesia	3,32	1,32
Natron	2,92	0,75
Kali	0,55	0,09
Wasser	0,60	
	<u>101,05</u>	

Die Asche enthält auch kleine Quantitäten von in Wasser löslichen Stoffen. Ich kochte 9,346 Grm. der Asche wiederholt mit destillirtem Wasser aus; die filtrirten vereinigten Flüssigkeiten, welche auf Lakmus keine Reaction zeigten, hinterliessen nach dem Verdunsten 0,028 Grm. festen Rückstand = 0,29 p. C. In demselben wurden nachgewiesen: Schwefelsäure, Chlor, Kalk und Magnesia.

Was die Natur des feldspathartigen Bestandtheiles betrifft, so wird dieselbe schon durch das Verhalten der Asche zur Salzsäure angedeutet. In dem Auszuge durch

die letztere ist neben Eisenoxyd, Kalk und Magnesia, eine bedeutende Menge Thonerde enthalten. Dieselbe kann nur von dem Feldspathe herrühren; dieser ist demnach ein durch Säuren zerlegbarer, mithin entweder Labrador oder Anorthit. Wie bereits angegeben, sieht man unter dem Mikroskope hin und wieder bestimmte Formen des feldspathartigen Mineralen. Dieselben treten deutlicher und in grösserer Anzahl hervor, wenn man die fein geriebene Asche in einer Platinschale mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt; es werden in derselben hauptsächlich die übrigen Bestandtheile zerstört, während ein grosser Theil des Feldspathes unverändert zurückbleibt. Verdampft man die Säuren und behandelt den Rückstand zuerst mit Salzsäure und dann mit Wasser, so bleibt ein graulichweisses Pulver, das unter dem Mikroskope betrachtet aus lauter rautenförmigen Täfelchen besteht, deren prismatische Seitenflächen beim Drehen in der Flüssigkeit sehr deutlich zu erkennen sind. Ganz ähnliche Spaltungsformen beobachtet man, wenn man fein geriebenen Labrador unter das Mikroskop bringt. Sie zeigen ebenfalls drei Blätterdurchgänge, von denen der eine die beiden andern bedeutend überwiegt und erscheinen daher gewöhnlich als Tafeln mit rhombischer oder rhomboidischer Endfläche\*).

Dass der feldspathartige Bestandtheil der Asche nicht Anorthit, sondern *Labrador* ist, macht besonders die Elementarzusammensetzung der letztern wahrscheinlich. Erstlich enthält die Asche eine weit grössere Menge Alkalien, als der Anorthit nach allen bekannten Analysen. Ferner stimmt ihre Analyse auffallend überein mit den Analysen anderer vulkanischen Produkte, deren Hauptbestandtheile Labrador und Augit sind. Dahin gehören z. B. die Aetnalaven der verschiedensten Zeiten, welche eine merkwürdige Gleichförmigkeit in der Mischung zeigen. Es sind Dolerite,

---

\*) Einen grössern Spaltungskrystall fand ich, der zufällig nach allen drei Dimensionen beinahe gleichmässig ausgebildet war und das Ansehen eines Rhomboëders hatte.

denen überhaupt ein gewisses constantes Verhältniss der Bestandtheile eigenthümlich ist.

In Folgendem ist zur Vergleichung die Analyse der Guntur-Asche neben diejenigen anderer Doleritlaven und Aschen gestellt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure	51,64	51,304	49,63	48,83	52,46	48,71
Thonerde	21,89	18,408	22,47	16,15	14,25	20,00
Eisenoxydul	10,79*)	11,769	10,80	16,32	14,47	11,25
Manganooxydul	—	—	0,63	0,54	—	2,94
Kalk	9,34	7,491	9,05	9,31	9,87	10,95
Magnesia	3,32	4,312	2,68	4,58	4,16	2,70
Natron	2,92	4,614	3,07	3,45	3,90	3,08
Kali	0,55	1,617	0,98	0,77	0,68	0,38
Wasser	0,60	0,463	—	—	—	—
	101,05	100,000	99,31	99,95	99,79	100,01

1. Vulkanische Asche des Guntur. 2. Schwarze Asche des Aetna von Trecastagni von der Eruption von 1811 (Sartorius v. Waltershausen). 3. Lava des Aetna vom Ausbruch im Jahre 1852 (v. Hauer). 4. Lava des Aetna vom Ausbruch im Jahre 1669 (Löwe). 5. Lava von Los Majorquines auf Teneriffa (Deville). 6. Gestein des Erhebungskraters auf Guadeloupe (Deville).

Es könnte nun auch versucht werden, aus der Analyse der Asche die procentischen Mengen der mineralischen Bestandtheile zu berechnen. Allein für eine solche Berechnung bieten sich durchaus keine sichern Anhaltspunkte dar und sie dürfte nur das Resultat willkürlicher Voraussetzungen sein. Wenn auch die Alkalien bloss Bestandtheile des Labradors sind, so können sie doch nicht als Ausgangspunkt dienen, denn ihre Menge im Labrador ist variabel. Eben so wenig kann man bei der Berechnung der Labradorgemenge von der Quantität der Thonerde ausgehen, denn letztere kann ja auch ein Bestandtheil des Augites sein.

Die Sauerstoffmenge der Kieselsäure verhält sich zu derjenigen der Basen wie 3 : 1,97 oder fast genau wie 3 : 2. Nun hat Bischof nachgewiesen, dass dasselbe Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure und der Basen immer bei

\*) Eisenoxyd-Oxydul.

Gemengen von Labrador und thonerdehaltigem Augit, welche noch keine Zersetzung erlitten haben, vorkommen müsse, da nicht nur im Labrador, sondern auch im thonerdehaltigen Augit die Sauerstoffmengen sich wie 3 : 2 verhalten.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die untersuchte Asche wirklich einen thonerdehaltigen Augit enthalte. Freilich ist letztere kein reines Gemenge von Labrador und Augit, sondern enthält noch Magneteisen und Olivin, und man sollte glauben, dass gerade, wenn jene Annahme richtig wäre, das Vorhandensein dieser Stoffe die relative Menge der Kieselsäure vermindern würde. Allein es lässt sich voraussetzen, dass wenigstens das Magneteisen keine ursprüngliche Bildung\*), sondern das Produkt einer Zersetzung des Eisenoxydulsilikates im Augit sei, bei welcher die abgeschiedene Kieselsäure mit fortgeführt worden, sondern in irgend einer Form zurückgeblieben ist. Was den Olivin betrifft, so ist seine Quantität jedenfalls nicht so gross, dass er, wenn er auch als ein ursprüngliches Produkt betrachtet wird, eine merkliche Aenderung in dem genannten Verhältnisse der Sauerstoffmengen herbeiführen könnte.

Nach Bischof kann in einem aus Labrador und thonerdehaltigem Augit bestehenden Gesteine die Menge der Kieselsäure 55,75 p. C. nicht übersteigen und nicht unter 47,05 p. C. herabsinken. Hiernach würde die Asche des Guntur etwa gleiche Theile Labrador und Augit enthalten; denn der durch die Analyse gefundene Procentgehalt an Kieselsäure ist nahezu das Mittel der angegebenen Grenzen.

Aus dem Verhältniss der Sauerstoffmenge der Kieselsäure zu demjenigen der Basen ergibt sich auch, dass die untersuchte Asche zur Gruppe der *normal-pyroxenischen* Gesteine (Bunsen) gehört, wie dies übrigens wohl bei allen aus Labrador und Augit bestehenden Laven der Fall ist.

---

\*) Bischof's chem. Geologie. Bd. II. p. 656.

Noch habe ich einer Analyse zu erwähnen, welche P. F. Maier in Batavia\*) mit der bei der Eruption vom 4. Januar 1843 ausgeworfenen Asche des Guntur vorgenommen hat, deren Resultate ich jedoch in keiner Weise zu deuten vermag. Maier fand in 100 Theilen: 34,22 Kieselsäure, 37,50 Thonerde, 18,18 Eisenoxyd, 6,72 Kalk, 0,68 Magnesia, 0,26 Wasser, 1,74 in Wasser lösliche Theile (0,17 Schwefelsäure, 0,05 Salzsäure, 1,52 Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, Natron, Kieselsäure, Magnesia).

Auch von der im Jahre 1803 ausgeworfenen Asche ist eine Analyse, von Horsfield herrührend, bekannt. Letzterer fand in 200 Theilen: 158 Kieselerde, 15 Alaun-erde, 12 Kalk, 10 Eisenoxyd und 5 Magnesia.

---

## XVI.

### Chemische Untersuchung einiger Schalsteine des Herzogthums Nassau.

Von

**Armand Dollfus** und **Dr. Carl Neubauer.**

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.)

(Erste Abtheilung.)

In dem Herzogthum Nassau, namentlich in der Gegend von Weilburg, finden sich mächtige Lager einer unter dem Namen Schalstein bekannten Gebirgsart, über deren Charakter aber bis jetzt sehr wenig Gewisses festgestellt ist. Dieses eigenthümliche Gestein, welches in unzähligen Abänderungen auftritt, hat einen ausserordentlich schwankenden Habitus und ist daher nicht ganz leicht zu beschreiben. Es zeigt nach Naumann eine bald grüne oder graue, bald gelbe bis braunrothe, selten einfarbige, meist buntgefleckte, bisweilen breccienähnliche, feinerdige, schie-

---

\*) Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1853, pag. 905.

ferige oder faserige Grundmasse, welche häufig parallele Fasern oder Lamellen (z. Th. auch wirkliche Bruchstücke) von schwarzem oder grünem Thonschiefer, auch wohl von Chloritschiefer umschliesst, besonders aber durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kalk ausgezeichnet ist.

Der kohlen saure Kalk imprägnirt nicht nur die ganze Masse, sondern tritt auch als weisser, grauer oder rother Kalkspath, theils in kleinen und sehr kleinen runden und abgeplatteten Körnern, theils in Lagern, Nestern, Trümmern und Adern so häufig auf, dass das Gestein nicht selten ein körperliches Netz von feinen Kalkspathadern darstellt, dessen Maschen mit der Grundmasse erfüllt sind. Frid. Sandberger führt sämmtliche Abänderungen, in denen der Schalstein in Nassau auftritt, auf einige Grundtypen zurück, und diese sind:

- 1) Kalk-Schalstein;
- 2) Schalsteinconglomerat;
- 3) Schalstein aus netzförmig von Kalkspath umschlossenen Partikeln der Grundmasse gebildet;
- 4) Schalstein-Mandelstein;
- 5) Normaler Schalstein;
- 6) Porphyrtartiger Schalstein mit Labradoritkrystallen.

Von diesen haben wir einige Species der chemischen Analyse unterworfen, deren Resultate wir in dem Folgenden mittheilen wollen. Wir enthalten uns dabei vorerst einer Beweisführung der Entstehung der gesammten Schalsteine, da die Arbeit noch nicht vollendet ist.

Alle Schalsteine, die von uns analysirt wurden, liessen sich durch Essigsäure und Salzsäure in drei Mineralspecies zerlegen. Die essigsäure Auflösung, so wie die salzsaure und der unlösliche Rückstand wurden für sich analysirt.

Die essigsäure Auflösung enthielt Kalkspath mit geringen Mengen von Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia; die salzsaure dagegen ein chloritartiges Silikat, während im Rückstande eine albit- oder oligoklasartige Masse blieb.

Das Verhältniss dieser drei Mineralspecies war nicht bei allen analysirten Schalsteinen dasselbe, was sich auch

schon aus dem verschiedenen äusseren Ansehen folgern liess.

Das spec. Gewicht variirte von 2,637—2,85.

Die wahren Kalk-Schalsteine enthielten bis zu 64,5 p. C. kohlensauren Kalk, wogegen das chloritartige Gestein nur 9,77 p. C. betrug und der unlösliche Rückstand 25,7 p. C. ausmachte.

Bei den übrigen war das Verhältniss:

Kalkspath.	Chloritartiges Gestein.	Rückstand.
16,75	6,09	76,8
18,53	45	36,3
43,42	12,66	42,59
46,12	26	27,26

Ausser diesen analysirten wir auch noch ein Schalsteinconglomerat, in welchem der Kalkspath mit dem übrigen Gestein so innig verschmolzen war, dass eine Trennung durch Essigsäure nicht gelang. Der Kalkspath liess sich durch Essigsäure nicht ausziehen, sondern musste mit dem chloritartigen Gestein zusammen durch Salzsäure vom unlöslichen Rückstande entfernt werden.

#### *Methode der Untersuchung.*

Damit wir uns bei der Mittheilung der erhaltenen Resultate nicht bei der Beschreibung des eingeschlagenen Weges der Untersuchung aufzuhalten brauchen, ziehen wir es vor, den Gang der Analyse zuerst allgemein zu besprechen.

Zu sämmtlichen Analysen der einzelnen Schalsteine wurden frische charakteristische Stücke gewählt, die uns durch Herrn Dr. F. Sandberger zuzingen.

Von jeder Species wurde eine hinreichende Menge auf's feinste im Achatmörser zerrieben, das Pulver mit Sorgfalt gemischt und längere Zeit bei 100° getrocknet.

10 Grm. wurden darauf mit Essigsäure kochend ausgezogen, der gebliebene Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt und anhaltend bei 100° getrocknet, bis sein Gewicht constant war. Es ergab sich daraus die Ge-



sammelmenge der in Essigsäure aufgelösten Bestandtheile, wodurch wir eine Controle für die nachher in der Lösung gefundenen Mengen erhielten.

Die essigsäure Auflösung wurde auf 500 C. C. verdünnt, so dass je 50 C. C. genau 1 Grm. der ursprünglichen Substanz entsprachen.

Der von der Essigsäure nicht gelöste Theil der ursprünglichen 10 Grm. wurde mit Salzsäure (spec. Gewicht 1,12) längere Zeit in einer der Kochhitze nahen Temperatur erhalten, noch einige Zeit mit der Säure digerirt, und darauf das Ungelöste auf einem Filter gesammelt. Da alle Schalsteine ein durch Salzsäure zersetzbares Silicat enthielten, so war diesem Rückstande ausgeschiedene Kieselsäure beigemischt. Um dieselbe zu entfernen, wurde der Rückstand mit einer concentrirten Auflösung von kohlen-saurem Natron wiederholt ausgekocht, darauf auf einem gewogenen Filter gesammelt, gründlich ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Differenz des ersten und dieses zweiten Rückstandes gab uns die Gesammtmenge der von Salzsäure zersetzten Bestandtheile. Die salzsaure Auflösung wurde wie die essigsäure auf 500 C. C. verdünnt, so dass je 50 C. C. derselben 1 Grm. der ursprünglichen Substanz entsprachen.

### I. Analyse der essigsäuren Auflösung.

Die qualitative Analyse zeigte, dass die von A gelösten Substanzen nur aus kohlen-saurem Kalk und kohlen-saurer Magnesia, mit geringen Mengen von kohlen-saurem Eisen- und Manganoxydul bestanden. Zu ihrer Analyse schlugen wir folgenden Weg ein:

150—200 C. C. der Lösung, entsprechend 3—4 Grm. Substanz, wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und darauf durch vorsichtigen Zusatz von reinem kohlen-säure-freien Ammon, Eisen und Mangan gefällt. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Schwefelammonium und Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt und mit kohlen-saurem Natron gefällt. Der erhaltene Niederschlag von Eisenoxyd und kohlen-saurem Manganoxydul gesammelt, getrocknet, gegläht

und gewogen. Das Eisen wurde darin nach dem Wiederauflösen in Salzsäure und Reduction mit Zink maassanalytisch mit übermangansaurem Kali bestimmt. Das Mangan ergab sich aus der Differenz.

Bei einigen Schalsteinen blieb bei der Behandlung dieses Niederschlags mit Salzsäure eine geringe Menge Kieselsäure zurück, die besonders bestimmt und in Rechnung gebracht wurde.

Aus der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt und als kohlenaurer gewogen. Zur Bestimmung der Magnesia wurde das Filtrat vom oxalsauren Kalk zur Trockne verdunstet, die Ammonsalze durch Glühen verjagt, der gebliebene Rückstand mit wenig Salzsäure aufgenommen, mit Ammon schwach alkalisch gemacht, um die aus dem Porzellan aufgenommene Thonerde und Kieselsäure zu entfernen, filtrirt und im Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron gefällt.

## II. Analyse der salzsauren Auflösung.

### a. Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, Phosphorsäure.

Zur Abscheidung dieser Körper schlugen wir den Weg mit kohlensaurem Baryt ein.

200 C. C. der Lösung, entsprechend 4 Grm. Substanz, wurden unter Zusatz von etwas Salpetersäure bis fast zur Trockne verdunstet, mit Wasser aufgenommen und Thonerde, Eisenoxyd, Phosphorsäure und die geringe Menge der Kieselsäure durch kohlensauren Baryt gefällt. Der durch Decantation mit kaltem Wasser und zuletzt auf dem Filter gründlich ausgewaschene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und aus dem Filtrat die genannten Körper mit Ammon gefällt. Der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen. Um in demselben die Menge von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  zu bestimmen, lösten wir ihn in concentrirter Salzsäure, wobei die  $\text{SiO}_2$  zurückblieb. Letztere wurde abfiltrirt, geglüht, gewogen und der durch kohlensaures Natron ausgezogenen hinzuaddirt.

In der salzsauren Auflösung des Niederschlags wurde das gesammte Eisen, nach vorheriger Reduktion mit Zink, durch übermangansaures Kali bestimmt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurden 50 C. C. der ursprünglichen Lösung (= 1 Grm. Substanz) mit einem Ueberschuss von molybdänsaurem Ammon gefällt, der Niederschlag mit einer Lösung von Molybdänsäure ausgewaschen, auf dem Filter in Ammon gelöst, und im Filtrat die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt.

Der gesammte, durch  $\text{BaO}$ ,  $\text{CO}_2$  erhaltene Niederschlag, minus der darin bestimmten Mengen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{PO}_5$ , gab als Differenz die vorhandene Menge Thonerde.

Zur Ueberzeugung, ob der bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure gebliebene Rückstand nur Kieselsäure sei, und nicht etwa geringe Mengen eines selteneren Körpers, wie z. B. Titansäure enthielt, lösten wir denselben in rauchender Flusssäure auf und verdampften zur Trockne. Hierbei blieb nicht der geringste Rückstand, wodurch also der Beweis der Reinheit geliefert war.

#### b. Mangan.

Die vom kohlsauren Baryt-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, und darauf das Mangan mit Schwefelammonium gefällt. Das Schwefelmangan wurde in Salzsäure gelöst, mit kohlsaurem Natron gefällt, geglüht und gewogen.

#### c. Kalk und Magnesia.

Nachdem die vom Schwefelmangan abfiltrirte Lösung durch Abdampfen concentrirt war, wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt und als kohlsaurer gewogen.

Zur Bestimmung der Magnesia verdampften wir die Flüssigkeit wieder zur Trockne, verjagten die Ammonsalze durch Glühen, nahmen den gebliebenen Rückstand mit Salzsäure auf, fällten die aus dem Porzellan aufgenommene Thonerde und Kieselsäure mit Ammon und bestimmten im Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron.

## d. Alkalien.

Zur Bestimmung der Alkalien wurden 100 C. C. der salzsauren Auflösung (= 2 Grm.) mit reiner Kalkmilch ausgefällt, der Niederschlag gründlich ausgewaschen, und aus dem erhaltenen Filtrat der Kalk mit kohlenſaurem Ammon und wenigen Tropfen oxalsauren Ammons entfernt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet, sämmtliche Ammonsalze durch Glühen verjagt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die aus dem Porzellan aufgelöste Kieselsäure und Thonerde, so wie die letzten Spuren von Kalk durch Ammon und einige Tropfen oxalsauren Ammons entfernt und die Lösung abfiltrirt. In der erhaltenen Flüssigkeit waren nur noch die Alkalien neben Spuren von Magnesia. Die Magnesia wurde durch Abdampfen und Glühen mit Quecksilberoxyd abgeschieden, abfiltrirt und das Filtrat, enthaltend die Chloralkalien, in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdunstet, der Rückstand schwach geglüht und gewogen.

In den meisten Fällen war die erhaltene Menge der Chloralkalien so gering, dass eine quantitative Trennung nicht möglich war, so dass wir uns mit einer qualitativen Erkennung der einzelnen begnügen mussten.

## e. Eisenoxydul.

Zur Bestimmung des Eisenoxyduls wurde die ursprüngliche Substanz genommen. Eine abgewogene Quantität wurde in Salzsäure bei Luftabschluss gelöst, die Lösung hinreichend verdünnt und das Eisenoxydul durch Maassanalyse bestimmt.

Die gefundene Menge minus der in der essigsäuren Lösung enthaltenen Quantität, gab den Eisenoxydulgehalt der salzsauren Auflösung. Diese Menge auf Oxyd berechnet und von dem gefundenen Gesamtgehalt an Oxyd subtrahirt, gab die als Oxyd ursprünglich vorhanden gewesene Menge.

## f. Kieselsäure.

Wie schon oben angeführt, wurde durch Behandlung mit kohlenſaurem Natron dem von Salzsäure ungelöst ge-

bliebenen Rückstände, die hydratisch abgeschiedene Kieselsäure entzogen. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdunstet, und darauf die Kieselsäure durch Behandlung mit Salzsäure und Wasser abgeschieden. Zu der hier gefundenen Menge wurde die geringe Quantität Kieselsäure hinzuaddirt, die aus der salzsauren Auflösung durch den kohlen sauren Baryt gefällt war.

#### g. Wasser.

Die Bestimmung des Wassers wurde direct ausgeführt. Eine abgewogene Quantität der ursprünglichen Substanz wurde in einer Kugelhöhre, durch die ein durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom geleitet wurde, geglüht, und die entweichenden Wasserdämpfe in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. Es ergab sich so die gesammte Wassermenge des bei 100° getrockneten Minerals. In dem von Salzsäure unlöslich gebliebenen Rückstände wurde ebenfalls durch Glühen einer abgewogenen Menge das etwa noch gebundene Wasser bestimmt, und dieses von der oben gefundenen Quantität subtrahirt. Die Differenz gab die Wassermenge der durch Salzsäure zersetzten Bestandtheile.

### III. Analyse des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde mit Schwefelsäure befeuchtet und im Bleiapparat den Dämpfen der Flusssäure so lange ausgesetzt, bis vollständige Zersetzung erreicht war. Die gallertartige Masse wurde zur Trockne verdunstet, geglüht, um alle Schwefelsäure zu entfernen und darauf in Salzsäure gelöst. Aus der klaren Lösung wurde mit Ammon die Thonerde und das Eisenöxyd gefällt. Der zuerst durch Decantation zuletzt auf dem Filter ausgewaschene Niederschlag wurde getrocknet, geglüht und gewogen. In den Fällen, wo der Eisengehalt irgend wie erheblich war, wurde das Eisen durch Titrirung besonders bestimmt. Das Filtrat von der Thonerde wurde zur Trockne verdunstet, und durch wiederholtes Glühen mit Salmiak sämmtliche Alkalien in Chlormetalle ver-

wandelt. Nachdem darauf die geringen Spuren von Magnesia durch Behandlung mit Quecksilberoxyd abgeschieden waren (Kalk war nicht zugegen), wurde die Lösung der Alkalien in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdunstet und der Rückstand gegläht und gewogen.

Die Trennung von Kali und Natron führten wir wie gewöhnlich mit Platinchlorid aus und berechneten aus der erhaltenen Menge des metallischen Platins das Kali.

Die Kieselsäure wurde in allen Fällen hier aus dem Verluste bestimmt.

#### IV. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes schlugen wir den von List, bei der Analyse der Taunusschiefer, befolgten Weg ein (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, pag. 189). Wenigstens 3—4 Grm. schwere Stücke wurden mit Wasser ausgekocht, bis keine Luftblasen mehr aufstiegen, darauf längere Zeit noch mit dem Wasser in Berührung gelassen, nochmals gekocht und sodann, nachdem sie bis zur Temperatur der Luft erkaltet waren, an einem feinen Haar aufgehängt und im Wasser gewogen. Die Stücke mit dem Haar wurden darauf bei 100° getrocknet und nun erst das absolute Gewicht bestimmt, da sich während des Kochens oft kleine Stückchen ablösten.

#### Analyse der verschiedenen Schalsteine.

No. 1. Grüner Schalstein mit eingesprengten Krystallen von Oligoklas, von Balduinstein, Amt Diez. (Neubauer.)

Specifisches Gewicht 2,800.

I. 10 Grm. Substanz bei 100° längere Zeit getrocknet, wurden mit A vollkommen ausgezogen. Der Rückstand bei 100° getrocknet wog 8,178 Grm.

10,000

8,178

1,822 Grm. in Lösung gleich 18,22 p. C.

Die Lösung wurde auf 500 C. C. verdünnt und davon 200 C. C. gleich 4 Grm. Substanz, zur Analyse genommen.

4 Grm. lieferten  $\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0540$  Grm. = 1,370 p. C. Das Eisen wurde durch Titrirung bestimmt. Es ergab sich 0,0259 Grm.  $\text{FeO} = 0,6575$  p. C.

Daraus berechnet sich:

$$\text{FeO, CO}_2 = 1,043 \text{ p. C.}$$

$$\text{MnO, CO}_2 = 0,824 \text{ „}$$

4 Grm. lieferten 0,6413 Grm.  $\text{CaO, CO}_2$ , entsprechend 16,032 p. C.  $\text{CaO, CO}_2$ .

4 Grm. lieferten 0,0362 Grm.  $\text{MgO} + \text{PO}_5$ , entsprechend 0,632 p. C.  $\text{MgO, CO}_2$ .

In der essigsäuren Lösung wurden also gefunden:

$$\text{CaO, CO}_2 = 16,032$$

$$\text{MgO, CO}_2 = 0,632$$

$$\text{FeO, CO}_2 = 1,043$$

$$\text{MnO, CO}_2 = 0,824$$

$$\underline{18,531 \text{ p. C. für } 18,22 \text{ p. C.}}$$

II. Der Rückstand von I. wurde mit Salzsäure ausgezogen. Der ausgewaschene Rückstand mit kohlensaurem Natron gekocht, getrocknet und gewogen.

10 Grm. Substanz liessen in Salzsäure und kohlensaurem Natron unlösliche Masse 3,6332 Grm. gleich 36,332 p. C.

Durch Salzsäure wurden demnach zersetzt:

$$8,178 \text{ Grm.}$$

$$3,633 \text{ „}$$

$$\underline{4,545 \text{ Grm. gleich } 45,45 \text{ p. C.}}$$

4 Grm. Substanz lieferten mit  $\text{BaO, CO}_2$  gefällt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  gleich 0,8621 Grm., gleich 21,552 p. C.

Dieser Niederschlag mit Salzsäure ausgezogen, hinterliess 0,0291 Grm.  $\text{SiO}_2$  gleich 0,727 p. C.

Durch Auskochen mit  $\text{NaO, CO}_2$  wurden für 10 Grm. Substanz 1,420 Grm.  $\text{SiO}_2$  gleich 14,20 p. C. gefunden.

Dazu die obige Menge 0,727 p. C. addirt, giebt den Gehalt der durch Salzsäure zersetzten Bestandtheile an  $\text{SiO}_2$  gleich 14,927 p. C.

In 1 Grm. Substanz wurde der ganze Eisengehalt der salzsäuren Lösung bestimmt und gefunden 11,879 p. C.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

In 2,296 Grm. ursprünglicher Substanz wurde der ganze Oxydulgehalt durch Titirung bestimmt und darin gefunden 0,1912 Grm. gleich

8,327 p. C.

Geht ab für die essigsäure Lösung gleich 0,6575 „

Bleibt für die salzsaure Auflösung gleich 7,6795 p. C.

7,6795 Grm. FeO gleich 8,532 Grm. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Der ganze Gehalt der salzs. Auflösung gleich 11,879 p. C.

Als Oxydul vorhanden gleich 8,532 „

Bleibt als Oxyd gleich 3,347 p. C.

Der ganze Gehalt an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> = 21,552 p. C.

Davon ab SiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gleich 12,606 „

Gibt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gleich 8,946 p. C.

Das Filtrat vom Niederschlage durch BaO, CO<sub>2</sub> lieferte 0,6052 Grm. 2MgO, PO<sub>5</sub> gleich 5,490 p. C. MgO.

In 0,550 Grm. Substanz wurden 0,0256 Grm. HO gefunden, entsprechend 4,65 p. C.

In der salzsauren Auflösung wurden also zusammen 45,039 für 45,45 p. C. gefunden.

III. Der unlösliche Rückstand gleich 3,6332 Grm. gleich 36,332 p. C.

1,3361 Grm. mit Fluorwasserstoffsäure zersetzt, gab mit Ammon 0,2684 Grm. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Spuren von Eisen. Macht auf 36,332 Grm. berechnet 7,299 p. C.

Kalk und Magnesia waren nicht zugegen.

Das Filtrat lieferte 0,3370 Grm. Chloralkalien gleich 9,164 Grm. und diese 0,042 Grm. Platin:

0,042 Grm. Platin entsprechen 0,0316 Grm. KaCl gleich 0,858 p. C.

KaCl + NaCl = 9,164 Grm.

ab KaCl = 0,858 „ = 0,548 Grm. KaO.

bleibt NaCl = 8,306 Grm. = 4,404 Grm. NaO.

0,295 Grm. Rückstand lieferten 0,004 Grm. HO gleich 0,498 p. C.

Der ganze Rückstand betrug 36,332

Ab Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KaO, NaO, HO gleich 12,743

Bleibt für SiO<sub>2</sub> gleich 23,589 p. C.



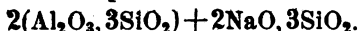


Aus dieser Analyse ergibt sich, dass die essigsaure Auflösung einen mit FeO, MnO und MgO verunreinigten Kalkspath enthält.

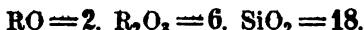
Die salzsaure Auflösung scheint uns ein chloritartiges Silicat zu enthalten, Ein Theil des Eisenoxyduls ist hier in Oxyd übergegangen und verschwindet bei fortschreitender Zersetzung fast gänzlich, wie wir aus den Analysen der folgenden weiter zersetzten Schalsteine sehen werden. Bei einigen lässt sich der dadurch entstandene Rotheisenstein schon durch's Auge erkennen.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand hat in seiner Zusammensetzung die grösste Aehnlichkeit mit dem Oligoklas und ist daher als solcher anzusehen.

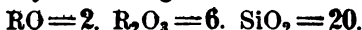
Der Oligoklas entspricht naehin der Formel:



Das Sauerstoffverhältniss ist demnach:



Unsere Analyse hat ergeben:



Folgende Zusammenstellung mag den weiteren Beweis liefern.

	Gefunden.	Berechnet.	Oligoklas von Kimito-Finnland.	Oligoklas v. Hammond.
SiO <sub>2</sub>	64,927	62,81	63,80	63,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,089	23,12	21,31	20,29
KaO	13,630	14,06	14,49	15,01
NaO				
HO	1,354			1,23
	100,000	100,00	99,60	100,03

In diesem Schalstein fand Fried. Sandberger einen ziemlich grossen, in Zersetzung begriffenen Krystall, der sich uns durch die Analyse als Labradorit zeigte.

Die Analyse ergab (Dollfus):

SiO <sub>2</sub>	52,974	27,504	6,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,439	11,907	13,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,708	1,112	
CaO	9,858	2,816	4,365
KaO	2,118	0,359	
NaO	4,610	1,190	
HO	1,397		1
	100,000		

Das Sauerstoffverhältniss 6 : 3 : 1 führt zur Formel des Labradorits.

Demnach ergibt sich:

	Berechnet.	Gefunden.
SiO <sub>2</sub>	53,7	52,974
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,7	29,147
RO	16,6	16,586

Aehnliche mehr oder weniger zersetzte Labradorits sind schon früher im Diabas-Porphyr vom Harz, im Mandelsteinporphyr von Oberstein, im Diorit von den Vogesen u. s. w. gefunden, analysirt und beschrieben. (S. Rammeisberg Handwörterbuch 5. Supplement, pag. 154.)

No. II. Schalstein von Fleisbach, Amt Herborn. (Neubauer.)

Die Zersetzung weiter fortgeschritten als bei No. I. Neben dem Netz von Kalkspathadern lässt sich die in Zersetzung begriffene chloritartige Masse und der Uebergang des FeO in Rotheisenstein deutlich erkennen.

Specificisches Gewicht 2,726.

I. 10 Grm. Substanz, mit Essigsäure ausgezogen, lieferten Rückstand 3,524 Grm. gleich 35,24 p. C. In Lösung befanden sich also

10,000

3,524

6,476 = 64,76 p. C.

200 C. C. gleich 4 Grm. lieferten 0,0127 Grm. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Das Eisen durch Titirung bestimmt ergab:

FeO, CO<sub>2</sub> = 0,140 p. C.

MnO, CO<sub>2</sub> = 0,332 "

200 C. C. gleich 4 Grm. lieferten 2,5182 Grm. CaO, CO<sub>2</sub> gleich 62,955 p. C.

200 C. C. gleich 4 Grm. lieferten 0,057 Grm. 2MgO + PO<sub>5</sub> gleich 1,075 p. C. MgO, CO<sub>2</sub>.

Die essigsäure Auflösung enthält also:

FeO, CO<sub>2</sub> 0,140

MnO, CO<sub>2</sub> 0,332

CaO, CO<sub>2</sub> 62,955

MgO, CO<sub>2</sub> 1,075

64,502 für 64,76 p. C.

II. Der Rückstand mit Salzsäure und kohlensaurem Natron ausgekocht lieferte 2,570 Grm. Rückstand gleich 25,7 p. C.

Durch Abdampfen der kohlensauren Natronlösung wurden erhalten 0,2888 Grm.  $\text{SiO}_2$  gleich 2,888 p. C.

200 C. C. gleich 4 Grm. Substanz mit  $\text{BaO}, \text{CO}_2$  gefällt lieferten  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  und  $\text{PO}_5 = 0,1798 = 4,495$  p. C.

Der Niederschlag mit Salzsäure behandelt hinterliess 0,0087 Grm.  $\text{SiO}_2$  gleich 0,217 p. C. Diese zu der obigen addirt giebt 3,105 p. C.  $\text{SiO}_2$ .

Das Eisen in der Lösung titrirt gab 1,658 p. C.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

1,4034 Grm. der ursprünglichen Substanz enthielten 0,00897 Grm.  $\text{FeO}$  gleich 0,640 p. C.  $\text{FeO}$

Ab für die essigsäure Auflösung gleich 0,087 „

Bleibt für die salzs. Auflösung gleich 0,553 p. C.  $\text{FeO}$

0,553 p. C.  $\text{FeO}$  entsprechen 0,614 Grm.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Als Oxyd war also in der salzsauren Lösung enthalten:

1,658

0,614

1,044 p. C.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,553 p. C.  $\text{FeO}$ .

Die  $\text{PO}_5$  wurde in 1 Grm. Substanz besonders bestimmt. Es ergab sich 0,0052 Grm.  $2\text{MgO}, \text{PO}_5$  gleich 0,333 p. C.  $\text{PO}_5$ .

Der ganze Niederschlag vom  $\text{BaO}, \text{CO}_2 = 4,495$  p. C.

$$\text{Davon ab } \left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 = 0,217 \\ \text{PO}_5 = 0,333 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,658 \end{array} \right\} = 2,208 \text{ „}$$

Bleibt für die  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,287$  p. C.

0,6343 Grm. ursprüngliche Substanz lieferten Wasser gleich 0,014 Grm. gleich 2,207 p. C.

0,199 Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes gaben 0,0071 Grm.  $\text{HO}$ , gleich 0,917 p. C.

Für das durch Salzsäure zerlegte Silicat bleibt also an Wasser:

2,207 p. C.

0,917 „

1,290 p. C.  $\text{HO}$ .

200 C. C. = 4 Grm. lieferten 0,1302 Grm.  $2\text{MgO}, \text{PO}_5 = 1,170$  p. C.  $\text{MgO}$ .

III. Der von Salzsäure ungelöst gelassene Rückstand betrug 2,57 Grm. = 25,700 p. C.

1,2405 Grm. mit Fluorwasserstoffsäure zersetzt lieferten 0,8978 Grm.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 8,257 p. C.

1,2405 Grm. lieferten Chloralkalien 0,1755 Grm. Diese gaben 0,0809 Grm. Platin = 0,0609 Grm.  $\text{K}_2\text{O}$  = 0,03847 Grm.  $\text{K}_2\text{O}$  = 0,797 p. C. Kali.

0,1755 Grm.  $\text{K}_2\text{O}$  +  $\text{NaCl}$

0,0609 Grm.  $\text{K}_2\text{O}$

bleibt 0,1146 Grm.  $\text{NaCl}$  = 0,060749 Grm.  $\text{Na}_2\text{O}$  = 1,258 p. C.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

0,199 Grm. Rückstand gaben  $\text{HO}$  = 0,0071 = 0,917 p. C.

Der ganze Rückstand betrug 25,700 p. C.

Davon ab: $\text{K}_2\text{O}$	=	0,797	}	= 11,229 "
$\text{Na}_2\text{O}$	=	1,258		
$\text{Al}_2\text{O}_3$	=	8,257		
$\text{HO}$	=	0,917		

Bleibt  $\text{SiO}_2$  = 14,471 p. C.

#### Zusammenstellung.

Durch Essigsäure zersetzbarer Antheil = 64,562

Durch Salzsäure " " = 9,779

Rückstand = 25,700

99,981

Essigs. Auflösung.	Salzs. Auflösung.	Rückstand.
$\text{FeO}, \text{CO}_2$ 0,140	$\text{SiO}_2$ 3,105	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 8,257
$\text{MnO}, \text{CO}_2$ 0,332	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1,044	$\text{Na}_2\text{O}$ 1,258
$\text{CaO}, \text{CO}_2$ 62,955	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 2,287	$\text{K}_2\text{O}$ 0,797
$\text{MgO}, \text{CO}_2$ 1,075	$\text{FeO}$ 0,553	$\text{SiO}_2$ 14,471
64,562	$\text{MgO}$ 1,170	$\text{HO}$ 0,917
	$\text{PO}_5$ 0,330	25,700
	$\text{HO}$ 1,290	
	9,779	

1. Die essigsäure Auflösung auf 100 berechnet:

$\text{FeO}, \text{CO}_2$	0,217
$\text{MnO}, \text{CO}_2$	0,514
$\text{CaO}, \text{CO}_2$	97,602
$\text{MgO}, \text{CO}_2$	1,667
	100,000

2. Die salzsaure Auflösung auf 100 berechnet:

		O.	
SiO <sub>2</sub>	31,742	16,48	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,673	3,20	} 14,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,379	10,94	
FeO	5,654	1,26	} 6,04
MgO	11,961	4,78	
PO <sub>5</sub>	3,404	1,91	
HO	13,187	11,72	

3. Der Rückstand auf 100 berechnet:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,128	15,039	
NaO	4,894	1,284	} 1,81
KaO	3,102	0,526	
HO	3,568	3,171	
SiO <sub>2</sub>	56,308	29,235	
	<u>100,000</u>		

4. Das durch Salzsäure zerlegbare Silicat mit dem Rückstände zusammen berechnet:

	In 100.	O.	
SiO <sub>2</sub>	17,576	49,533	25,757
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,044	2,943	0,882
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,544	29,716	12,088
FeO	0,553	1,559	0,346
MgO	1,170	3,297	1,317
KaO	0,797	2,247	0,381
NaO	1,258	3,546	0,915
PO <sub>5</sub>	0,333	0,938	0,528
HO	2,207	6,221	5,529
	<u>35,482</u>	<u>100,000</u>	

No. III. Kalkschalstein von Limburg. (Dollfus.)

Dem vorigen ähnlich. Ein starkes Netz von Kalkspathadern, in dessen Maschen der gebildete Rotheisenstein sehr deutlich zu erkennen ist.

Spec. Gewicht 2,748.

I. 10,8695 Grm. Substanz wurden mit Essigsäure ausgezogen und auf 350 C. C. verdünnt.

Der gebliebene Rückstand wog 5,7615 Gramm gleich 53,006 p. C.

Die essigsäure Lösung enthielt also 100,000

53,006

46,994 p. C.

150 C. C. gaben Eisenoxyd und Mangan gleich 0,0886 Gramm.

Darin das Eisen durch Maassanalyse bestimmt, gab:

$$\text{FeO, CO}_2 = 0,874 \text{ p. C.}$$

$$\text{MnO, CO}_2 = 0,144 \text{ „}$$

150 C. C. gaben 2,0353 Grm. CaO, CO<sub>2</sub> gleich 43,691 p. C.

150 C. C. gaben 0,0834 Grm. 2MgO, PO<sub>5</sub> gleich 1,414 p. C.  
MgO, CO<sub>2</sub>.

Durch Essigsäure wurden also zersetzt:

$$\text{FeO, CO}_2 = 0,874$$

$$\text{MnO, CO}_2 = 0,144$$

$$\text{CaO, CO}_2 = 43,691$$

$$\text{MgO, CO}_2 = 1,414$$

---


$$= 46,123 \text{ p. C. für } 46,994.$$

II. Der Rückstand von I. mit Salzsäure und darauf mit kohlen-saurem Natron behandelt, lieferte Rückstand 2,9636 Grm. gleich 27,266 p. C. Die Lösung wurde auf 350 C. C. verdünnt

Durch Salzsäure wurden also zersetzt:

$$53,006$$

$$27,266$$

---


$$25,740 \text{ p. C.}$$

Die kohlen-saure Natronlösung zur Trockne verdunstet gab Kieselsäure 0,5527 gleich 5,085 p. C. SiO<sub>2</sub>.

150 C. C. lieferten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und PO<sub>5</sub> gleich 0,7731 Grm.

Mit Salzsäure behandelt blieb SiO<sub>2</sub> gleich 0,0621 gleich 1,062 p. C. Diese Menge zu der obigen addirt giebt 6,147 p. C. SiO<sub>2</sub>.

In 50 C. C. wurde die Phosphorsäure bestimmt. Es ergab sich 0,0405 Grm. 2MgO, PO<sub>5</sub> gleich 1,67 p. C. PO<sub>5</sub>.

Das Eisen wurde maassanalytisch bestimmt. Er ergab sich FeC gleich 1,869 p. C., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gleich 0,671 p. C., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gleich 11,021 p. C.

150 C. C. lieferten 0,0552 Grm. CaO, CO<sub>2</sub> gleich 0,663 p. C. CaO.

250 C. C. lieferten 0,3192 Grm. 2MgO, PO<sub>5</sub> gleich 2,460 p. C. MgO.

0,8150 Grm. der ursprünglichen Substanz gaben Wasser  
0,0175 Grm. gleich 2,145 p. C.

0,471 Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes  
gaben Wasser 0,0096 Grm. gleich 0,555 p. C.

2,145

0,555

1,590 p. C. HO für das durch Salzsäure zerlegbare  
Silicat.

Zusammen wurden in der salzsauren Auflösung 26,085  
für 25,74 p. C. gefunden.

III. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand betrug von  
10,8695 Grm. gleich 2,9636 Grm. gleich 27,266 p. C.

0,9364 Grm. desselben lieferten 0,1961 Grm.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Darin das Eisenoxyd titirt ergab 0,0324 Grm. gleich  
0,943 p. C.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Bleibt also Thonerde 0,1637 Grm. gleich  
4,766 p. C.

0,9364 Grm. gaben Chloralkalien 0,1854 Grm. An  
metallischem Platin wurde erhalten 0,0653 Grm., entspre-  
chend 0,0416 Grm.  $\text{KCl}$  gleich 0,02628 Grm.  $\text{K}_2\text{O}$  gleich  
0,765 p. C.  $\text{K}_2\text{O}$ .

0,1854 Grm.  $\text{NaCl} + \text{KCl}$

0,0416 „  $\text{KCl}$

0,1438 Grm.  $\text{NaCl}$  gleich 2,219 p. C.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

0,471 Grm. lieferten Wasser gleich 0,0096 Grm. gleich  
0,555 p. C.

Der ganze Rückstand gleich 27,266 p. C., davon ab  
 $\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO} = 9,248$  „  
Bleibt 18,018 p. C.  $\text{SiO}_2$ .

#### Zusammenstellung.

Durch Essigsäure zersetzbarer Antheil	=	46,123
„ Salzsäure	„	= 26,085
Rückstand	=	27,266
		<u>99,474</u>



Essigs. Auflösung.		Salzs. Auflösung.		Rückstand.	
CaO, CO <sub>2</sub>	43,691	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,021	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,943
MgO, CO <sub>2</sub>	1,414	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,671	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,766
FeO, CO <sub>2</sub>	0,874	FeO	1,864	KaO	0,765
MnO, CO <sub>2</sub>	0,144	MgO	2,460	NaO	2,219
	<u>46,123</u>	CaO	0,663	SiO <sub>2</sub>	18,018
		PO <sub>5</sub>	1,670	HO	0,555
		SiO <sub>2</sub>	6,146		<u>27,266</u>
		HO	1,590		
		Spuren v. Mangan			
			<u>26,085</u>		

1. Die essigsäure Auflösung auf 100 berechnet giebt.

CaO, CO <sub>2</sub>	94,713
MgO, CO <sub>2</sub>	3,070
FeO, CO <sub>2</sub>	1,904
MnO, CO <sub>2</sub>	0,313
	<u>100,000</u>

2. Die salzsäure Auflösung auf 100 berechnet:

		O.			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,226	12,67	} 13,87	3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,570	1,20			
FeO	7,218	1,60	} 6,09	1	
MgO	9,425	3,77			
CaO	2,540	0,72			
PO <sub>5</sub>	6,391	3,58			
SiO <sub>2</sub>	23,548	12,24			2
HO	6,082	5,40			1
	<u>100,009</u>				

3. Der unlösliche Rückstand auf 100 berechnet:

		O.			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,458	1,037	} 9,218	4,7	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,479	8,181			
KaO	2,805	0,476	} 1,967	1	
NaO	8,138	1,491			
SiO <sub>2</sub>	66,085	34,311			17,5
HO	2,035	1,808			
	<u>100,000</u>				

4. Das durch Salzsäure zerlegbare Silicat mit dem Rückstände zusammen berechnet:

		O.	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,964	22,424	6,727
FeO	1,864	3,493	1,164
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,437	10,189	4,769
MgO	2,462	4,615	1,844
CaO	0,663	1,243	0,355
PO <sub>5</sub>	1,670	3,131	1,755
KaO	0,765	1,434	0,242
NaO	2,219	4,159	1,072
SiO <sub>2</sub>	24,164	45,291	23,515
HO	2,145	4,011	3,574
	<u>53,353</u>	<u>100,000</u>	

No. IV. Schalstein aus der Grube Molkenborn bei Ranzenbach,  
Amt Dillenburg. (Dollfus.)

Dieser Schalstein ist von röthlich-violetter Farbe und enthält Kalkspath aderig und drüsig eingesprengt.

Specifisches Gewicht 2,764.

I. 10 Grm. Substanz wurden mit Essigsäure ausgezogen und liessen 5,6695 Grm. Rückstand gleich 56,697 p. C.

In Lösung befanden sich also 10,000

5,669

---

4,331 Grm. = 43,310 p. C.

200 C. C. gaben 0,0095 Grm. Eisenoxyd, darin das Eisen titirt gab 0,344 p. C. FeO, CO<sub>2</sub>.

200 C. C. lieferten CaO, CO<sub>2</sub> gleich 1,6955 gleich 42,387 p. C.

200 C. C. lieferten 2MgO, PO<sub>5</sub> gleich 0,032 gleich 0,603 p. C. MgO, CO<sub>2</sub>.

Durch Essigsäure wurden also zerlegt:

CaO, CO<sub>2</sub> = 42,387

MgO, CO<sub>2</sub> = 0,603

FeO, CO<sub>2</sub> = 0,344

---

43,334 für 43,310 p. C.

II. Der Rückstand von der Essigsäure mit Salzsäure behandelt, darauf mit kohlensaurem Natron ausgekocht, lieferte 4,2597 Grm. gleich 42,597 p. C. Rückstand.

In Lösung waren also 5,669

4,259

---

1,410 Grm.

Durch Abdampfen der kohlen sauren Natronlösung wurden erhalten 0,3828 Grm. SiO<sub>2</sub> gleich 3,828 p. C.

200 C. C. der salzsauren Auflösung mit BaO, CO<sub>2</sub> gefällt lieferten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PO<sub>5</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gleich 0,3047 Grm. gleich 7,617 p. C.

Darin das Eisen titirt gab 0,20514 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gleich 5,128 p. C.

Die PO<sub>5</sub> in 50 C. C. gab 0,0054 Grm. 2MgO, PO<sub>5</sub> gleich 0,346 p. C. PO<sub>5</sub>.

Der ganze Niederschlag vom  $\text{BaO}, \text{CO}_2$  betrug:  
7,617 p. C., davon ab:

$$\begin{array}{r} \text{Fe}_2\text{O}_3 = 5,128 \\ \text{PO}_5 = 0,346 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{PO}_5 \end{array}} \right\} = 5,474$$

= 2,143 p. C. Thonerde.

200 C. C. gaben  $2\text{MgO}, \text{PO}_5$  0,0719 Grm. gleich 0,646 p. C. MgO.

0,929 Grm. Substanz gaben  $\text{HO} = 0,0191 = 2,075$  p. C.

0,7093 Grm. Rückstand gaben  $\text{HO} = 0,0250 = 1,501$  „

Bleibt für das durch Salzsäure zerlegbare Silicat

= 0,574 p. C.

III. Der von Salzsäure gebliebene Rückstand betrug 4,2597 Grm. gleich 42,597 p. C.

0,864 Grm. lieferten  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$  gleich 0,211.

Darin das Eisen titirt gab Eisen 0,0313 Grm., bleibt für Thonerde 0,1798 Grm.

Macht  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,543$  p. C.

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,864$  „

0,864 Grm. lieferten Chloralkalien 0,1257 Grm.

Diese gaben Platin 0,1080 gleich 0,0814 Grm.  $\text{K}_2\text{Cl}$  gleich 0,0514 Grm.  $\text{KaO}$  gleich 2,535 p. C.  $\text{KaO}$ .

0,1257  $\text{NaCl} + \text{KaCl}$

0,0814  $\text{NaCl}$

= 0,0443  $\text{NaCl} = 0,02349$  Grm.  $\text{NaO} = 1,158$  p. C.

0,7093 Grm. lieferten Wasser gleich 0,025 gleich 1,501 p. C.

Der ganze Rückstand betrug 42,597 p. C., davon ab  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{KaO}, \text{NaO}, \text{HO}$  gleich 15,601 „

Bleibt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gleich

26,996 p. C.

### Zusammenstellung.

Durch Essigsäure zersetzbarer Antheil = 43,423

„ Salzsäure „ „ = 12,666

Rückstand = 42,597

98,686

Essigs. Auflösung.	Salzs. Auflösung.	Rückstand.
CaO, CO <sub>2</sub> 42,387	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5,128	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8,864
MgO, CO <sub>2</sub> 0,603	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,144	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,543
FeO, CO <sub>2</sub> 0,344	PO <sub>5</sub> 0,346	KaO 2,535
<u>43,334</u>	MgO 0,646	NaO 1,158
	SiO <sub>2</sub> 3,828	SiO <sub>2</sub> 26,996
	HO 0,574	HO 1,501
	<u>12,666</u>	<u>42,597</u>

1. Die essigsaurer Auflösung auf 100 berechnet:

CaO, CO <sub>2</sub>	97,613
MgO, CO <sub>2</sub>	1,388
FeO, CO <sub>2</sub>	0,999
	<u>100,000</u>

2. Die salzsaure Auflösung auf 100 berechnet:

O.			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40,486	12,14	} 20,06	9,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16,928	7,92		
PO <sub>5</sub> 2,731	1,53		
MgO 5,100	2,04		1
SiO <sub>2</sub> 30,223	15,71		7,7
HO 4,532	4,02		1,9
	<u>100,000</u>		

3. Der Rückstand auf 100 berechnet:

O.			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20,809	9,74	} 10,82	6,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,622	1,08		
KaO 5,952	1,01	} 1,71	1
NaO 2,718	0,70		
SiO <sub>2</sub> 63,375	32,95		19,2
HO 3,524	3,13		1,8
	<u>100,000</u>		

4. Das durch Salzsäure zerlegbare Silicat mit dem Rückstände zusammen berechnet:

		In 100.		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11,008	19,919	9,324	} 12,945	7,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6,671	12,072	3,621		
KaO 2,535	4,587	0,778	} 1,786	1
NaO 1,158	2,095	0,541		
PO <sub>5</sub> 0,346	0,627	0,351		
MgO 0,646	1,169	0,467		
SiO <sub>2</sub> 30,824	55,776	28,958		16,2
HO 2,075	3,755	3,337		1,9
	<u>55,263</u>	<u>100,000</u>		

No. IV. Schalstein von Bergerbrücke bei Oberbrechen, Amt Limburg. (Dollfus.)

Die Farbe dieses Schalsteins war gelb. Kalkspath liess sich ziemlich deutlich erkennen. Von den bis jetzt

untersuchten war bei diesem die Zersetzung am wenigsten weit fortgeschritten; der unlösliche Rückstand betrug noch 77 p. C.

Specificsches Gewicht 2,637.

I. 10 Grm. wurden mit Essigsäure ausgezogen. Es hinterblieb 8,2945 Grm. Rückstand gleich 82,945 p. C.

In Lösung befanden sich also:

10,0000

8,2945

---

1,7055 Grm. = 17,055 p. C.

200 C. C. der Lösung gaben 0,0095 Grm. Eisenoxyd gleich 0,00929 Grm. FeO, gleich 0,376 p. C. FeO, CO<sub>2</sub>.

200 C. C. Lösung gaben 0,6492 Grm. CaO, CO<sub>2</sub> gleich 16,23 p. C. CaO, CO<sub>2</sub>.

200 C. C. Lösung gaben 0,0082 Grm. 2MgO, PO<sub>5</sub> gleich 0,152 p. C. MgO, CO<sub>2</sub>.

Durch Essigsäure waren also zerlegt:

FeO, CO<sub>2</sub> = 0,376

CaO, CO<sub>2</sub> = 16,230

MgO, CO<sub>2</sub> = 0,152

---

16,758 für 17,55 p. C.

II. Der Rückstand von der Essigsäure mit Salzsäure und darauf mit kohlen saurem Natron behandelt, lieferte Rückstand 7,6804 Grm. gleich 76,804 p. C.

Die Lösung enthielt also 82,945 — 76,804 = 6,141 p. C.

200 C. C. der Lösung zur Trockne verdunstet lieferten 0,0086 Grm. Kieselsäure gleich 0,215 p. C.

Durch Verdampfen der kohlen sauren Natronlösung wurde 0,178 Grm. Kieselsäure erhalten gleich 1,78 p. C.

1,78 p. C. + 0,215 p. C. macht 1,995 p. C. Kieselsäure.

200 C. C. gaben mit BaO, CO<sub>2</sub> gefällt 0,0965 Grm. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und PO<sub>5</sub>.

Der Niederschlag hinterliess beim Behandeln mit Salzsäure 0,0010 Grm. SiO<sub>2</sub> gleich 0,025 p. C. Diese SiO<sub>2</sub> zu der obigen addirt giebt 2,020 p. C. SiO<sub>2</sub>.

100 C. C. der Lösung lieferten 0,0113 Grm. 2MgO, PO<sub>5</sub> gleich 0,00724 Grm. PO<sub>5</sub>. Macht auf 4 Grm. Substanz 0,01448 Grm. PO<sub>5</sub> gleich 0,362 p. C. PO<sub>5</sub>.

Das Eisen wurde maassanalytisch bestimmt; es ergab sich 0,04312 Grm.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gleich 1,078 p. C.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Der ganze Niederschlag vom  $\text{BaO}$ ,  $\text{CO}_2$  = 0,0965

Davon ab  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PO}_5$  und  $\text{SiO}_2$  gleich 0,0585

Bleibt für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 0,0380 = 0,947 p. C.

200 C. C. Lösung gaben 0,0081 Mangan gleich 0,202 p. C.  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

200 C. C. Lösung gaben 0,0452 Grm.  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  gleich 0,632 p. C.  $\text{CaO}$ .

200 C. C. Lösung gaben 0,0166 Grm.  $2\text{MgO}$ ,  $\text{PO}_5$  gleich 0,149 p. C.  $\text{MgO}$ .

100 C. C. Lösung gaben 0,0075 Grm.  $\text{NaCl} + \text{KaCl} = \text{KaO} + \text{NaO}$  gleich 0,215 p. C.

0,7615 Grm. Substanz gaben 0,0208 Grm. Wasser = 2,731 p. C.

0,7008 Grm. des unlöslichen Rückstandes gaben 0,0207 Grm. Wasser gleich 2,268 p. C.

Bleibt also Wasser für das durch Salzsäure zerlegbare Silicat 0,463 p. C.

Im Ganzen wurde also in der salzsauren Auflösung 6,068 p. C. statt 6,141 p. C. gefunden.

III. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand betrug 7,6804 Grm. gleich 76,804 p. C.

0,7008 Grm. lieferten 0,1458 Grm.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Das Eisen wurde titirt; es ergab sich 0,01448 Grm.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,587$  p. C.

Bleibt also Thonerde 0,1459 — 0,01448 gleich 0,13142 gleich 14,403 p. C.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

0,7008 Grm. gaben 0,1285 Grm.  $\text{NaCl} + \text{KaCl}$ . Daraus wurde Platin erhalten 0,0754 Grm. gleich 0,05682 Grm.  $\text{KaCl}$  gleich 0,03599 Grm.  $\text{KaO}$  gleich 3,934 p. C.

0,12850  $\text{NaCl} + \text{KaCl}$ .

0,05682

bleibt 0,07168 Grm.  $\text{NaCl}$  gleich 4,164 p. C.  $\text{NaO}$ .

0,7008 Grm. gaben 0,0207 Grm. Wasser = 2,268 p. C.

Der ganze Rückstand betrug 76,804 p. C. Davon ab  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KaO}$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{HO}$ , gleich 26,356 „

Bleibt für  $\text{SiO}_2$  gleich 50,448

*Zusammenstellung.*

Durch Essigsäure zersetzbarer Antheil	=	16,758
„ Salzsäure	„	= 6,068
	Rückstand	= 76,804
		<u>99,630</u>

Essigs. Auflösung.	Salzs. Auflösung.	Rückstand.
CaO, CO <sub>2</sub> 16,230	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,078	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 14,403
MgO, CO <sub>2</sub> 0,152	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,947	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,587
FeO, CO <sub>2</sub> 0,376	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,202	KaO 3,934
<u>16,758</u>	CaO 0,632	NaO 4,184
	MgO 0,149	SiO <sub>2</sub> 50,448
	KaO 0,215	HO 2,268
	NaO	<u>76,804</u>
	PO <sub>5</sub> 0,362	
	SiO <sub>2</sub> 2,020	
	HO 0,463	
	<u>6,068</u>	

1. Die essigsaure Auflösung auf 100 berechnet giebt:

CaO, CO <sub>2</sub>	98,849
MgO, CO <sub>2</sub>	0,906
FeO, CO <sub>2</sub>	2,245
	<u>100,000</u>

2. Die salzsaure Auflösung auf 100 berechnet:

		O.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,765	5,329
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,606	7,305
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,329	0,928
CaO	10,415	2,975
MgO	2,455	0,987
KaO } NaO }	3,545	0,601
PO <sub>5</sub>	5,965	3,343
SiO <sub>2</sub>	33,291	17,284
HO	6,631	5,892
	<u>100,000</u>	

3. Der unlösliche Rückstand auf 100 berechnet:

		O.	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,752	8,776	} 9,395 4,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,065	0,619	
KaO	5,122	0,870	} 2,270 1
NaO	5,421	1,400	
SiO <sub>2</sub>	65,688	33,105	14,5
HO	2,952	2,624	1
	<u>100,000</u>		

4. Das durch Salzsäure zerlegbare Silicat mit dem Rückstände zusammen berechnet:

		In 100.		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,665	3,217	0,963	9,633
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,350	18,522	8,670	
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,202	0,244	0,068	
CaO	0,632	0,763	0,212	
MgO	0,149	0,179	0,071	2,429
KaO	4,149	5,006	0,850	
NaO	4,164	5,024	1,296	
SiO <sub>2</sub>	52,468	63,313	32,872	
PO <sub>5</sub>	0,362	0,438	0,245	
HO	2,731	3,294	2,928	
	<hr/> 82,872	<hr/> 100,000		

No. VI. Schalsteinconglomerat von Niedershausen bei Weilburg, von hellgrüner Farbe. Der Kalkspath war mit der Grundmasse so verschmolzen, dass eine Trennung durch Essigsäure nicht gelang. (Neubauer.)

Specifisches Gewicht 2,852.

I. 10 Grm. Substanz wurden mit Salzsäure ausgezogen. Der Rückstand wog nach dem Auskochen mit kohlen-saurem Natron 3,9885 Grm. = 39,885 p. C.

Die Lösung enthielt also 10,0000

3,9885

6,0115 = 60,115 p. C.

In 100 C. C. wurde alles Eisen in Oxyd übergeführt und darauf mit kohlen-saurem Baryt gefällt.

Der Niederschlag von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und PO<sub>5</sub> betrug 0,3812 Grm. = 19,060 p. C.

Mit Salzsäure behandelt blieben 0,082 Grm. SiO<sub>2</sub>, entsprechend 0,410 p. C.

Durch Verdampfen der kohlen-sauren Natronlösung wurden von 10 Grm. Substanz 0,6488 Grm. SiO<sub>2</sub>, entsprechend 6,488 p. C. gefunden. Dazu die obigen 0,410 p. C. addirt, giebt 6,898 p. C. SiO<sub>2</sub>.

Das Eisen wurde in dem Niederschlag durch Titirung bestimmt. Es ergab sich 0,2507 Grm. Eisenoxyd = 12,535 p. C. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In 1,2045 Grm. ursprünglicher Substanz wurde das vorhandene Eisenoxydul durch Titirung bestimmt. Es ergab sich 0,0676 Grm. Oxydul = 5,612 p. C. FeO.

5,612 d. C. Oxydul entsprechen 6,235 p. C. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Es ergiebt sich also Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6,300 p. C.

FeO = 5,612 „



In 50 C. C. wurde die Phosphorsäure bestimmt. Es wurden gefunden 0,0112 Grm.  $2\text{MgO}, \text{PO}_5$  gleich 0,7168 p. C.  $\text{PO}_5$ .

Der ganze Niederschlag vom kohlensauren Baryt betrug  
19,060 p. C. Davon ab

$\text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 = 13,661$  „

Bleibt  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,399$  „

In dem Filtrat vom Niederschlage durch kohlensauren Baryt wurde das Mangan mit Schwefelammonium bestimmt. Es ergab sich 0,0127 Grm., entsprechend 0,635 p. C.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Der gefundene  $\text{CaO}, \text{CO}_2$  betrug 0,3060 Grm., entsprechend 8,576 p. C.  $\text{CaO}$ .

Die Magnesiabestimmung gab 0,4023 Grm.  $2\text{MgO}, \text{PO}_5$  gleich 7,241 p. C.  $\text{MgO}$ .

0,7346 Grm. ursprünglicher Substanz gaben 0,0280 Grm.  $\text{HO}$  gleich 3,8116 p. C.

0,2965 Grm. des unlöslichen Rückstandes gaben 0,006 Grm.  $\text{HO}$ , gleich 0,8070 p. C.

Bleibt für das durch Salzsäure zerlegbare Silicat:

$3,8116 - 0,8070 = 3,0046$  p. C.  $\text{HO}$ .

1,5 Grm. lieferten  $\text{NaCl} + \text{KCl}$  gleich 0,013 Grm., entsprechend 0,547 p. C. Alkalien.

0,591 Grm. Substanz lieferten im Kohlensäureapparate von Fresenius und Will 0,088 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 14,88 p. C.  $\text{CO}_2$ .

In der salzsauren Lösung wurden also gefunden 59,808 p. C. für 60,115.

H. Der unlösliche Rückstand betrug von 10 Grm. Substanz 3,9885 Grm. gleich 39,885 p. C.

1,883 Grm. lieferten 0,4434 Grm.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Spuren vom Eisenoxyd, entsprechend 9,392 p. C.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

1,883 Grm. gaben Chloralkalien 0,3175 Grm. gleich 6,725 p. C. Daraus wurde Platin gleich 0,0975 Grm. erhalten.

0,0975 Grm. Platin gleich 0,0734 Grm.  $\text{KCl}$  gleich 1,554 p. C.  $\text{KCl}$ .

6,725 Grm.  $\text{KCl} + \text{NaCl}$

1,554 Grm.  $\text{KCl}$  gleich 0,982 Grm.  $\text{K}_2\text{O}$ .

bleibt 5,171 Grm.  $\text{NaCl}$  gleich 3,566 p. C.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

0,2965 Grm. Rückstand gaben 0,006 Grm. HO gleich  
0,807 p. C.

Der ganze Rückstand betrug 39,885  
Davon ab  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ , HO 14,747  
Bleibt  $SiO_2$  = 25,138 p. C.

*Zusammenstellung.*

Durch Salzsäure zerlegbarer Antheil = 59,808  
Rückstand = 39,885  
99,693

Salzsaure Auflösung.	Rückstand.
$SiO_2$ 6,898	$Al_2O_3$ 9,392
$Fe_2O_3$ 6,300	$K_2O$ 0,982
$Al_2O_3$ 5,399	$Na_2O$ 3,566
$FeO$ 5,612	$SiO_2$ 25,138
$CaO$ 8,575	HO 0,807
$MgO$ 7,241	<u>39,885</u>
$CO_2$ 14,880	
$PO_5$ 0,716	
$Mn_2O_4$ 0,635	
HO 3,004	
$K_2O$ } 0,547	
$Na_2O$ }	
<u>59,808</u>	

1. Die salzsaure Auflösung auf 100 berechnet:

		O.
$SiO_2$	11,534	5,988
$Fe_2O_3$	10,533	3,159
$Al_2O_3$	9,027	4,225
$FeO$	9,383	2,085
$CaO$	14,339	4,096
$MgO$	12,108	4,839
$CO_2$	24,878	18,094
$PO_5$	1,197	0,661
$Mn_2O_4$	1,063	0,296
HO	5,023	4,465
$K_2O$ }	0,914	0,236
$Na_2O$ }		
	<u>100,000</u>	

2. Der Rückstand auf 100 berechnet:

		O.	
$Al_2O_3$	23,548	11,02	4,0
$K_2O$	2,462	0,42	2,72
$Na_2O$	8,941	2,30	
$SiO_2$	63,026	32,77	12
HO	2,023	1,79	
	<u>100,000</u>		

3. Ganze Zusammenstellung, wobei der Kalk und die Magnesia an Kohlensäure berechnet sind.

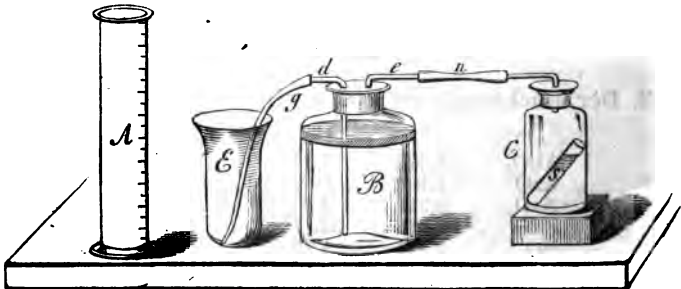
CaO, CO <sub>2</sub>	15,314
MgO, CO <sub>2</sub>	15,206
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,635
SiO <sub>2</sub>	32,036
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,300
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,791
FeO	5,612
KaO	1,529
NaO	3,566
PO <sub>5</sub>	0,716
CO <sub>2</sub>	0,177
HO	3,811
	<u>99,693</u>

## XVII.

### Untersuchung von Mergeln.

Gestützt auf das Princip, ein aus einer Verbindung ausgeschiedenes Gas durch das von ihm verdrängte Volumen Wasser zu messen und daraus (falls dies sonst angeht) die Verbindung zu berechnen, hat C. Scheibler einen Apparat zusammengestellt, der eine Mergelanalyse in sehr kurzer Zeit mit hinlänglicher Schärfe des Resultats anzustellen gestattet und daher den Landwirthen und andern Technikern, die in einem Gemenge den Betrag an kohlensauren Salzen schnell erfahren wollen, zu empfehlen ist.

Der Apparat besteht aus folgenden Theilen und wird so angewendet:



Den bei 100° getrockneten Mergel schüttet man auf den Boden des Glases *C*, welches mittelst eines Kork- oder Blei-Pfropfes luftdicht verschliessbar ist. Ueber den Mergel stellt man, an die Wand von *C* gelehnt, ein zu  $\frac{3}{4}$  seines Inhalts mit Salzsäure gefülltes Gefäss *s* (etwa ein kleines Reagensglas), welchem äusserlich nicht etwa ein Tropfen Säure anhängen darf. Die angewendete Salzsäure muss im Vergleich zu dem Gewicht des Mergels zur Zersetzung des Letztern mehr als ausreichend sein. Das mit Mergel und Salzsäure versehene Gefäss *C* wird alsdann mittelst des nicht zu kurzen vulkanisirten Kautschuckrohrs *n* mit dem Glas *B* luftdicht verbunden. Durch den Kork von *B* ragt das Glasrohr *e* eben in das Gefäss hinein, während *d* bis auf den Boden desselben reicht. In *B* befindet sich Wasser, auf welchem eine kleine Schicht Oel schwimmt, um die Absorption des Gases durch das Wasser zu verhindern. Der kleine Kautschuckschlauch *g* reicht auf den Boden des Becherglases *E*. Ist der Apparat in allen seinen einzelnen Theilen luftdicht verknüpft, so neigt man *C* so, dass die Salzsäure auf den Mergel fliesst. Die entweichende Kohlensäure verdrängt aus *B* eine entsprechende Menge Wasser nach *E* und wenn nach einiger Zeit die Temperatur vor dem Versuch wieder erreicht ist, so giesst man das Wasser aus *E*, nachdem der Kautschuckschlauch *g* gelöst ist, in den Messcylinder *A*, der in 100 Theile oder in  $200\frac{1}{2}$  Theile getheilt ist. Derselbe ist so kalibriert, dass eine bestimmte Menge reiner kohlenaurer Kalk in dem Apparat, wie angegeben, zersetzt und der Raum des dadurch verdrängten Wassers in dem Cylinder bezeichnet wurde = 100 p.C. Dieser Raum wurde alsdann mit Quecksilber gefüllt und von dem Gewicht dieses Metalls alsdann allmählich je  $\frac{1}{20}$  eingewogen, wodurch die directe Graduirung in 5, 10, 20 u. s. w. Theile bewerkstelligt wurde, während die Unterabtheilungen innerhalb 5 u. s. w. auf die gewöhnliche Art geschah. Bei Ausmessung auf circa 1,00 Grm. kohlenaurer Kalk bedarf man eines Cylinders von ungefähr 9 Unzen Inhalt. Es ist wohl kaum nöthig zu erwähnen, dass dasselbe Gewicht, welches an reinem kohlenaurer Kalk Behufs der Kalibrirung des Messcylinders

genommen wurde, auch später bei jeder Analyse von Mergel dienen muss, und man macht sich daher am bequemsten ein solches Gewicht aus einem Stück Messing vorrätzig. Für den Fall, dass etwa an kohlen sauren Salzen sehr arme Mergel zu untersuchen sind, ist es zweckmässig, ein oder zwei Gewichte von genau dem Doppelten oder Dreifachen des ersten zu besitzen und damit das Zwei- oder Dreifache an Mergel abzuwägen. Es versteht sich von selbst, dass die bei einem solchen Versuch erhaltenen Theilstriche am Messcylinder durch 2, resp. 3 zu dividiren sind. Das Gefäss s zur Salzsäure ist für alle Versuche dasselbe. W.

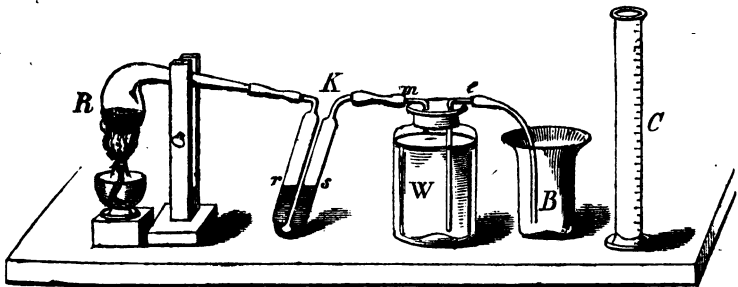
## XVIII.

### Ermittelung des Stickstoffgehalts im Guano.

Die einfachste technische Probe auf den Werth des Guanos, für welchen bekanntlich sein Stickstoffgehalt der Maasstab ist, hat bisher Wöhler (prakt. Uebungen in der chem. Anal. Göttingen 1853, p. 179) vorgeschlagen. Sie geht von der Voraussetzung aus, dass entweder aller Stickstoff im Guano in der Form von Ammoniaksalzen vorhanden sei, welche durch den Chlorkalk unter Ausscheidung des Stickstoffs zerlegt werden, oder dass andere etwa vorhandene Stickstoffverbindungen im Guano ebenfalls durch Chlorkalk so wie die Ammoniaksalze zerlegt werden. Geschieht dies, so erfährt man alsdann durch die vom Stickstoff verdrängte und in einem graduirten Cylinder aufgefangene Menge Wasser die grössere oder geringere Quantität aus verschiedenen Guanosorten entwickelten Stickstoffs, also deren relativen Werth.

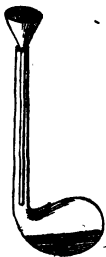
Ausgehend von diesem Princip hat Herr Scheibler zunächst untersucht, ob auch andere Stickstoffverbindungen als Ammoniaksalze, z. B. Harnsäure, Chinin u. a., durch Chlorkalk unter Ausscheidung des Stickstoffs zersetzt werden und ferner, ob der Guano auch andere stickstoff-

haltige Körper enthält ausser den Ammoniaksalzen und ob diese etwa dennoch durch Chlorkalk wie Letztere sich zerlegen. Bei diesen Versuchen erhielt er durchaus negative Resultate und er hat daher den gesammten Stickstoffgehalt des Guanos auf eine andere Weise auszuschneiden und ebenfalls durch die Verdrängung von Wasser zu messen gewusst, ohne die Operation so zu erschweren, dass sie nicht leicht von jedem Landwirth und andern Techniker in kurzer Zeit auszuführen wäre. Dabei hat er zugleich ins Auge gefasst, nicht blos den relativen Werth verschiedener Guanoarten, sondern deren absoluten Gehalt an Stickstoff zu ermitteln. Sein Apparat ist nachstehend abgebildet



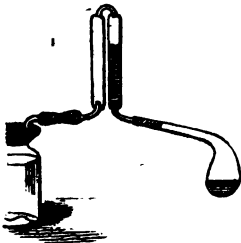
und wird folgendermaassen gehandhabt:

Die abgewogene Menge (etwa 1,2 Grm.) des Guanos, welche man aus wenigstens  $\frac{1}{4}$  —  $\frac{1}{2}$  Pfund innig durcheinandergeriebener Masse entnimmt, wird mit dem 10- bis 12-fachen ihres Gewichts zweifach-chromsauren Kalis zusammen gerieben und in die Retorte R mittelst eines langen Trichters eingetragen und dann der Trichter mit einer genügenden Menge fein gepulverten chromsauren Kalis nachgespült. Das chromsaure Kali wird zuvor eine Zeit lang geschmolzen, damit es nicht während der Operation Kohlensäure entwickle, was wegen hineingefallener organischer Substanzen beim käuflichen Salze gewöhnlich geschieht. Mit dem Hals der in eine Klemme eingespannten Retorte wird der zu  $\frac{1}{2}$  mit Kalilauge gefüllte Apparat K verbunden und



mit diesem ein mit Wasser beinahe gefülltes Gefäss *W*, welches luftdicht eingepasst zwei Glasröhren enthält, von denen die eine *m* eben durch den Kork hineinragt, während *e* bis auf den Boden geht und seinerseits mit einem Kautschuckrohr in Verbindung steht, welches in das Becherglas *B* mündet.

Wird durch Erhitzen der Retorte die organische Substanz des Guanos mittelst des chromsauren Kalis oxydirt, so werden die entweichenden Kohlensäure- und Wasserdämpfe in *K* condensirt, während der Stickstoff in *W* tritt und hier Wasser durch *e* in *B* treibt. Die Oxydation ist beendigt, wenn keine Blasen mehr durch die Lauge hindurchtreten. Nach Entfernung der Lampe unter der Retorte steigt die Lauge aus *s* nach *r* zurück, es tritt Luft aus *W* durch *K* nach *R*, und wenn völliges Erkalten des Apparats eingetreten ist, hebt man Rohr *K* so in die Höhe,



wie es nebenstehende Zeichnung anzeigt, damit die in die Retorte eintretende Lauge alle etwa noch darin vorhandene Kohlensäure verschlucke. Erst dann löst man das Kautschuckrohr, welches bis dahin stets unter Wasser getaucht blieb, von *e* los und lässt dessen Inhalt noch in das Glas *B* fließen, worauf zum Messen

geschritten wird.

Man giesst die in *B* übergetretene Quantität Wasser in den graduirten Cylinder *C* und liest den Theilstrich ab, bei welchem die Oberfläche des Wassers steht. So viel Einheiten man angefüllt findet, so viel Procente Stickstoff enthält der untersuchte Guano. Der Cylinder ist nämlich empirisch getheilt worden nach einer reinen Substanz von bekanntem Stickstoffgehalt, welche auf dieselbe Art zersetzt wurde, wie oben am Guano beschrieben ist. Es wurde dazu so viel von dieser Substanz gewählt, dass man eine grössere Menge Stickstoff erhielt, als jemals der beste Guano bei völliger Oxydation lieferte. Das Gewicht der angewendeten Substanz, welche als normale gedient hat, muss natürlich bei jeder Guanoprobe dasselbe bleiben und

man thut am besten, sich gleich ein Messinggewicht von dem Betrag jenes Gewichts ein für alle Mal anzufertigen.

Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens sind mehre Substanzen von bekanntem Stickstoffgehalt, wie Chinin, Harnsäure u. a., nicht minder viele Sorten Guano, jede zu wiederholten Malen, geprüft worden und die Resultate entsprechen Anforderungen, wie man sie sonst kaum an derartige technische Proben zu machen pfllegt\*). W.

## XIX.

### Ueber das Papaverin.

Von

Thom. Anderson.

(*Chem. Gaz.* Januar 1855. No. 294, pag. 21.)

Die bei der Reinigung des Narcotins aus siedendem Alkohol erhaltenen Mutterlaugen jeder successiven Krystallisation waren sorgsam gesammelt und sollten schliesslich aufgearbeitet werden, um das etwa noch darin befindliche Narcotin zu gewinnen. Deshalb wurden die Flüssigkeiten zusammengegossen, der grösste Theil Alkohol davon abdestillirt und die Lösung sich selbst überlassen. Sie setzte eine beträchtliche Menge schwarz gefärbter Krystalle, mit harzartigen Materien untermischt, ab und nach der Ent-

\*) Für diejenigen Techniker, welche in der Nähe von Königsberg i. Pr. wohnen; ist es vielleicht von Interesse, zu wissen, dass die vorher beschriebenen Apparate zur technischen Prüfung des Guanos und Mergels bei dem Mechanikus C. Carogatti in Königsberg (Französische Strasse No. 20.) vorrätzig zu haben sind und zwar zu folgenden Preisen:

Guano-Prober nebst einer kleinen Waage	5 <i>Rb.</i>	ohne Waage	3 1/2 <i>Rb.</i>
Mergel-Prober „ „ „ „	3 1/2 „	„	2 „
Beide Apparate zusammen mit Waage	6 1/2 „	„	5 „

W.



fernung dieser und fortgesetztem Abdampfen noch fernerhin Krystalle. Die erhaltene Ausbeute wurde in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst, und die Lösung gab ziemlich farblose Krystalle von Narcotin und späterhin solche, die sich vom Narcotin durch ihre leichte Löslichkeit und andere Merkmale unterschieden. Sie färbten z. B. Lakmus blau, lösten sich leicht in Säuren und sättigten Letztere vollkommen. Sie enthielten aber noch Narcotin und wurden von diesem folgendermassen befreit: die zerriebenen Krystalle wurden mit einer beschränkten Menge Essigsäure digerirt, bis diese abgesättigt war und die neutrale Lösung abfiltrirt. Die Operation wiederholte man so lange vorsichtig, als Sättigung eintrat. Das Filtrat wurde dann mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Alkohol krystallisirt. Nun war die Base rein und wies sich als *Papaverin* aus.

Ihren Eigenschaften zufolge war zu vermuthen, dass sich noch eine reichliche Menge derselben in dem durch basisch-essigsäures Blei erzeugten Niederschlage finden würde, welcher aus der ersten Mutterlauge von der Krystallisation des rohen Narcotins Behufs der Gewinnung des Thebains dargestellt war (s. dies. Journ. LVII, 359). Diese Voraussetzung bestätigte sich auch und man zog das Papaverin so aus: der fein pulverisirte Niederschlag wurde mit Alkohol ausgekocht, die dunkel gefärbte Lösung setzte erkaltend einige Narcotinkrystalle ab und später beim Verdampfen eine schwarze harzige Materie. Nach Entfernung des Alkohols wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche das Harzige zurückliess und beim Verdampfen das schwerer lösliche salzsaure Papaverin absetzte, während das salzsaure Narcotin in Lösung blieb. Das einige Mal umkrystallisirte salzsaure Papaverin wurde durch Ammoniak gefällt und die Base aus siedendem Alkohol rein erhalten.

Das so erhaltene Papaverin ist so löslich in heissem Alkohol, dass eine gesättigte Lösung beim Abkühlen zu einer Masse strahliger Krystalle erstarrt. Es giebt mit Schwefelsäure die ausgezeichnete Reaction, wie Merck

angiebt (s. dies. Journ. XLVII, 128) und liefert folgende Resultate bei der Analyse:

	Berechnet.				
	1.	2.	3.	Atome.	
C	70,71	70,60	70,58	40	70,79
H	6,29	6,46	6,46	21	6,20
N	4,40	3,96	—	1	4,14
E	18,60	18,96	—	8	18,78

Der höhere Gehalt über die berechnete Menge an Stickstoff, welcher auch in Merck's Analyse bemerkbar ist, rührt von einem Rückhalt an Ammoniak her, wenn die Base durch Ammoniak gefällt war. Dies ist nicht der Fall, wenn sie durch Kali gefällt ist, wie in No. 2.

In verdünnter *Salpetersäure* löst sich Papaverin unzer setzt auf, aber mit einem Ueberschuss derselben, namentlich mit concentrirter erwärmt, wird die Flüssigkeit dunkelroth und setzt orangefarbige Krystalle ab, die in Salpetersäure leichter löslich sind als in Wasser. Sie sind das salpetersaure Salz des

*Nitropapaverins*. Die Basis selbst erhält man leicht durch Fällung des Salzes mit Ammoniak als hellgelben flockigen Niederschlag, der aus kochendem Alkohol in hell ledergelben Nadeln sich absetzt. Dieselben sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bläuen Lakmus, neutralisiren die Säuren und bilden damit eine Reihe blassgelber, in Wasser schwach löslicher Salze. Die Analyse der bei 100° getrockneten Base gab in 100 Th.:

	Berechnet.			Atome.
C	62,31	62,50	40	40
H	5,21	5,20	20	20
N	—	7,29	2	2
O	—	25,01	12	12

entsprechend der Formel  $C_{40}H_{20}NO_4NO_3$ . Mit concentrirter Kalilauge gekocht entwickeln sich Spuren einer flüchtigen Base. Die lufttrockne Basis besteht aus  $C_{40}H_{20}NO_4NO_3 + H$ .

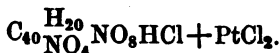
Das *salpetersaure Nitropapaverin*, auf die vorher erwähnte Weise dargestellt, bildet nach dem Umkrystallisiren aus

Alkohol feine gelbe, sehr schöne Krystalle, die in kaltem Wasser nicht, in heissem ein wenig löslich sind; hält das Wasser aber Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, so sind sie darin so gut als in Alkohol oder Aether löslich. Mässig erhitzt schmelzen sie, verbrennen dann und hinterlassen leicht verbrennliche Kohle. Das Salz ist wasserfrei und besteht aus  $(C_{40}H_{20}NO_8 + H)N$ . Kali und Ammoniak scheiden daraus schon bei gewöhnlicher Temperatur die Base ab. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Verbindung sich bildet, giebt ein gutes Mittel an die Hand, um in Lösungen Papaverin zu erkennen.

*Salzsaures Nitropapaverin* krystallisirt in blassgelben Nadeln, ist nur sparsam in Wasser, leicht in überschüssiger Salzsäure und in Weingeist löslich.

*Schwefelsaures Nitropapaverin* krystallisirt in kleinen Prismen und ist wenig in Wasser löslich.

*Nitropapaverin-Platinchlorid* fällt als blassgelber Niederschlag zu Boden, wenn Platinchlorid zu salzsaurem Nitropapaverin gesetzt wird. Es besteht aus



*Brom und Papaverin.* Setzt man tropfenweise Bromwasser zu einer Lösung von salzsaurem Papaverin, so entsteht mit der Zeit ein bleibender Niederschlag, welcher bromwasserstoffsäures Brompapaverin ist. Man erhält daraus leicht das

*Brompapaverin* durch Digestion mit Ammoniak und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen weissen Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Es bildet mit Säuren meist schwer lösliche Salze und besteht aus  $C_{40}H_{20}NO_8.Br$ , in 100 Th.:

		Berechnet.
C	57,23	57,41
H	5,02	4,78
N		3,34
O		15,34
Br	19,45	19,13

*Bromwasserstoffsäures Brompapaverin*, auf die oben angeführte Art erhalten, setzt sich aus concentrirten Lösungen mehr oder weniger gelb und in harzartigen Klumpen ab, aus verdünnten Lösungen als weisses Pulver. Aus heissem Weingeist scheidet es sich weiss und krystallinisch aus, unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol. Bei mässigem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich. Es ist wasserfrei und besteht aus  $C_{40}H_{20}NO_8HBr$ .

Das *salzsaure Brompapaverin* ist sparsam in Wasser löslich.

*Chlor und Papaverin*. Leitet man Chlor durch eine Lösung von Chlorwasserstoff-Papaverin, so setzt sich aus der braun gewordenen Flüssigkeit nach einiger Zeit ein schmutzig grauer Niederschlag ab, der nahezu unlöslich in Wasser, aber löslich in kochendem Alkohol ist. Die heisse Lösung giebt erkaltet eine harzige Masse, aus welcher Ammoniak Salzsäure auszieht, indem eine gechlorte Base zurückbleibt. Dieselbe ist löslich in Säuren, daraus durch Ammoniak fällbar, löslich in Alkohol, aber nicht krystallisirbar. Dasselbe Resultat erhält man durch Behandlung des salzsauren Papaverins mit Salzsäure und chlorsaurem Kali.

*Jod und Papaverin*. Aus einer alkoholischen Lösung von Papaverin und Jod setzen sich allmählich einige kleine Krystalle ab und nachher eine andere Substanz.

Die Krystalle sind *Dreifach-Jodpapaverin*. Sie werden durch Lösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren gereinigt, sind rectanguläre Prismen, die im reflectirten Licht purpurn und im durchfallenden Licht dunkelroth aussehen, unlöslich in Wasser. Durch verdünnte Säuren werden sie nicht, durch Kali und Ammoniak sogleich zersetzt, indem Papaverin zurückbleibt. Die Verbindung besteht aus



*Fünffach-Jodpapaverin* erhält man aus der Mutterlauge der vorigen Verbindung, rein durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Es bildet dünne Nadeln, orangefarbig im durchfallenden, bronzefarbig im auffallenden Licht. Bei 100° ist die Verbindung beständig, darüber verliert sie Jod; sie

löst sich nicht in Säuren und wird durch Ammoniak zersetzt. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{40}H_{21}NO_8J_5$ .

Ob der kleine Ueberschuss an Wasserstoff, den die Analysen über die Berechnung ausgeben, zu der Aufstellung anderer Formeln, etwa



berechtigt, bleibt vorläufig dahingestellt.

*Papaverin und Natronkalk.* Wenn Papaverin mit seinem 4-fachen Gewicht Natronkalk (bestehend aus gleichen Gewichten Natron und Kalk) im Oelbade erhitzt wird, so gehen zwischen 250 — 300° stechende Dämpfe über, die mit Salzsäure in Berührung weissen Rauch geben und ein leicht lösliches Salz, welches mit Platinchlorid ein durch Alkohol-Aether in glänzenden Platten ausscheidbare Doppelverbindung eingeht. Der Platingehalt darin betrug 36,21 p. C., eine Zahl, welche zwischen dem Platingehalt des Aethylamin-Platinchlorids (37,31 p. C.) und dem des Propylamin-Platinchlorids (35,34) liegt. Ob beide Basen aus dem Papaverin sich gebildet hatten, konnte nicht weiter ermittelt werden, da nicht hinreichendes Material zu Gebote stand.

## XX.

### Ueber Nitranilin und Paranitranilin.

Um den von ihm aus den brenzweinsäuren Anilinverbindungen erhaltenen Körper (s. dies. Journ. LXIII, p. 86), welcher mit dem Nitranilin gleiche Zusammensetzung hat, genauer mit dem bisher als Nitranilin bezeichneten, aus Dinitrobenzol dargestellten (s. dies. Journ. XXXVIII, p. 188) vergleichen zu können, hat A. E. Arppe (Ann. der Chem. u. Pharm. XCIII, p. 357) das Nitranilin nach der Methode von Hofmann und Muspratt dargestellt (aus einer mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung von Dinitrobenzol und Schwefelwasserstoff). Er erhielt schöne gelbe, glänzende nadelförmige Krystalle, die aus  $C_{12}H_4N_2O_4$

bestanden, bei  $108^{\circ}$  schmolzen und ungefähr bei derselben Temperatur sublimirten; das Sublimat bestand aus rhombischen Blättchen. Die Krystalle lösten sich bei  $+18,5^{\circ}$  in 600 Th. Wasser, leichter in kochendem, so wie in Alkohol und Aether, gaben mit Salzsäure eine farblose Lösung und daraus rhombische Tafeln, die durch Wasser unter Ausscheidung des grössten Theils der Basis zersetzt werden. (Nach Muspratt und Hofmann ist das salzsaure Salz sehr leicht in Wasser löslich.) Das *schwefelsaure* Salz besteht aus glänzenden rhombischen Tafeln, in Wasser farblos löslich. Das *salpetersaure* Salz löst sich leicht in Wasser, schwer in der Säure und ist krystallinisch. Das *weinsaure* Salz bildet gelbe rechtwinklige Tafeln, aus deren gelber Lösung Kali die Basis als einen gelben krystallinischen Niederschlag fällt, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich. Gallusgerbsäure fällt, wenn etwas Kali zugesetzt wird, aus der Lösung des salzsauren Salzes einen flockigen Niederschlag, der durch überschüssiges Kali zersetzt wird.

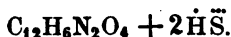
Da das von H. und M. so genannte Nitranilin nicht unmittelbar von einer Anilverbindung abstammt, so schlägt der Verf. vor, dasselbe *Paranitranilin* zu nennen und dem von ihm aus dem Pyrotartonitranil gewonnenen Körper den Namen *Nitranilin* zu ertheilen. Zu den schon früher mitgetheilten Eigenschaften dieses Letztern ist noch Nachstehendes hinzuzufügen:

Das Nitranilin krystallisirt aus wässriger Lösung in langen Nadeln bei langsamer, in kleinen Tafeln bei schneller Abkühlung, aus Aether in Tafeln und Nadeln, aus kohlen-saurem Natron in Tafeln. Sehr schön sublimirt es zwischen zwei Uhrgläsern und zwar ungefähr bei seinem Schmelzpunkt  $141^{\circ}$ . Es löst sich in 45 Th. kochendem und 1250 Th. Wasser von  $18,5^{\circ}$ , leicht in Alkohol und Aether. Die Elementaranalyse lieferte die Zusammensetzung  $C_{12}H_6N_2O_4$ , in 100 Th.

			Berechnet.
C	52,03	52,04	52,17
H	4,44	4,37	4,35

*Salzsaures Nitranilin* scheidet sich in farblosen grossen Krystallen aus, die beim Erwärmen gelb werden und durch Wasser sich zersetzen. Durch Alkalien wird die Basis krystallinisch ausgefällt, aber durch einen Ueberschuss beim Erwärmen wieder gelöst. Es besteht aus  $C_{12}H_6N_2O_4.HCl$ . Mit *Platinchlorid* vereinigt es sich zu zwei Doppelsalzen; von denen das eine aus  $C_{12}H_6N_2O_4.HCl + PtCl_2$  besteht, aus concentrirten alkoholischen Lösungen in feinen Nadeln anschießt, bis  $100^\circ$  ohne Zersetzung erhitzt werden kann und, stärker erhitzt, schwach verpufft. In Wasser zersetzt sich dasselbe und man erhält es nur schwierig rein, indem der durch Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Nitranilin und Platinchlorid entstandene gelbe Niederschlag erst mit einer alkoholischen Lösung von Nitranilin und dann mit Aether gewaschen wird. Das andere Doppelsalz erhält man, wenn das eben genannte mit einer Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen wird; es ist gelb, schwerlöslich und besteht aus  $C_{12}H_6N_2O_4.HCl + 2PtCl_2$ . Durch Alkalien wird es zersetzt, indem ein Theil mit rother Farbe sich löst, ein anderer als ziegelrothes Pulver zurückbleibt.

*Schwefelsaures Nitranilin* schießt aus der Lösung des Nitranilins in verdünnter Schwefelsäure in grossen glänzenden Blättern an, die sauer schmecken und von Wasser zersetzt werden. Das saure Salz besteht aus



*Salpetersaures Nitranilin* krystallisirt in glänzenden langen Nadeln und wird durch Wasser zersetzt.

*Oxalsaures Nitranilin* bildet feine Nadeln und Blätter, die saures Salz, und in Wasser schwer löslich mit gelber Farbe sind.

*Weinsaures Nitranilin* stellt gelbe Nadeln dar, die Lösung wird durch Kali nicht gefällt, sondern roth gefärbt.

Gallusgerbsäure verhält sich zum Nitranilin wie zum Paranitranilin.

Die beiden Basen unterscheiden sich also theils durch den Schmelzpunkt, theils durch ihre Krystallgestalt und Lösungsverhältnisse, theils durch die verschiedenen Eigen-

schaften ihrer schwefelsauren, salpetersauren und weinsauren Salze. Ausserdem giebt es folgende Unterscheidungsmerkmale: das Paranitranilin schmeckt brennend süß, während das Nitranilin fast geschmacklos ist; das Erstere hat eine intensiver gelbe Farbe als das Letztere; die Krystalle des Paranitranilins sind glänzende, biegsame, elastische, schwer pulverisirbare Nadeln, die des Nitranilins spröde und leicht zerreiblich.

---

## XXI.

### Ueber die Anilidverbindungen der Weinsäure.

Von

A. E. Arppe.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 352.)

In einer frühern Abhandlung (s. d. Journ. LXIII, 86) hat der Verf. gezeigt, dass aus dem Pyrotartanonitril durch fixe Alkalien ein Körper von der Zusammensetzung des Nitranilins ausgeschieden wird. Um die weitläufige Bereitung der Brenzweinsäure zu umgehen, untersuchte derselbe einige andere Anilverbindungen, konnte aber mittelst derselben nicht zu der Darstellung des Nitranilins gelangen. Seine Versuche umfassten die Anilinverbindungen der Weinsäure und Traubensäure und lieferten nachstehendes Ergebniss:

Das krystallisirte weinsaure Anilin, welches bekanntlich aus 1 At. Anilin und 2 At. Weinsäure (Letztere als einbasisch,  $C_4H_2O_5$ , betrachtet) besteht, bräunt sich bei 130 bis 140° und zersetzt sich unter Entwicklung von Anilin und Wasserdämpfen, bei 150° schmilzt die Masse und enthält kaum noch Spuren Anilins, während im Rückstand ein dunkler Körper bleibt, der ein Gemenge von Tartanil und Tartanilid enthält.



Das *Tartanil* lässt sich durch kochendes Wasser ausziehen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle reinigen. Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich als glanzloses, weisses, körniges Pulver oder in perlmutterglänzenden Blättchen ab, je nachdem schnell oder langsam erkaltet wurde und je nachdem die Lösung weniger reine oder ganz reine Substanz enthielt. Bei 200°, wobei der Tartanil noch nicht zersetzt wird, geht das körnige Pulver in die Krystalle über und das entstandene Sublimat ist eine feine wollige Krystallmasse. Bei 230° tritt Schmelzung und Zersetzung ein. Das Tartanil ist geschmacklos, röthet Lakmuspapier, löst sich schwierig in Aether, aber leicht in Alkohol und Wasser. Die Analyse lieferte für dasselbe die Zusammensetzung  $C_{20}H_9NO_8 = (C_{12}H_7N + H)C_8H_4O_{10} + H - 4H$ , welche in 100 Th. ausmacht:

	Berechnet.	Gefunden.
C	57,97	57,71
H	4,35	4,38
N	6,76	
O	30,92	

Kocht man das Tartanil kurze Zeit mit Ammoniakflüssigkeit, verdunstet aus der Lösung das überschüssige Ammoniak, fällt dann mit Barytwasser und zersetzt den dabei entstehenden ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelsäure, so erhält man aus dem Filtrat gefärbte Krystallwarzen von *Tartanilsäure*, die nach dem Reinigen mittelst Thierkohle glänzende farblose Blätter bildet. Diese Säure schmilzt bei 180° und zersetzt sich dabei theilweise, sie löst sich nicht schwer in Wasser und Alkohol, aber weniger leicht in Aether. Ihr *Ammoniak*salz ist sehr leicht löslich, efflorescirend und giebt gelöst mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag, mit Kalkwasser, Chlorcalcium und Chlorbarium keine Fällung; mit Barytwasser eine reichliche, in Salmiak lösliche. Das *Barytsalz* ist in kochendem Wasser in beträchtlicher Menge löslich und schießt in glänzenden Krystallflittern an,  $BaC_{20}H_{10}NO_8$ . Das *Silbersalz*  $AgC_{20}H_{10}NO_8$  ist etwas löslich. Die Säure selbst besteht aus  $HC_{20}H_{10}NO_8$ .

Das *Tartanilid* erhält man aus dem braunen Rückstand, aus welchem durch Wasser das Tartanil ausgezogen war, durch Auflösen mit starkem Weingeist. Es wird auf die gewöhnliche Art farblos gemacht und scheidet sich in feinen, farblosen Nadeln aus der gesättigten Lösung aus. Es ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer löslich und selbst in kochendem Alkohol nicht sehr bedeutend löslich. Es lässt sich ohne anscheinende Zersetzung bis 250° erhitzen, schmilzt dann und zersetzt sich, sublimirt aber etwas unter dem Schmelzpunkt in Gestalt glänzender Blätter; bei stärkerem Erhitzen bildet sich ein glanzloses krystallinisches oder mehliges Sublimat. In alkoholischen Lösungen gekocht verändert sich das Tartanilid nicht, in heisser Salzsäure löst es sich schwer, in Schwefelsäure leicht, in Salpetersäure unter theilweiser Zersetzung.

Es besteht aus  $C_{32}H_{16}N_2O_8 = (2 \cdot C_{12}H_7N)C_8H_4O_{10}H_2 - 4H$ , in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	64,000	63,61
H	5,334	5,40
N	9,334	
O	21,332	

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf Tartanil und Tartanilid heftig ein, indem sich Pikrinsäure bildet, wenn man die entstehende Erhitzung nicht mässigt. Legt man aber das Gefäss mit der Salpetersäure in Schnee und trägt die Anilidverbindung nur in kleinen Mengen ein, so erhält man eine Lösung, aus welcher Wasser einen gelblichen krystallinischen Körper niederschlägt, der in Wasser nicht, in Alkohol sehr schwer löslich ist. Durch kohlen-saures Natron lässt sich aus derselben ein Theil ausziehen, der grössere Theil scheint aber Pikrinsäure zu sein.

Die Anilidverbindungen der Traubensäure scheinen mit denen der Weinsäure identisch zu sein, wenigstens weichen sie in ihren äussern Verhältnissen von Letzteren nicht ab.

## XXII.

## N o t i z e n.

1) *Darstellung des Aethylamins.*

Als A. Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, pag. 122) schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak (die mit dem Taurin isomere Verbindung) mit Kalk trocken erhitzte, entwickelte sich ein ammoniakalisch riechendes, brennbares Gas. Dies war Aethylamin, wie sich der Verf. später direct durch Zersetzung des rein dargestellten zweifach-schwefligsauren Aldehyd-Ammoniaks auf dieselbe Art überzeigte. Die Zersetzung geht so vor sich:  $C_4H_4O_2 + NH_3 + 2\ddot{S} = C_4H_7N + 2\ddot{S}$ .

- Dies ist nun die leichteste Methode und zugleich die lohnendste für die Darstellung des Aethylamins. Man bedarf nicht reines Aldehyd-Ammoniak, sondern nimmt das rohe aldehydhaltige Produkt von der Destillation des Alkohols mit Braunstein und Schwefelsäure, versetzt es mit der gehörigen Menge sauren schwefligsauren Ammoniaks, verdunstet zur Trockne und unterwirft die trockne Masse mit Kalkerde der Destillation. Es muss nur sogleich destillirt und möglichst schnell und stark erhitzt werden, damit nicht Aldehyd und Ammoniak übergehen. Das entweichende Aethylamin fängt man in Salzsäure auf, verdunstet die salzsaure Lösung zur Trockne und zieht das salzsaure Aethylamin von dem beigemengten Salmiak durch Aether-Alkohol aus.

Wie vollständig bei diesem Verfahren das Aldehyd in Aethylamin übergeführt wird, hat der Verf. durch einen quantitativen Versuch ermittelt. 5 Grm. reines zweifach-schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak wurden auf die angegebene Art zersetzt und lieferten 3 Grm. salzsaures Aethylamin; sie hätten liefern sollen 3,3 Grm.

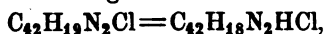
Der Verf. verfolgt jetzt die analogen Zersetzungen anderer Aldehyde in ihrer Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak.

## 2) Neue Bildung des *Amarins* und *Lophins*.

Nach derselben Methode, welche Gössmann zur Darstellung des Aethylamins anwendete (s. den vorstehenden Artikel), hat derselbe auch den Aldehyd der Benzoësäure, das Bittermandelöl, an saures schwefligsaures Ammoniak gebunden, das Produkt mit Kalkwasser behandelt und daraus, wie er erwartet, eine Base erhalten. (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 329.) Die Base war *Amarin*, dieselbe, welche bekanntlich Laurent zuerst durch Behandlung des mit ihr isomeren Hydrobenzamid  $C_{42}H_{18}N_2$  mit Alkalien darstellte.

Die Verbindung des Bittermandelöls mit zweifachschwefligsaurem Ammoniak, welche Bertagnini aus wässrigen Lösungen nicht krystallisirt zu erhalten im Stande war, gewann der Verf. aus concentrirter alkoholischer Lösung des Ammoniaksalzes, zu welcher eine hinreichende Menge Bittermandelöl gesetzt war, bei längerem Stehen. Die völlig getrocknete Krystallmasse dieser Verbindung wurde, mit ihrem 3—4-fachen Volum frisch bereiteten trocknen Kalihydrats vermischt, in eine geräumige Retorte gebracht, darin mit einer dünnen Lage Kalk bedeckt und rasch bis  $180—200^{\circ}$  erhitzt. Der Retortenhals beschlug innen bald mit einer weissen Masse, die bei steigender Temperatur in ölarartigen Tropfen abfloss und in der gut gekühlten Vorlage erstarrte. Am Ende der Operation finden sich im obern Theile des Retortenhalses büschelförmige Nadeln oder strahlige Ueberzüge auf dem Glas, welche eine andere Basis sind, nämlich *Lophin*.

Das *Amarin* ist in der Vorlage durch etwas ammoniakalische Flüssigkeit und Bittermandelöl verunreinigt, wovon es leicht zu reinigen ist. Man spült es zuerst mit kaltem Alkohol ab, löst es hierauf in Alkohol und Salzsäure, fällt es wieder mit Ammoniak und macht es durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle farblos. Die salzsaure Verbindung bestand aus



und ihr Doppelsalz mit Platinchlorid aus



Das durch Alkohol gelöste und mit Thierkohle behandelte Lophin krystallisirte in blendend weissen Nadeln, die bei  $265^{\circ}$  C. schmolzen, dabei zugleich sublimirten und aus  $C_{46}H_{17}N_2$  bestanden. Die Platinchloridverbindung lieferte die Zusammensetzung  $C_{46}H_{17}N_2HCl + PtCl_2$ . Diese Eigenschaften unterscheiden sich von den bisher bekannten (s. dies. Journ. XXXV, 456) etwas, aber nicht die Zusammensetzung von der früher angenommenen  $C_{46}H_{17}N_2$  (s. dies. Journ. XL, 407).

Die Bildung des Lophins findet augenscheinlich auf Kosten des Amarins statt; wenn man daher die Temperatur bei der Destillation sehr rasch steigert und wo möglich schon vorher den obern Theil der Retörte mit einigen glühenden Kohlen belegt, so erhält man eine reichere Ausbeute an Lophin. Es ist auch bei der Darstellung der beiden Basen nicht nöthig, sich die krystallisirte Verbindung des Bittermandelöls mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak darzustellen, sondern man dampft die Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak, wenn sie mit hinreichend in Alkohol gelöstem Bittermandelöl versetzt ist, schnell im Wasserbade zur Trockne und vermischt sie mit dem Kalk. Das Kalkhydrat aber, welches hierzu angewendet wird, muss völlig trocken sein, sonst zerfällt im Beginn der Destillation die Masse grösstentheils in Ammoniak und Bittermandelöl, dabei bildet sich aber auch etwas Benzoësäure, und man findet daher nachmals im Destillat Benzin.

Die theoretische Erklärung für die Entstehung dieser Basen will der Verf. später geben und man muss sie auch erwarten, da die Bildung des Amarins nicht, wie der Verf. behauptet, ganz analog der des Aethylamins aus Aldehyd und schwefligsaurem Ammoniak sein kann. Ein Blick auf die Formel lehrt dies sogleich, denn wenn aus  $C_{14}H_6O_2 + NH_4\ddot{S}_2 + xH$  und  $xCaH$  die Basis  $C_{42}H_{18}N_2$  entstehen soll und die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Bittermandelöl (wie bei der Bildung des Aethylamins) durch Uebertragung an  $\ddot{S}_2$  vor sich gehen soll, so fragt sich, was wird aus dem überschüssigen H, wenn  $3.C_{14}H_6O_2 + 2.NH_4\ddot{S}_2$  sich

in  $C_{42}H_{18}N_2$  und  $4\ddot{S}$  umsetzen, oder was wird aus N und H, wenn  $3.(C_{14}H_6O_2 + NH_4\ddot{S}_2)$  sich in  $C_{42}H_{18}N_2$  und  $6\ddot{S}$  verwandeln? Oder wird vielleicht der Sauerstoff verbraucht zur Oxydation des H in Ammoniak, dann muss  $\ddot{S}$  unverändert bleiben.

### 3) Ueber substituirt Harnstoffe.

Dieselben Resultate, welche Zinin (s. dies. Journ. LXII, 355) in Bezug auf Ersetzbarkeit von Wasserstoff im Harnstoff erhielt, hat auch F. Moldenhauer (Ann. der Chem. u. Pharm. XCIV, 100) erhalten. Die Darstellungsweise war dieselbe, wie die von Zinin, nur wählte er gleiche Atome der zu zersetzenden Verbindungen. Auch die Eigenschaften und Zusammensetzung waren dieselben.

*Acetylharnstoff* (Zinin's Acetureid),  $C_2 \overset{H_3}{C_4} H_7 O_2 N_2 O_2$ , ist luftbeständig, schmilzt bei  $112^\circ$ , wird in Lösung weder durch Salpetersäure noch durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt.

*Butyrylharnstoff* (Zinin's Butyrureid),  $C_2 \overset{H_3}{C_8} H_{11} O_2 N_2 O_2$ , lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und scheidet sich in kleinen Schuppen, aus Weingeist dagegen in langen, stark glänzenden Blättchen des rhombischen (?) Systems ab. Schmilzt bei  $176^\circ$  zu einer gelblichen Flüssigkeit und erstarrt krystallinisch. Geruch- und geschmacklos, wird weder von Salpetersäure, noch durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt.

*Valerylharnstoff* (Zinin's Valerureid),  $C_2 \overset{H_3}{C_{10}} H_{13} O_2 N_2 O_2$ , ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet sich die Verbindung in mikroskopischen perlmutterglänzenden Krystallen, aus Weingeist in dünnen Nadeln (vierseitigen Säulen) aus. Schmilzt bei  $191^\circ$  und liefert beim Erhitzen einen Anflug breiter irisirender Blättchen. Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche Chlorvaleryl wurde aus Phosphor-

oxychlorür und valeriansaurem Natron als farblose, leichtbewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit gewonnen.

*Benzoylharnstoff* (Zinin's Benzureid) hatte ganz dieselben Eigenschaften wie Zinin's Präparat.

Auch die Zersetzung dieser sämtlichen Harnstoffsubstitute beim Erhitzen in Cyanursäure und ein Amid hat der Verf. wie Zinin beobachtet.

---

#### 4) *Der grüne Stoff der Coccoidea viridis,*

einer Alge von grössern Teichen, mittelst Alkohol aus frischer Substanz ausgezogen und bei mässiger Wärme zur Trockne gedampft, zeigt nach Fürst zu Salm-Horstmar (Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie, XCIV, p. 466 und XCV, p. 176) folgendes Verhalten:

Auf Platinblech vorsichtig erhitzt entwickelt er Dämpfe mit eigenthümlichem Geruch und verflüchtigt sich bei allmählich steigender Wärme vollständig, ehe das Platin glüht, und zwar ohne zu schmelzen und ohne Kohle zu hinterlassen.

In Alkohol und Essigäther löst er sich leicht auf, in warmem Wasser wird er erst milchig und löst sich dann auch mit gelblich-grüner Farbe, in Ammoniak mit gelber Farbe, in Kalilauge mit grünlich-gelber Farbe. Die alkoholische Lösung reagirt nicht auf Lakmus.

Das Verhalten des grünen Farbstoffes der Alge in der Wärme gleicht dem des Chlorophylls, das in den Lösungen und gegen Reagentien weicht aber davon ab, auch ist das Grün der alkoholischen Lösungen beider Stoffe verschieden von einander.

---

#### 5) *Darstellung des schwefelbasischen Quecksilberchlorids auf trockenem Wege.*

Die von H. Rose entdeckte Verbindung  $\text{HgCl} + 2\text{HgS}$  kann auch nach R. Schneider (Pogg. Ann. XCV, p. 167)

auf trockenem Wege erhalten werden, wenn man schwarzes Schwefelquecksilber oder Zinnober mit ungefähr dem achtfachen Gewicht an Quecksilberchlorid in Glasröhren einschmilzt und dann bis  $350 - 400^{\circ}$  erhitzt. Die Masse schmilzt zu einer gelblich-braunen Flüssigkeit, die erstarrt perlgrau emailartig wird. Nach Entfernung des überschüssigen Quecksilberchlorids durch kochendes Wasser bleibt ein schmutzig weisses, krystallinisches Pulver zurück, welches die Zusammensetzung  $\text{HgCl} + 2\text{HgS}$  hat. Es hat im Uebrigen die Eigenschaften der auf nassem Wege dargestellten Verbindung, setzt sich aber wegen seiner krystallinischen Beschaffenheit leichter zu Boden.

---

#### 6) *Krystallisirtes Zinnsulfuret.*

Das Einfach - Schwefelzinn lässt sich durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel bekanntlich nur schwierig rein darstellen. Es gelingt aber nach R. Schneider (Pogg. Ann. XCV, pag. 165), wenn man das auf nassem Wege dargestellte Schwefelzinn, nachdem es getrocknet ist, in wasserfreies schmelzendes Zinnchlorür so lange allmählich einträgt, als sich davon noch auflöst. Die in der Hitze dunkelbraune Auflösung wird nach dem Erstarren mit verdünnter Salzsäure vom überschüssigen Zinnchlorür befreit, und man findet dann Zinnsulfuret in grössern Krystallblättern ausgeschieden, die sich durch Schlämmen von einem amorphen schwarzbraunen Pulver (vielleicht auch Zinnsulfuret) leicht trennen lassen.

Das so dargestellte Zinnsulfuret ist dunkelbleigrau, metallisch glänzend, von 4,973 spec. Gewicht, wird von kochender Salpetersäure nur schwierig angegriffen, aber von Salzsäure in der Siedhitze leicht gelöst. Die Analyse ergab für dasselbe die Zusammensetzung  $\text{SnS}$ .

---



### 7) Verzinnung auf galvanischem Wege.

Als Lösung des Zinnsalzes wendet man nach Roseleur und Boucher (*Chem. Gaz.* Febr. 1855. No. 296, p. 76) am zweckmässigsten das Pyrophosphat an und zwar in folgender Weise:

Wenn Gusseisen verzinnt werden soll, so löst man in 443 Preuss. Quart Regenwasser  $12\frac{1}{8}$  Pfund pyrophosphorsaures Natron,  $1\frac{1}{7}$  Pfd. käufliches Zinnchlorür und  $3\frac{1}{5}$  Pfd. geschmolzenes trocknes Zinnchlorür. Die Lösung wird bei einer Temperatur von  $60-68^{\circ}$  R. erhalten und in dieselbe das Eisen zugleich mit einigen Zinkstücken eingetaucht. Ist das Bad erschöpft, so trägt man wieder  $10\frac{1}{4}$  Unze pyrophosphorsaures Natron und eben so viel Zinnsalz ein. In demselben Bad kann auch Zink verzinnt werden; dann muss man aber eine galvanische Säule anwenden, deren positiver Pol am besten aus einer Zinnplatte besteht, die sich allmählich löst und so das ausgeschiedene Zinn wieder ersetzt.

Als Bad für Verzinnen des Zinks dient besser folgende Mischung:  $1\frac{1}{7}$  Pfd. trocknes und geschmolzenes Zinnchlorür,  $5\frac{5}{7}$  Pfd. pyrophosphorsaures Natron in 524 Quart Regenwasser gelöst.

### 8) Legirung für Buchdruckerlettern.

Nach einem J. R. Johnson ertheilten Patent (*Chem. Gaz.* Mai 1855. No. 301, p. 180) wird jetzt zweckmässiger die Masse zu Buchdruckerlettern aus Metallen zusammengesetzt, die eine härtere und zugleich dauerhaftere und zähere Legirung geben. Diese besteht nämlich aus 75 Th. Zinn und 25 Th. Antimon, kann aber auch in andern Verhältnissen dieser Metalle zusammengesetzt werden. Man kann auch allenfalls Blei zu dieser Legirung zusetzen, darf dann aber 50 p. C. derselben an Blei nicht überschreiten, ohne dass Härte und Zähigkeit der Masse schnell abnimmt und trotz der Anwesenheit des Zinns der gewöhnlichen

Buchdruckerlettermasse ganz ähnlich wird. Im Fall des Bleizusatzes schmilzt man erst das Blei und Zinn zusammen und setzt dann das Antimon zu, nachdem die flüssige Masse abgeschäumt ist.

Ist das Antimon mit fremden Metallen stark verunreinigt, so ändert man das obige Verhältniss zwischen Zinn und Antimon etwas ab, indem man weniger Antimon nimmt.

### 9) *Efflorescirendes Chlorkalium.*

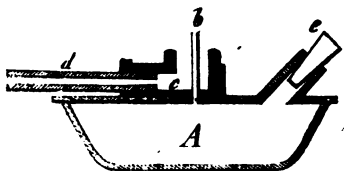
In einem Fall, wo kohlen-saures Kali mit Kieselerde geschmolzen und die Masse dann mit Salzsäure übergossen war, bemerkte R. Warington (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VIII, 30*), dass eine Efflorescenz von mehre Zoll langen seidenglänzenden Büscheln, ähnlich denen des Baumwollengrases oder den Filamenten der Distelwolle, entstand und dieselbe war reines Chlorkalium.

Unter dem Mikroskop sah man, dass diese Fäden ihrer ganzen Länge nach in gewissen regelmässigen Abständen Einschnürungen hatten und sonach wie punktirt erschienen, und diese Einschnürungen entsprechen dem Punkt eines neu entstandenen Krystalls. Der ganze Faden besteht nämlich aus einer grossen Anzahl aufeinandergesetzter Würfel, deren Durchmesser (durch den Abstand der resp. Einschnürungen gemessen)  $\frac{1}{10000}$  —  $\frac{1}{20000}$  Zoll beträgt.

(Diese an einander gereihten Krystalle sind ein analoges Beispiel für die an einander gereihten Rhomben-octaëder des aus Lösungen krystallisirten Schwefels, den ich jüngst in sehr schönen Exemplaren aus alkoholischer Lösung erhielt, in welcher Eisenchlorid mit Senföl in zugeschmolzenen Gefässen lange Zeit einer höhern Temperatur ausgesetzt war. W.)

## 10) Neuer Gas-Schmelzofen.

Unter diesem Namen beschreibt Pet. Hart (*Chem. Gaz.* Mai 1855. No. 301, p. 175) folgende Vorrichtung:



A ist ein Kupfergefäß von ungefähr 5 Zoll Durchmesser, verlöthet mit einem kupfernen Deckel, der zwei Oeffnungen hat; die eine

davon dient zum Eingiessen des Wassers und ist mit dem Pfropfen *e* verschliessbar, in die andere ist die kleine kupferne Röhre *b* eingelöthet. Letztere steht gerade in der Mitte des senkrechten Theils eines Knierohrs *c*, in dessen horizontalen Theil ein Stück Gasleitungsrohr eingepasst ist, welches aus irgend einem Behälter Leuchtgas zuführt. Soll der Apparat in Gang gesetzt werden, so füllt man *A* halb voll Wasser, schliesst *e* recht fest und erhitzt zum Sieden. Dann lässt man durch *d* Gas eintreten und zündet dieses an. Der Wasserdampf, welcher aus *b* ausströmt, zersetzt sich in der Flamme des Gases und dieses brennt mit einer blauen, ausnehmend heissen Flamme. Ist der Wasserdampfstrahl zu stark, so bläst er die Flamme aus; man kann aber seine Stärke reguliren, je nachdem man das Wasserbad schwächer oder stärker erhitzt. Vor jedem neuen Gebrauch des Apparats sollte man mit einer Borste oder dergl. das Rohr *b* reinigen, damit nicht der Dampf gehindert ist auszutreten und zu starke Spannung erlangt.

Die Resultate der Wirkung dieses Heizapparats sind nach dem Verfasser so, dass ein Platintiegel in wenigen Secunden weissglühend wird und diess ist für die gewöhnlichen analytischen Operationen mehr als ausreichend.

### 11) Die Einäscherung organischer Substanzen,

welche, namentlich wenn sie stickstoffhaltig sind, grosse Schwierigkeiten darbietet, geht nach Slater (*Chem. Gaz.* 1855. Febr. No. 295, p. 53) sehr leicht von Statten, wenn man die Substanz mit reinem trocknen und fein pulverisirten *Bariumsuperoxyd* mischt und auf die gewöhnliche Art glüht.

Die bisher übliche Einäscherung mittelst Platinchlorid veranlasst stets Zersetzung der kohlen sauren Salze und die mittelst salpetersauren Ammoniaks verursacht in der Regel, wenn nicht äusserst sorgsam operirt wird, einen Verlust durch Heraussprützen aus dem Tiegel, während die Oxydation durch Salpetersäure sehr viel Zeit kostet.

### 12) Wasserhaltige kohlen saure Kalkerde

mit 5 Atomen Wasser,  $\text{CaC} + 5\text{H}$ , bildet sich nach J. Roth (*Pogg. Ann.* XCV, 172) in scharf begränzten vielfächigen Krystallen aus, wenn man zu einem grossen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von  $\text{NaC} + \text{HC}$  eine concentrirte Lösung von je 1 At. Kalksalz und 1 At. Magnesiasalz (salpetersaure oder salzsaure Verbindung) hinzusetzt. Der Niederschlag ist anfangs voluminös und amorph, wird aber unter Kohlensäureentwicklung allmählich krystallinisch. Filtrirt man die Flüssigkeit vom Niederschlag schnell ab und fügt zu ihr wieder 1 At. Kalksalz hinzu, so entsteht wieder  $\text{CaC} + 5\text{H}$ , späterhin scheiden sich auch bei wiederholtem Verfahren Kugeln von  $\text{CaC}$  aus, die sich in Rhomboëder verwandeln. Die Temperatur der Salzlösungen bei diesem Versuch darf nicht über  $+18^{\circ}$  C. sein; ob man das Magnesiasalz mit dem Kalksalz gemischt zur Natronlösung setzt oder in Letzterer das Magnesiasalz auflöst und dann das Kalksalz zumischt, ist gleichgültig.

Entfernt man die Flüssigkeit sogleich von dem in ihr entstandenen Niederschlag, so enthält Letzterer neben koh-

leñsaurem Kalk auch Magnesia, die später wieder vom Natronsalz gelöst wird.

Es bilden sich neben viel Kalkspathkugeln nur wenige Krystalle von  $\text{CaC} + 5\text{H}$ , wenn verdünnte Lösungen oder solche, die auf 1 At. Mg-Salz mehr als 1 At. Ca-Salz enthalten, angewendet werden, oder wenn zu einem Ueberschuss der Kalk-Magnesia eine Lösung von  $\text{NaC} + \text{HC}$  gesetzt wird. Im letzten Fall entsteht die Fällung anfangs gar nicht, erst bei grösserem Zusatz des Natronsalzes.

Wird in die gesättigte Lösung des  $\text{NaC} + \text{HC}$  Kohlensäure geleitet und dann das Kalk-Magnesia-Gemisch zugesetzt, so entsteht viel Kalkspath und nur wenig  $\text{CaC} + 5\text{H}$ .

Durch  $\text{KC} + \text{HC}$  kann aus Kalk-Magnesiasalz kein  $\text{CaC} + 5\text{H}$  erhalten werden, sondern nur  $\text{CaC}$  und später das bekannte Doppelsalz von  $\text{KC}_2$  mit  $\text{MgC}$ . Auch bildet sich in einer Baryt-Magnesia-Salzlösung kein wasserhaltiger kohlenaurer Baryt.

Die Krystalle des  $\text{CaC} + 5\text{H}$  zersetzen sich bald in der Mutterlauge, in Wasser und an der Luft, selbst in Canadabalsam eingehüllt.

### 13) Analyse des Edingtonit.

Die unbefriedigende einzige Analyse dieses Minerals, welche Turner angestellt, veranlasste Forster Heddle (Philos. Magaz. März 1855. Vol. IX. No. 58, p. 179) eine neue Untersuchung vorzunehmen, da er zufällig in den Besitz dieses seltenen Minerals gelangt war.

Die Mineralien, mit denen dasselbe gleichzeitig vorkam, sind Analcim, Harmotomzwillinge, Kalkspath, Rubinglimmer, Grünerde, pseudomorph nach Kalkspath und Cluthalit.

Specifisches Gewicht (von 130 Gran bestimmt) = 2,694. Durchscheinend bis undurchsichtig. Farbe weiss, grauweiss, roth; krystallisirt und derb; der Verf. besitzt ein Exemplar von  $2\frac{1}{2}$  Unzen Gewicht.

Die quantitative Analyse ergab als Zusammensetzung in 100 Theilen:

		Sauerstoffverhältniss.
Si	36,98	21
Al	22,63	12
Ba	26,84	3
H	12,46	12
Ca	} Spur	
Na		
	<hr/>	
	98,91	

Die Formel  $3\text{BaSi} + 4\text{AlSi} + 12\text{H}$  verlangt in 100 Th.:

Si	37,274
Al	23,751
Ba	26,514
H	12,461

Es hatte also bei seiner Analyse Turner den Baryt des Minerals gänzlich übersehen. Etwas Aehnliches trifft vielleicht für den Glottalit Thomson's zu, welcher nur ein Gemenge aus Edingtonit und Harmatom zu sein scheint.

#### 14) Ueber Gummi-Mexgnit.

Dieses auch unter den Namen „Muckee“ und „Musgnit“ bekannte, neuerlich von Dr. G. G. Schumard beschriebene Gummi soll, wie Campb. Morfitt (*Chem. Gaz.* März 1855. No. 297, p. 86) berichtet, das Produkt eines Baumes sein, der in den trocknen Hochebenen von West-Texas, Neu-Mexico und den angrenzenden Indianergebieten sehr verbreitet ist. Die Leichtigkeit, mit welcher es in grosser Menge zu erhalten ist und sein wahrscheinlicher Werth lassen in ihm einen beachtenswerthen Handelsartikel erblicken und darum hat Fr. W. Alexander eine chemische Analyse desselben unternommen.

Das Gummi schmilzt halbflüssig von selbst aus und bildet erhärtet Tropfen und Klumpen von verschiedener Grösse und Gestalt. Ein Exemplar, welches Dr. Schumard

mitgebracht hatte, bestand aus kleinen unregelmässigen Stücken und abgerundeten Kugeln von Haselnussgrösse, halbdurchsichtig und gelblich-weiss bis dunkel-bernsteingelb. Auf dem Bruch war es glänzend und liess sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben. Das spec. Gewicht war = 1,5. Die Zusammensetzung ungefähr folgende in 100 Theilen:

Wasser	11,640
Fremde Stoffe	0,236
Bassorin	0,206
Arabin	84,967
Asche	3,000
	100,049

Cerasin konnte nicht gefunden werden.

Bei der Verbrennung des Gummis in Sauerstoffgas wurden folgende Resultate erhalten:

C	43,63	43,10
H	6,11	6,50
O	47,26	47,40
Asche	3,00	3,00

Diese Zahlen stimmen nahe mit den bei der Analyse des Senegal - Gummis und des arabischen durch Guerin und Mulder erhaltenen überein. Eben so gleicht es auch diesen in seinen Eigenschaften: es ist unlöslich in absolutem, theilweis löslich in wässrigem Alkohol und giebt mit Wasser einen dicken Schleim.

---

## L i t e r a t u r .

*Traité de chimie organique, par Charles Gerhardt. 11. Livraison. Paris, chez Firmin Didot frères. (Même maison à Leipzig.) 1855.*

---

## XXIII.

Ueber eine neue Verbindung des Rhodans  
mit Aetherin.

Von

Fr. L. Sonnenschein.

Die Isomerie des Metacetyls mit dem Allyl, so wie der knoblauchartige Geruch, welchen die aus der holländischen Flüssigkeit durch alkoholische Kalilösung erhaltene Verbindung  $C_4H_3Cl$  (Chlorätherid, Chlorparaacetyl, Vinylchlorür) besitzt, lassen in derselben ein dem Allyl,  $C_6H_5$ , homologes Radical vermuthen.

Dieses gab Veranlassung zu einer Reihe von Arbeiten, die von dem Stud. Emil Meyer in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, von denen ich hier Folgendes mittheile:

Zunächst wurde eine alkoholische Auflösung der holländischen Flüssigkeit ( $C_4H_4Cl_2 = C_4H_3Cl + HCl$ ) mit einem gleichen Aequivalent Rhodankalium in einem zugschmolzenen Glasrohr bei  $100^\circ$  erhitzt. Es war sehr bald eine Abscheidung von Chlorkalium zu bemerken. Nachdem die Menge desselben sich zu vermehren aufgehört hatte, wurde das Rohr nach dem Erkalten geöffnet und die von dem Chlorkalium abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat, welches durch Wasser nicht getrübt wurde, hatte einen schwachen Geruch nach Meerrettig. Aus dem in der Retorte bleibenden Rückstand schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die beim Erwärmen oben auf schwimmende Oeltropfen bildeten, in mehr heissem Wasser sich lösten, beim Erkalten sich aber wieder als feine Nadeln daraus abschieden.

Der Inhalt der Retorte wurde eingedämpft, wobei sich scharf riechende, die Schleimhaut der Nase und der Augen stark reizende, Dämpfe verflüchtigten. Nachdem durch wenig kaltes Wasser das überschüssige Chlorkalium und Rhodankalium entfernt worden war, wurde der krystalli-



nische Rückstand in heissem Wasser gelöst, aus welchem beim Erkalten sich die neue Verbindung in schönen Krystallen abschied.

Dieselbe hat einen eigenthümlichen Geruch, der zwischen dem des Meerrettigs und der *Asa foetida* steht, sie schmeckt stark stechend und verursacht ein Brennen auf der Zunge und im Schlunde. Auf der Haut bringt sie heftiges, bald vorübergehendes Jucken hervor, ohne Blasen zu ziehen. Beim Erwärmen für sich oder mit Wasser erregt sie Thränen und Niessen. Bei 90° schmilzt sie zu einem Oel, das schwerer als Wasser ist und nach dem Erkalten zu einer schön krystallinischen strahligen Masse erstarrt, die ein fettig-glänzendes Aussehen hat. Beim vorsichtigen Erhitzen im Oelbade sublimirt ein kleiner Theil, der grössere Theil verkohlt jedoch bald unter Entwicklung von Cyanwasserstoff, ammoniakalischen und andern Produkten. In Alkohol und Aether löst sich die Verbindung und scheidet sich beim Verdunsten krystallinisch wieder daraus ab; einmal wurden rhombische Tafeln beobachtet. In holländischer Flüssigkeit ist sie ebenfalls löslich, so dass, wenn Letztere bei der Darstellung im Ueberschuss vorhanden war, die durch Wasser abgeschiedenen Oeltropfen nicht krystallinisch erstarren. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Porcellanschiffchen geschmolzen und beim Verbrennen zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein 10 Zoll langes Rohr mit trockenem Bleisuperoxyd angebracht. Im Kali war nachher keine schweflichte Säure zu entdecken. Zur Schwefelbestimmung wurde die Verbindung mit rauchender Salpetersäure (in welcher sie unter Zersetzung leicht löslich ist) behandelt und nach Zusatz von chloresaurem Kali eingedampft und geschmolzen. Der Stickstoff wurde aus dem Verlust bestimmt.

0,205 Grm. Substanz, gaben 0,250  $\ddot{C}$  = 33,26 p. C. C  
und 0,054  $\dot{H}$  = 2,92 p. C. H.

0,347 gaben 1,120  $\text{Ba}\ddot{S}$  = 44,40 p. C. S.

Hieraus ergeben sich\*):

			Berechn.	Gefund.
8C	48	600,00	33,33	33,26
4H	4	50,00	2,78	2,92
2N	28,01	350,12	19,45	—
4S	64	803,00	44,44	44,40
	144	1803,12	100,00	100,00

Sie ist also:  $C_4H_4 + 2(C_2NS_2) =$  Zweifach-Rhodanätherin, oder  $(C_4H_4 + C_2NS_2) + (H + C_2NS_2)$  und die Bildung auf einfacher Zersetzung beruhend.

Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen nicht die Reaction der Rhodanverbindungen; behandelt man jedoch die Verbindung mit Kali, in welchem sie sich leicht unter Zersetzung löst (es entsteht augenblicklich ein anderer Geruch), so ergiebt die Lösung einen reichlichen, durch Eisenoxyd nachweisbaren Rhodangehalt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich kohlen-saures Kali ab. Aus Barytwasser fällt sie nach einigem Kochen kohlen-sauren Baryt unter gleichzeitiger Bildung von Rhodanbarium. Frisch gefälltes Bleioxydhydrat wird durch Kochen mit der Verbindung schwärzlich gefärbt, mit der abfiltrirten Lösung giebt Eisenchlorid nachher eine rothe Lösung. Weit schneller geht die Bildung von Schwefelblei und die von Rhodan bei Zusatz von Kali vor sich. Durch Säuren wird kein Rhodanwasserstoff abgeschieden. Mit Salpetersäure, namentlich mit rauchender, verschwindet der Geruch sehr bald, jedoch findet die Bildung von Schwefelsäure erst nach einigem Kochen statt.

Die alkoholische Lösung giebt mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung nach einiger Zeit eine weissen Niederschlag. Mit einer wässrigen und alkoholischen Ammoniakflüssigkeit verschwindet der Geruch nicht sofort, jedoch tritt sehr bald eine weisse Trübung ein, der nach einigen Tagen ein flockiger Niederschlag folgt, indess in der Lösung Rhodanammonium nachzuweisen ist.

Wenn nun die holländische Flüssigkeit als bestehend aus:  $C_4H_3Cl + HCl$  angenommen wird, so ist die neue

\*) Nach Weber's Tabellen.

Verbindung, wie schon oben angegeben worden,  $C_4H_3\ddot{C}y$  +  $H\ddot{C}y$ ; kann also gleich der holländischen Flüssigkeit betrachtet werden, in welcher das Chlor durch das zusammengesetzte Radikal Rhodan ersetzt ist. Es müsste demnach der Körper  $C_4H_3\ddot{C}y$  isolirt werden können, was mit Kali nicht leicht zu erreichen ist, weil ein Ueberschuss desselben zersetzend einzuwirken scheint. Vorläufig wurde eine alkoholische Lösung von  $C_4H_3Cl$  mit Rhodankalium behandelt und eine senfartig riechende Flüssigkeit erhalten, aus welcher jedoch bis jetzt nichts isolirt werden konnte. Ferner ist es von Interesse, die dem Senföl entsprechenden Verbindungen mit Schwefelquecksilberchlorid und Platinchlorid, ausserdem die durch Ammoniak damit hervorgebrachten Produkte darzustellen, ebenfalls die Existenz einer entsprechenden Verbindung des Senföls mit Rhodanwasserstoffsäure nachzuweisen, worüber die Arbeiten fortgesetzt werden.

---

## XXIV.

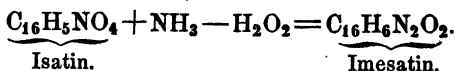
### Ueber die Einwirkung des Anilins auf Isatin, Bromisatin und Chlorisatin.

Von

A. Engelhardt.

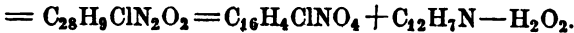
(*Bullet. de St. Petersbourg.*)

Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf eine Lösung von Isatin in wasserfreiem Weingeist erhielt Laurent, wie bekannt, Imesatin, dessen Bildung folgendermassen ausgedrückt wird:



Ich machte dieselbe Reaction mit Anilin und erhielt bei der Einwirkung von Anilin auf Isatin, Bromisatin und

Chlorisatin, dem Imesatin ähnliche Verbindungen. Diese Verbindungen, welche ich *Phenyl-Imesatin*, *Phenyl-Bromimesatin* und *Phenyl-Chlorimesatin* nenne, sind Copulationen des Isatins, Bromisatins und Chlorisatins mit Anilin, unter Abscheidung eines Atoms Wasser ( $H_2O_2$ ) und zwar:

1) *Phenyl-Imesatin*2) *Phenyl-Bromimesatin*3) *Phenyl-Chlorimesatin*1) *Phenyl-Imesatin*.  $C_{28}H_{10}N_2O_2$ .

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man 7,35 Th. Isatin in einer geringen Menge Weingeist auflöst, alsdann zu dieser Lösung 4,65 Theile Anilin hinzufügt, bis zum Kochen erwärmt und zur Abkühlung hinstellt.

Nach einiger Zeit (zuweilen nach einigen Tagen, wenn nämlich zu viel Weingeist angewandt und das Isatin, so wie das Anilin nicht in äquivalenter Menge genommen wurden) bildet sich in der erkalteten Flüssigkeit eine Menge gelber, nadelförmiger, zu Sternen gruppirter Krystalle. Die Mutterlauge, von diesen Krystallen abgossen und eingedampft, giebt eine neue Menge, jedoch weniger reiner Krystalle. Aus 7,35 Grm. Isatin und 4,65 Grm. Anilin erhielt ich im Ganzen 10,5 Grm. Phenyl-Imesatin.

Das auf diese Weise erhaltene Phenyl-Imesatin wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Das Phenyl-Imesatin krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, gelben, nadelförmigen, zu Sternen gruppirten Krystallen; unter der Lupe stellen diese Nadeln feine, durchsichtige, scharf zugespitzte Prismen dar. Sie lösen sich leicht in kochendem Weingeist, bedeutend schwerer in kaltem; die Lösung hat eine orangegelbe Farbe. In kochendem Wasser sind sie äusserst schwer löslich, die Lösung ist gelb gefärbt und setzt nach dem Erkalten Flocken ab, welche aus sehr feinen goldgelben

Nadeln bestehen. In Aether ist das Phenyl-Imesatin löslich.

Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es anfangs zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen Masse gesteht; dann zersetzt es sich; indem es viel Kohle hinterlässt und einen gelben Dampf entwickelt, der unangenehm auf die Athmungswerkzeuge wirkt.

Die weingeistige Lösung des Phenyl-Imesatin nimmt auf Zusatz von Salzsäure beim Kochen eine rothe Farbe an; beim Erkalten dieser Lösung setzt sich Isatin in Form rother, flacher Prismen ab und in der Lösung bleibt salzsaures Anilin, welches leicht an der Reaction mit Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali, so wie am Niederschlage mit Platinchlorid erkannt wird.

0,497 Grm. Phenyl-Imesatin gaben nach der Zersetzung mit Salzsäure 0,302 Grm. Isatin.

In Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen mit rother Farbe und zwar ohne Entwicklung rothbrauner Dämpfe. In starker Schwefelsäure löst es sich und bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe Farbe annimmt.

Beim Erwärmen mit starker wässriger Kalilösung nimmt es zuerst eine dunkelrothe Farbe an, nachher zersetzt es sich, indem es Anilin abscheidet und eine gelbe Lösung (von isatinsaurem Kali) bildet. Diese Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure braun und giebt beim Abdampfen und nachherigen Abkühlen Isatin.

0,4013 Grm. Phenyl-Imesatin gaben beim Verbrennen 1,119 Grm. Kohlensäure und 0,184 Grm. Wasser.

0,3163 Grm. Phenyl-Imesatin gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,290 Grm. Platin.

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>28</sub>	168	75,67	76,04
H <sub>10</sub>	10	4,51	5,09
N <sub>2</sub>	28	12,61	12,96
O <sub>2</sub>	16	7,21	
C <sub>28</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	222	100,00	

2) *Phenyl-Bromimesatin*.  $C_{28}H_9BrN_2O_2$ .

Um diese Verbindung zu bereiten, wurden 4,62 Grm. Bromisatin in kochendem Weingeist gelöst, zu dieser Lösung 1,86 Grm. Anilin gefügt, alles gekocht, etwas eingedampft und abkühlen gelassen. Es setzten sich nach dem Erkalten orangebraune Nadeln ab und aus der Mutterlauge wurde beim Abdampfen eine neue Menge derselben erhalten; diese reinigte ich durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

Das aus Weingeist krystallisirte Phenyl-Bromimesatin bildet schöne orangegelbe, seidenglänzende, flache Nadeln, welche sehr leicht in kochendem Weingeist löslich sind, dagegen sich in kaltem Weingeist weniger lösen; in kochendem Wasser sind sie beinahe ganz unlöslich, doch färbt sich hiebei das Wasser mit schwach gelber Farbe.

Die weingeistige Lösung des Phenyl-Bromimesatin, mit kochender Salzsäure behandelt, färbt sich roth und zersetzt sich in Bromisatin, welches sich beim Abkühlen der Lösung absetzt, und in Anilin, welches als salzsaures Salz in Lösung bleibt.

Beim Erwärmen mit wässriger Kalilösung färbt sich das Phenyl-Bromimesatin anfangs dunkelroth, nachher zersetzt es sich, scheidet Anilin ab, und es bildet sich eine gelbe Lösung (von bromisatinsurem Kali), welche sich beim Erwärmen mit Salzsäure röthet und Bromisatin abscheidet.

0,392 Grm. der Substanz gaben beim Verbrennen 0,811 Grm. Kohlensäure und 0,125 Grm. Wasser.

		Berechn.	Gefund.
$C_{28}$	168	55,81	56,42
$H_9$	9	2,99	3,54
Br	80	26,58	
$N_2$	28	9,30	
$O_2$	16	5,32	
$C_{28}H_9BrN_2O_2$	301	100,00	

3) *Phenyl-Chlorimesatin*.  $C_{28}H_9ClN_2O_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3,5 Grm. Chlorisatin in 90-procentigem kochenden Weingeist gelöst,

zu dieser Lösung 2,5 Grm. Anilin gefügt, alsdann erwärmt, etwas eingedampft und zur Abkühlung gestellt. Es setzten sich alsdann aus der Flüssigkeit rothbraune, scharf zugespitzte, flache Prismen ab, welche zu Bündeln gruppirte waren.

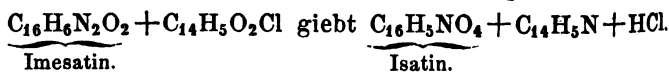
Das Phenyl-Chlorimesatin löst sich sehr leicht in kochendem Weingeist und auch ziemlich leicht in kaltem. Es krystallisirt aus stark und plötzlich abgekühltem Weingeist in orangegelben Nadeln, welche so sehr den Nadeln des Phenyl-Bromimesatin ähneln, dass man sie schwer zu unterscheiden vermag. Beim allmählichen Erkalten der weingeistigen Lösung des Phenyl-Chlorimesatin krystallisirt es in flachen zugespitzten rothbraunen Prismen. In Wasser ist es sehr schwer löslich, doch ertheilt es demselben eine gelbliche Farbe. Die weingeistige Lösung des Phenyl-Chlorimesatin zersetzt sich durch Salzsäure in Chlorisatin und Anilin. Mit einer wässrigen Kalilösung erwärmt, entbindet sich Anilin und es bildet sich eine gelbe Lösung (von chlorisatinsaurem Kali), welche sich beim Erwärmen mit Salzsäure röthet und Chlorisatin abscheidet.

0,343 Grm. der Substanz gaben beim Verbrennen 0,831 Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

		Berechn.	Gefund.
C <sub>28</sub>	168	65,50	66,07
H <sub>9</sub>	9	3,51	3,95
Cl	35,5	13,84	
N <sub>2</sub>	28	10,91	
O <sub>2</sub>	16	6,24	
<hr/>			
C <sub>28</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	256,5	100,00	

Ich versuchte ebenfalls, das Isatin mit *Nitranilin* und *Tribromanilin* zu copuliren, doch gelang mir dieses nicht; auch versuchte ich die Einwirkung des Chlorbenzoyl auf Imesatin, wobei beim Erwärmen sich Salzsäure entwickelte und der Rückstand, mit Kali behandelt, den Geruch des Benzonnitrils und das Ansehen einer braunen harzartigen Masse hatte.

Meines Erachtens ist die Reaction folgende:



Hierbei zersetzt sich das Isatin mit einem Ueberschuss des Chlorbenzoyls und bildet die harzige Masse.

Bei Erforschung der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Isatin bemerkte ich, dass bei schwacher Erwärmung das Isatin sich im Chlorbenzoyl auflöst und beim Erkalten ohne Veränderung herauskrystallisirt; beim heftigen Erwärmen aber entsteht eine Zersetzung, wobei sich eine schwarze kohlige Masse bildet; einmal sogar erhielt ich ein dunkelblaues krystallinisches Pulver, welches sich kaum in Weingeist löste.

## XXV.

### Ueber die Einwirkung des Bromanilins und Chloranilins auf Isatin.

Von

A. Engelhardt.

(Bulet. de St. Petersbourg.)

Die Analogie der chemischen Reactionen des Bromanilins und Chloranilins mit Anilin in Betracht ziehend, untersuchte ich die Einwirkung derselben auf Isatin und erhielt dabei Verbindungen, ähnlich dem *Phenyl-Bromimesatin* und *Phenyl-Chlorimesatin*, deren Beschreibung in der vorhergehenden Abhandlung: „Ueber die Einwirkung des Anilins auf Isatin, Bromisatin und Chlorisatin“ enthalten ist.

Diese Verbindungen, welche ich *Chlorophenyl-Imesatin* und *Bromophenyl-Imesatin* nenne, sind Copulationen des Chloranilins und Bromanilins mit Isatin, unter Ausscheidung eines Atoms Wasser ( $H_2O_2$ ) und zwar:

*Bromophenyl-Imesatin*





*Chlorophenyl-Imesatin*

*Bromophenyl-Imesatin* und *Chlorophenyl-Imesatin* sind isomer dem *Phenyl-Bromimesatin* und *Phenyl-Chlorimesatin*, aber in Ersteren ersetzen Brom und Chlor den Wasserstoff im Rückstande vom Anilin, während in den Letzteren Brom und Chlor den Wasserstoff im Rückstande von Isatin ersetzen.

I. *Bromophenyl-Imesatin*  $\text{C}_{23}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3,151 Grm. Isatin in einer geringen Menge kochenden gewöhnlichen Weingeistes (von 80 p. C.) gelöst, alsdann 3,685 Grm. Bromanilin, gelöst in einer geringen Menge Weingeist, zugegossen, einige Zeit gekocht und erkalten gelassen. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Masse feiner orangegelber Nadeln, welche auf ein Filter gesammelt, mit schwachem Weingeist gewaschen und zuletzt aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wurden. Ich erhielt aus 3,151 Grm. Isatin und 3,685 Grm. Bromanilin, im Ganzen 5,683 Grm. Bromophenyl-Imesatin.

Das Bromophenyl-Imesatin krystallisirt aus Weingeist in schönen, feinen, haarförmigen, biegsamen Nadeln, zu Sternen gruppirt, von orangegelber Farbe und Seidenglanz. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es, nachher zersetzt es sich und hinterlässt viel Kohle.

In Wasser ist es beinahe unlöslich, doch ertheilt es demselben eine schwach gelbe Farbe; in kochendem Weingeist ist es leicht löslich, viel weniger in kaltem. In starker Salzsäure löst es sich beim Erwärmen unter Zersetzung und giebt eine rothe Lösung, welche nach dem Erkalten kleine rothe Krystalle von Isatin abscheidet, während die abgessene Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser und auf Zusatz von Aetzkali einen weissen Niederschlag von Bromanilin giebt, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit zu öhartigen Tropfen schmilzt.

Die weingeistige Lösung des Bromophenyl-Imesatins,

mit Salzsäure gekocht, zersetzt sich in Isatin und salzsaures Bromanilin.

Beim Erwärmen mit einer wässrigen Lösung von Aetzkali färbt sich das Bromophenyl-Imesatin anfangs roth, dann löst es sich auf, indem es Bromanilin abscheidet und eine gelb gefärbte Lösung bildet (von isatinsaurem Kali), welche auf Zusatz von Salzsäure sich röthet und Isatin abscheidet.

Zur Analyse wurde das Bromophenyl-Imesatin bei 120° C. getrocknet. 0,3768 Grm. der Substanz gaben beim Verbrennen 0,780 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser, welches entspricht:

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>23</sub>	168	55,81	56,45
H <sub>9</sub>	9	2,99	3,50
Br	80	26,58	
N <sub>2</sub>	28	9,30	
O <sub>2</sub>	16	5,32	
<hr/>			
C <sub>23</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	301	100,00	

## II. Chlorophenyl-Imesatin C<sub>23</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2,325 Grm. Isatin in kochendem Weingeist gelöst, zur heissen Lösung wurde alsdann eine weingeistige Auflösung von 2,012 Grm. Chloranilin gegossen, gekocht und abkühlen gelassen. Es setzten sich nach dem Erkalten orangegelbe Nadeln ab, welche, auf ein Filter gesammelt, mit Weingeist gewaschen und zuletzt aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wurden. Ich erhielt im Ganzen 3,129 Grm. Chlorophenyl-Imesatin.

Dasselbe krystallisirt aus Weingeist in orangegelben, haarförmigen, zu Sternen und Kugeln gruppirten Nadeln. Das Chlorophenyl-Imesatin ist ausserordentlich ähnlich der vorigen Verbindung, nur ist es etwas gelber von Farbe.

In Wasser ist es unlöslich, in kochendem Weingeist leicht, in kaltem weniger löslich.

Die weingeistige Lösung des Chlorophenyl-Imesatins zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure in Isatin und salzsaures Chloranilin. Mit wässriger Kalilösung zersetzt es sich beim Erwärmen, indem es Chloranilin abscheidet und eine gelbe Lösung von isatinsaurem Kali bildet.

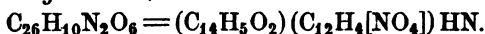
Das Chlorphenyl-Imesatin wurde zur Analyse bei 100° C. getrocknet.

0,3596 Grm. der Substanz gaben beim Verbrennen 0,871 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>25</sub>	168	65,50	66,05
H <sub>9</sub>	9	3,51	3,73
Cl	35,5	13,84	
N <sub>2</sub>	28	10,91	
O <sub>2</sub>	16	6,24	
<hr/>			
C <sub>25</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	256,5	100,00	

Es wurde ferner die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Nitranilin und Chloranilin von mir untersucht; es entsteht hiebei eine ähnliche Reaction, wie bei der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Anilin vor sich geht und es entstehen Verbindungen, ähnlich dem *Phenyl-Benzamid*, nämlich:

*Nitrophenyl-Benzamid*



0,58 Grm. nadelförmiger Krystalle von Nitranilin wurden mit Chlorbenzoyl übergossen, wobei das Nitranilin sich weiss färbte, das sonstige Ansehen der Nadeln sich aber nicht veränderte. Bei schwachem Erwärmen entstand eine Reaction; es entwickelte sich Salzsäure, nachher löste sich Alles auf, und die Lösung bildete nach dem Erkalten eine harte krystallinische Masse. Diese feste Masse wurde mit kochendem Wasser und einer Lösung von kohlenstoffsaurem Kali behandelt und der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst, woraus das Nitrophenyl-Benzamid beim Erkalten sich in dünnen perlmutterglänzenden Tafeln absetzte. Diese wurden zur Reindarstellung nochmals aus kochendem Weingeist umkrystallisiert\*).

Beim Erwärmen mit geschmolzenem Aetzkali zersetzt sich das Nitrophenyl-Benzamid und bildet eine braune Masse, welche nach dem Auflösen in Wasser auf Zusatz

---

\*) Diese Verbindung wurde schon früher von Herrn Zinin dargestellt, welcher die Güte hatte, mir davon eine kleine, doch zur Analyse genügende Menge zu geben.

von Salzsäure einen gallertartigen Niederschlag bildet, der sich in Weingeist nicht auflöst.

0,3718 Grm. Nitrophenyl-Benzamid gaben beim Verbrennen 0,8818 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>26</sub>	156	64,46	64,68
H <sub>10</sub>	10	4,13	4,36
N <sub>2</sub>	28	11,57	
O <sub>6</sub>	48	19,84	
<hr/>			
C <sub>26</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	242	100,00	

### Chlorophenyl-Benzamid



Eine geringe Menge Chloranilins wurde mit Chlorbenzoyl übergossen, wobei sogleich Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure entsteht. Schwaches Erhitzen befördert diese Reaction noch mehr. Die sich bildende harte Masse wurde mit kochendem Wasser und einer Lösung von kohlenurem Kali behandelt; der erhaltene Rückstand löst sich schwer in kochendem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen, sechseitigen Tafeln. Beim Erhitzen mit geschmolzenem Aetzkali zersetzen sie sich schwer und es entwickelt sich Chloranilin.

## XXVI.

### Ueber einige neue Körper aus der Propylenylreihe.

Von

**N. Zinin.**

(*Bullet. de St. Petersbourg.*)

Die Gruppe C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> ist derselben Ersetzungen fähig, welche den Aethylgruppen C<sub>n</sub>H<sub>n+1</sub> eigenthümlich sind, und bei der Copulirung dieser Gruppe mit Säuren erhält man Körper, welche den Aethylverbindungen dieser Säuren entsprechen. Das Jodpropylenyl verhält sich wie eine der

Jodwasserstoffsäure entsprechende Verbindung und die alkoholische Auflösung desselben wirkt schon, obgleich nur langsam, auf Kalisalze ein. Bringt man aber Jodpropylenyl mit Silbersalzen zusammen, so findet bald eine starke Erhitzung des Gemenges statt, das Silbersalz verwandelt sich in Jodsilber, und es bilden sich neutrale Körper, welche sowohl die Propylenylgruppe als auch die in dem angewandten Silbersalze enthaltene Säuregruppe enthalten. Die Reaction ist rein, und, wenn eine hinreichende Menge Silbersalz genommen wird, so entspricht die erhaltene Menge des Körpers jederzeit genau der des angewandten Jodpropylenyls.

Gutgetrocknetes, reines essigsäures Silber wurde in einer Retorte mit nahezu seinem Aequivalent Jodpropylenyl übergossen (gewöhnlich wurde ein kleiner Ueberschuss des Silbersalzes genommen) und das Gemenge mit einem Glasstabe durcheinander gerührt; nach einigen Minuten begann die Einwirkung und, wenn nicht zu wenig von beiden Substanzen (wenigstens 4 Grm. von jeder) angewendet worden, und die Retorte damit ungefähr bis zur Hälfte angefüllt war, so fand dabei eine hinreichende Erhitzung statt, um fast die ganze Menge des Acetopropylenyl überzudestilliren. Dabei geht übrigens ein wenig der Zersetzung entschlüpfendes Jodpropylenyl mit über, und um dies zu verhindern, richtet man den Apparat am besten so ein, dass das während der Reaction sich Verflüchtigende an den Wänden und im Halse der Retorte sich verdichtet und auf die Salzmasse zurückfließt. Um nachher die ganze Menge des gebildeten flüchtigen Produktes zu erhalten, setzt man die Retorte so tief als möglich in ein Chlorzink- oder Oelbad und erhitzt allmählich von 100 bis 110 oder 115° C. Das Gewicht des ganzen Apparates, vor und nach dem Versuche bleibt dasselbe, folglich bilden sich keine gasförmigen Produkte und die Quantität des erhaltenen Acetopropylenyls entspricht der des angewandten Jodpropylenyls, wie folgende Versuche beweisen:

10,64 Grm. Jodprop. und 10,50 Grm. essigsäures Silber gaben 6,37 Grm. Acetoprop. = 59,7 p. C.

10,36 Grm. Jodprop. und 10,36 Grm. essigsäures Silber gaben 6,23 Grm. Acetoprop. = 60,1 p. C.

8,40 Grm. Jodprop. und 8,00 Grm. essigsäures Silber gaben 4,92 Grm. Acetoprop. = 58,5 p. C.

Der Berechnung zufolge soll man aber 59,9 p. C. erhalten.

Die erhaltene Flüssigkeit destillirt man zuerst nochmals über eine kleine Menge essigsäuren Silbers, um einen möglichen Rückhalt an Jodpropylenyl noch zu zersetzen, dann über Bleioxyd und endlich für sich, wobei fast alles bei 105° C. übergeht. Diese Temperatur, bei welcher das reine Acetopropylenyl beständig kocht, übersteigt den Kochpunkt des Acetäthyls um eben so viel, als der Kochpunkt des Jodpropylenyls über dem des Jodäthyls liegt. Das Acetopropylenyl ist leichter als Wasser und löst sich nur sehr wenig in demselben auf, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Es reagirt neutral, hat einen dem Essigäther ähnlichen, aber etwas scharfen Geruch und einen scharfen ätherischen Geschmack.

0,341 gaben 0,743 Kohlensäure im Kaliapparate und 0,003 im Kalirohr, im Ganzen also 0,746, entsprechend 59,66 p. C. Kohlenstoff; und 0,252 Wasser, entsprechend 8,21 p. C. Wasserstoff.

0,390 gaben 0,854 Kohlensäure im Kaliapparate und 0,004 im Kalirohre, im Ganzen also 0,885, entsprechend 60 p. C. Kohlenstoff; und 0,291 Wasser, entsprechend 8,29 Wasserstoff.

Die Formel  $C_4H_3(C_6H_5)_4O_4$  verlangt 60 p. C. Kohlenstoff und 8 p. C. Wasserstoff.

Das Jodpropylenyl wirkt auch auf trocknes, krystallisiertes benzoësaures Silber ein, hier muss man aber, um alles gebildete, flüchtige Produkt überzudestilliren, nach der Vollendung der Reaction bis gegen 250° C. erhitzen. Weder bei der Einwirkung noch bei dem Ueberdestilliren bilden sich gasförmige Produkte, denn das Gewicht des Apparates vor und nach dem Versuche ist dasselbe. Die Menge des erhaltenen Produktes entspricht der Menge des angewandten Jodpropylenyls:

10,8 Grm. Jodprop. und 15,00 Grm. benzoës. Silber gaben 10,2 Benzoprop. = 94,4 p. C.

Der Berechnung zufolge soll man aber 96,4 p. C. erhalten.

Die erhaltene Flüssigkeit destillirt man noch einmal über eine kleine Menge benzoësaures Silber, dann wäscht man sie mit kohlenurem Natron, trocknet sie mittelst Chlorcalcium und destillirt sie endlich, zuerst über Bleioxyd und dann für sich, wobei fast alles bei 242° C. übergeht. Dies ist der Kochpunkt des Benzopropylenyls, welcher ebenfalls fast um 30° C. höher liegt, als der des Benzoëäthers. Das Benzopropylenyl ist eine öartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, in welchem es unlöslich ist; mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen, reagirt neutral und hat einen dem Benzoëäther ähnlichen Geruch.

0,290 gaben 0,787 Kohlensäure im Kaliapparate und 0,003 im Kalirohre, im Ganzen 0,790, entsprechend 74,29 p. C. Kohlenstoff; und 0,169 Wasser, entsprechend 6,44 p. C. Wasserstoff.

Die Formel  $C_{44}H_5(C_6H_5)O_4$  verlangt 74,04 p. C. Kohlenstoff und 6,17 p. C. Wasserstoff.

Bei der Einwirkung von Jodpropylenyl auf kohlenures Silber erhält man eine öartige, ätherische Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und in demselben unlöslich ist.

In Berührung mit Aetzkali, sowohl trockenem, als einer concentrirten wässrigen Auflösung desselben, erhitzen sich die beiden beschriebenen Verbindungen und zerlegen sich, und zwar das Benzoëpropylenyl leichter als das Acetopropylenyl. Bei vorsichtiger Destillation mit einem kleinen Ueberschusse von Kali erhält man als Rückstand vollkommen weisse Kalisalze der entserehenden Säuren, und als Destillat. aus beiden Körpern eine und dieselbe flüchtige, in allen Verhältnissen in Wasser lösliche Flüssigkeit von schwachem, aber stark die Lungen und Augen angreifendem Geruche. Ihre genaue Untersuchung hoffe ich bald mittheilen zu können.

Jodpropylenyl (welches etwas Jod aufgelöst enthält) verbindet sich mit Quecksilber viel schneller und leichter als Jodmethyl und Jodäthyl. Das Gemenge verwandelt sich beim Schütteln sehr bald in eine krystallinische Masse von gelber Farbe, aus welcher heisser Alkohol und Aether leicht die neugebildete Verbindung, das Jodhydrargopropylenyl, ausziehen. Wenn man die trockne Masse mit Alkohol auskocht, so erhält man beim Abkühlen silberglänzende Schuppen, welche, da sie in kaltem Alkohol nur schwer löslich sind, die ganze Flüssigkeit erstarren machen. In Wasser ist dieser Körper fast ganz unlöslich; am Lichte nimmt er, besonders beim Trocknen, eine gelbliche Farbe an, behält aber dabei seinen Metallglanz und erleidet keinen Gewichtsverlust. Beim Erhitzen bis  $100^{\circ}$  C. verflüchtigt er sich in der Form weisser, glänzender, rhombischer Tafeln, bei  $135^{\circ}$  schmilzt er und geseht beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse. Bei schneller und starker Erhitzung zerlegt er sich grösstentheils und giebt unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes ein gelbes Sublimat, aus welchem Alkohol ein wenig unersetzter Substanz auszieht.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung dieses Körpers mit einer Lösung von salpetersaurem Silber scheidet sich der ganze Jodgehalt desselben als Jodsilber aus. Silberoxyd mit einer alkoholischen Lösung des Körpers digerirt, verwandelt sich ebenfalls in Jodsilber; die Flüssigkeit nimmt eine starke alkalische Reaction an, und giebt beim Verdampfen eine dicke, syrupartige, in Wasser lösliche, stark alkalische Masse, welche bei weiterem Erhitzen sich verflüchtigt und dabei einen an Angelika und Knoblauch erinnernden Geruch verbreitet. Mit Säuren giebt diese Masse in Wasser und Weingeist lösliche Salze; das schwefelsaure Salz ist in Alkohol nicht sehr löslich und setzt sich daraus als weisses Pulver ab, welches aus kugelförmig zusammengruppirten, mikroskopischen Schuppen besteht.

Bei der Analyse erhielt ich von

0,5945 Jodhydrargopropylen 0,3795 geschmolzenen Jodsilbers = 34,49 p. C. Jod.



1,148 gaben bei der Verbrennung 0,400 Kohlensäure im Kaliapparate und 0,004 im Kalirohre, also zusammen 0,404, entsprechend 9,59 p. C. Kohlenstoff; und 0,143 Wasser, entsprechend 1,38 p. C. Wasserstoff.

Die Formel  $C_6H_5Hg_2I$  verlangt 34,51 p. C. Jod, 9,78 p. C. Kohlenstoff und 1,35 p. C. Wasserstoff.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass der durch die Einwirkung des Silberoxyds auf Jodhydrargopropylenyl entstehende Körper sowohl in seinen Eigenschaften als auch in seiner Zusammensetzung dem Hydrargäthyloxyde entspricht und Hydrargopropoxyd ist, so dass also auch in dieser Hinsicht die Gruppe  $C_6H_5$  sich den Aethylgruppen analog verhält.

## XXVII.

### Ueber die Reproduktion des Alkohols aus Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Von

Berthelot.

(*Compt. rend. t. XL, No 3. 1855, pag. 102.*)

Mein Verfahren ist folgendes:

1) Ich füllte einen grossen Ballon mit 31—32 Liter reinen, ölbildenden Gases und goss nach und nach 900 Grm. reiner und gekochter Schwefelsäure zu, darauf einige Kilogrammen Quecksilber und erhielt das Ganze anhaltend in heftiger Bewegung. Das Elaylgas wurde allmählich absorbiert. Nach 53000 Erschütterungen wurde die Absorption zu geringe, weshalb ich die Bewegung einstellte. Ich fand, dass 30 Lit. vom Elaylgas absorbiert worden waren. Hierauf fügte ich das 5—6fache Volumen der Schwefelsäure an Wasser zu und destillirte. Durch wiederholte Destillation und Abscheidung mittelst kohlen-sauren Kalis, erhielt ich schliesslich 52 Grm. Alkohol, der, wie sich aus dem spec. Gewichte ergab, 45 Grm. absoluten Alkohol enthielt. Dies

Gewicht repräsentirt  $\frac{3}{4}$  des absorbirten ölbildendes Gases, der Rest ist im Laufe des Versuchs verloren gegangen.

2) Dieser Alkohol besitzt einen spirituösen Geruch mit einer durchdringenden Beimischung, welscher sich bei Destillation der schwefelweinsäuren Salze ebenfalls findet. Er destillirt fast ganz bei  $79\text{--}81^\circ$  und verbrennt mit der Flamme des gewöhnlichen Alkohols, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Er löst reichlich Chlorcalcium und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen.

3) Eine Quantität dieses Alkohols, der 3,1 Grm. absoluten Alkohol enthielt, wurde mit Schwefelsäure und Sand, nach dem Verfahren von Wöhler, destillirt und gab 1,5 Lit. Gas, welches 1,25 Lit. ölbildendes Gas enthielt, d. i.  $\frac{5}{6}$  von der dem angewandten Alkohol entsprechenden Menge. Mit gewöhnlichem Alkohol erhielt ich gleiche Resultate.

Das so bereitete ölbildende Gas besitzt die normalen Eigenschaften, es wird von gewöhnlicher Schwefelsäure (3000maliges Schütteln), eben so von Brom und Jod absorbirt; von Letzterem unter Bildung des charakteristischen festen Jodürs. Es gab bei dem Verpuffen 2 Vol. Kohlensäure und absorbirte 3 Vol. Sauerstoffgas.

4) 10 Th. meines Alkohols (als absoluten betrachtet) gaben mit einem Gemische von Schwefelsäure und Essigsäure destillirt 20 Th. rohen Essigäther. Die Rechnung verlangt 19 Th. wasserfreien Essigäther.

Dieser Aether wurde bei  $100^\circ$  schnell von Kali zersetzt und gab wieder Essigsäure und Alkohol von völlig reinem Geruch.

5) Das Gesagte scheint über die Natur der aus ölbildendem Gas erhaltenen Flüssigkeiten keinen Zweifel mehr zu lassen. Um jedoch noch grössere Sicherheit zu erlangen, habe ich die Versuche in folgender Weise abgeändert:

a. Ich brachte das Gas in ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Gasometer und schüttelte während einiger Minuten heftig. Das Gasometer enthielt noch  $\frac{1}{4}$  Schwefelsäure. Alsdann füllte ich das Gas über Quecksilber in 1 Liter haltende Flaschen und liess es durch kochende

Schwefelsäure absorbiren. 3000 maliges Schütteln war nöthig, um die Absorption des Gases vollständig zu machen.

b. Das in einem mit Schwefelsäure gefüllten Gasometer gesammelte und gereinigte Elaylgas wurde langsam durch einen, rauchende Schwefelsäure enthaltenden, Liebig'schen Apparat geleitet. Ein Theil des Gases entging der Einwirkung der Säure. Derselbe wurde aber durch Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure absorbirt.

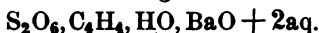
c. Ich bereitete ölbildendes Gas durch Einwirkung von Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure auf das Jodür desselben,



und liess das Gas durch Schwefelsäure absorbiren.

Die mit dem ölbildenden Gase vereinigte Schwefelsäure wurde in jedem der drei Versuche gesättigt, und zwar entweder mit kohlen-saurem Baryt oder mit kohlen-saurem Kalk. Ich erhielt so weinschwefelsaure Salze.

6) Das Barytsalz führte bei der Analyse zu der gewöhnlichen Zusammensetzung:



Die Eigenschaften und die Krystallform dieses Salzes zeigten, dass es mit dem bei 100° beständigen weinschwefelsauren Barytsalz identisch ist.

7) Bei der Destillation mit essigsäurem Natron, buttersäurem und benzoësäurem Kali gab es Essigäther, Buteräther und Benzoëäther.

Der Letztere,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4, \text{C}_4\text{H}_4$ , siedet bei 210°; er wurde analysirt. Mit Kali bei 100° behandelt, giebt er Benzoë-säure und Alkohol.

Ich habe den Benzoëäther aus den Salzen jeder der drei Bereitungsweisen dargestellt.

8) Die bei dem zweiten Versuche angewendete rauchende Schwefelsäure gab ein beständiges, zerfliessliches Kalksalz (isäthionsauren Kalk), aus welchem kein Benzoëäther erhalten werden konnte. Dies bestätigt die Beobachtung von Magnus.

9) Um mit einem auf andere Weise dargestellten ölbildenden Gase Versuche anzustellen, behandelte ich 600 Lit.

Leuchtgas (aus Steinkohlen) mit Jod und erhitzte das erhaltene Produkt mit wässriger Kalilösung. Es entwickelte sich auf diese Weise ungefähr  $\frac{1}{4}$  Lit. reines Elaylgas, welches bei der Verbrennung 2 Vol. Kohlensäure gab und 3 Vol. Sauerstoffgas absorbirte.

Dieses Gas wurde bei Behandlung mit Schwefelsäure nach 3000maligem Schütteln absorbirt. Es gab krystallisirten schwefelweinsäuren Baryt und Benzoëäther. Letzterer lieferte mit Kalilauge wieder Benzoësäure und Alkohol.

Also Elaylgas bildet, wie es auch bereitet worden sein mag, Äther und Alkohol. Es ist dies das erste Beispiel\*) einer Alkoholbereitung ohne Einfluss der Gährung.

---

Ich habe meine Versuche auch auf einen andern Kohlenwasserstoff, nämlich auf das Propylen,  $C_3H_6$ , ausgedehnt.

1) Wird Propylen in einen mit gekochter concentrirter Schwefelsäure gefüllten Liebig'schen Condensationsapparat gebracht, so wird es fast eben so leicht wie Kohlensäure von Kali absorbirt. Dabei findet Wärmeentwicklung statt.

Die mit Wasser verdünnte, filtrirte und dann destillirte Säure giebt eine spirituöse, eigenthümlich stark riechende Flüssigkeit, welche löslich in Wasser ist, aus dieser Lösung aber durch kohlen-säures Kali gefällt wird.

2) Die concentrirte, aber noch Wasser enthaltende Flüssigkeit siedet bei  $81 - 82^\circ$ . In diesem Zustande ist ihre Dichte 0,817; sie mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Mit krystallisirtem Chlorcalcium bildet sie, je nach der Menge dieses Salzes, eine gleichartige Lösung oder zwei Schichten. Durch Zusatz von Wasser werden die beiden Schichten vereinigt, sondern sich aber beim Erhitzen wieder ab und vereinigen sich beim Erkalten dann auf's Neue. Diese Flüssigkeit brennt mit einer mehr leuchtenden Flamme als gewöhnlicher Alkohol und besitzt die Eigenschaften des Propylalkohols. In der That kann

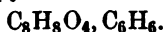
---

\*) Vergl. dagegen dies. Journ. LXV, p. 92.

man mittelst derselben Propylen, Propyläther und propylschwefelsauren Baryt erhalten.

3) Mischt man sie mit Schwefelsäure und Sand und erhitzt, so schwärzt sie sich unter schneller Zersetzung. Dabei entweicht eine ansehnliche Quantität Propylen,  $C_3H_6$ , welches ungefähr mit  $\frac{1}{20}$  eines andern brennbaren Gases gemischt ist. Das letztere Gas wird von Brom nicht absorbiert und scheint Propylhydrür,  $C_3H_8$ , zu sein.

4) Destillirt man die spirituöse Flüssigkeit mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Buttersäure, so erhält man buttersauren Propyläther



Ich habe diese Verbindung analysirt. Sie bildet eine neutrale Flüssigkeit, ist leichter als Wasser, destillirt unter  $130^\circ$  und besitzt einen dem Butteräther ähnlichen, aber unangenehmeren Geruch.

Sie wird ferner bei  $100^\circ$  von Kali vollständig zersetzt, indem sich wieder Buttersäure und Propylalkohol bilden.

Die Menge des Letzteren, welche man auf diese Weise erhält, beträgt ungefähr  $\frac{3}{4}$  vom Gewichte des zur Zersetzung angewendeten Aethers.

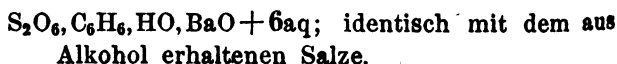
5) Durch Destillation mit Schwefelsäure und Essigsäure erhält man, analog dem Essigäther, den essigsäuren Propyläther, welcher ungefähr bei  $90^\circ$  siedet.

6) Mischt man Propylalkohol mit Schwefelsäure, erhitzt gelinde und sättigt dann mit kohlen-saurem Baryt, so erhält man ein krystallisirbares Salz, propylschwefelsauren Baryt:



Dieses Salz verliert sein Krystallwasser in der Leere und giebt mit benzoësaurem Kali bezoësauren Propyläther.

Bei einem anderen Versuche wurde, nachdem das Propylen durch Schwefelsäure absorbiert war, die Flüssigkeit nicht destillirt, sondern mit kohlen-saurem Baryt gesättigt. Ich erhielt so krystallisirten propylschwefelsauren Baryt mit verschiedenem Wassergehalt:



$S_2O_6, C_6H_6, HO, BaO + 2aq$ ; entsprechend dem weinschwefelsauren Salze.

Beide Hydrate sind gleich beständig, aus beiden konnte ich den essigsäuren, buttersäuren und benzoësauren Propyläther erhalten\*).

Man erhält also aus dem Propylen eben so Propylalkohol und seine entsprechenden Aetherarten, wie aus dem ölbildenden Gase den gewöhnlichen Alkohol. Die Bildung erfolgt aber bei dem Propylen noch schneller, deshalb versuchte ich letztere Verbindung direct mit Chlorwasserstoffsäure zu vereinigen. Das bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Chlorwasserstoffsäure zusammengebrachte Propylengas wird allmählich von dieser absorbirt und verschwindet im Verlaufe einiger Wochen. Dieselbe Reaction erfolgt in einer zugeschmolzenen Glasröhre und ist bei  $100^\circ$  in 30 Stunden vollendet. Man erhält eine neutrale Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist und sich nicht in demselben löst. Nach dem Reinigen mit Kali und dem Destilliren dieser Flüssigkeit besteht dieselbe grösstentheils aus einem bei  $40^\circ$  siedenden, gechlorten Körper, welcher Geruch, Geschmack und die Flamme des Chlorwasserstoffäthers besitzt.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel des Chlorwasserstoffpropyläthers:



Dieser Versuch ist der umgekehrte von Thenard's Zersetzung des Chlorwasserstoffäthers. Er zeigt, dass das Propylen, wie das Ammoniak sich direct mit Salzsäure verbinden und diese neutralisiren kann.

---

\*) Das Gemisch aus Propylen und rauchender Schwefelsäure giebt keine Aether.

## XXVIII.

## Ueber die Produkte der trocknen Destillation thierischer Substanzen.

Von

Thom. Anderson.

(Philos. Magaz. (4) IX. No. 58, pag. 214.)

(Fortsetzung von Bd. LXIV, p. 453.)

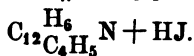
*Zusammensetzung der Basen der Picolinreihe.*

Um zu erfahren, zu welcher der drei Classen flüchtiger Basen Pyridin, Picolin und Collidin gehören, wurden dieselben der Einwirkung des Jodäthyls unterworfen.

Mischt man 1 Vol. wasserfreies Picolin und 2 Vol. Jodäthyl unter einander, schmilzt das Gefäß zu und taucht es nur  $\frac{1}{2}$  Minute lang ins Wasserbad, so wird unter heftiger Wärmeentwicklung die Flüssigkeit trübe und sondert sich dann in zwei Theile. Der dickflüssige ölige schwimmt oben auf und unter diesem befindet sich ein leichtflüssigerer, das Jodäthyl. Ersterer erstarrt beim Erkalten innerhalb 24 Stunden zu einer krystallinischen Masse, welche durch Waschen mit etwas Aether-Alkohol gereinigt und durch Krystallisiren aus heissem Aether-Alkohol in schönen silberglänzenden Platten erhalten wird. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, namentlich siedendem, und weniger leicht in Aether. Sie schmelzen bei  $100^{\circ}$  zu einer ölartigen Flüssigkeit und bestehen in 100 Theilen aus:

		Berechnet.
C	38,57	38,70
H	4,93	4,83
N	5,61	5,67
J	50,89	50,80

entsprechend der Formel:

d. h. sie sind *Jodwasserstoff-Aethylpicolin*

Setzt man zur Lösung dieses Salzes einige Tropfen Kalilauge, so bemerkt man nicht den Geruch einer flüchtigen Base, auch keine Sonderung der Flüssigkeit in zwei Theile. Diese tritt erst ein bei Zusatz einer grossen Menge concentrirter Kalilösung; es scheidet sich ein klebriges Oel aus, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und zwar meistens gefärbt durch theilweise Zersetzungsprodukte. Kocht man mit der starken Kalilauge, so bildet sich allmählich eine flüchtige Base, diese ist aber, wie später angeführt werden soll, ein Zersetzungsprodukt. Es leuchtet daraus ein, dass das Aethyl-Picolin eine Ammoniumbase,  $C_{12} \overset{H_7}{C_4H_5} N$ , also die obige Verbindung =



ist, demnach das Picolin eine Nitrilbase.

Das Oxyd des Aethylpicolins erhält man leicht, wenn die Jodverbindung mit Silberoxyd geschüttelt wird. Dieses muss aber in der Kälte geschehen und ohne einen grossen Ueberschuss von Silberoxyd, sonst tritt bald Zersetzung ein, indem sich die Flüssigkeit violett und hernach carmoisinroth färbt. Die klare farblose Lösung des Aethylpicolinammoniumoxyds reagirt stark alkalisch und hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch, sie schmeckt stark kaustisch und reibt sich zwischen den Fingern wie Kalilauge. Sie absorhirt Kohlensäure, fällt Thonerde aus deren Salzen und löst sie, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf. Gegen anderé Metallsalze verhält sie sich wie Kali- oder Natronlauge. Im luftleeren Raum verdampft gab sie eine harte gummiähnliche Masse, mit grünlich-metallischem Glanz, welche deliquescirte und in Wasser mit blutrother Farbe sich löste. Beim Kochen färbt sich die Lösung der Base tief dunkelroth und entwickelt den Geruch einer flüchtigen Base. Da schon beim Verdampfen im Vacuo Zersetzung eingetreten war, so wurde die Base selbst nicht analysirt, sondern die Salze derselben.

Aethylpicolin-Platinchlorid erhält man, wenn das Jodid des Aethylpicolins durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt



und das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure und hierauf mit Platinchlorid vermischt wird. Nach einigen Stunden scheidet sich das Doppelsalz in orangeröthen schönen und grossen Krystallen aus. Es löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser und erleidet erst nach langem Kochen eine Zersetzung. Die Analyse lieferte als Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}NCl + PtCl_2$ , in 100 Th.

	Gefunden.		Berechnet.
C	29,15		29,33
H	3,76		3,66
Cl			32,54
N			4,31
Pt	29,75	29,78	29,91
			30,16

*Aethylpicolin-Goldchlorid* scheidet sich aus einem Gemenge von salpetersaurem Aethylpicolin, Salzsäure und Goldchlorid allmählich in goldgelben Prismen aus, die nur spärlich in kaltem, leicht in heissem Wasser sich lösen, gar nicht in Alkohol und Aether. Das Salz wird durch Ammoniak und Kali in warmer Lösung sogleich zersetzt. Es besteht aus  $C_{16}H_{12}NCl + AuCl_3$ , in 100 Th.

	Gefunden.	Berechnet.
C	20,59	20,83
H	2,75	2,60
N		3,06
Cl		30,82
Au	42,73	42,69

Es wurde schon oben erwähnt, dass das freie Aethylpicolin beim Abdampfen sich zersetzt. Schneller geschieht dies, wenn die Lösung des Jodids mit Kali gekocht wird. Die Base, welche dabei abdestillirt, hat einen fauligen, stechenden Geruch und giebt mit Salzsäure ein in Alkohol lösliches Salz, welches mit Platinchlorid eine Verbindung eingeht, die der Formel  $C_4H_9NPtCl_2$  entspricht, also Aethylamin enthält. Durch dieses Verhalten weicht das Aethylpicolin von den andern Ammoniumbasen wesentlich ab, indem es nicht als Zersetzungsprodukte eine Nitrilbase und einen Kohlenwasserstoff giebt (wie z. B. das Teträthylammonium in Trimethylamin und ölbildendes Gas zerfällt), sondern eine Amidbase und die Radicale, welche

ls Ersatzmittel der 3 Atome H im Ammonium des 3 betrachten muss. Der Rückstand von der oben genannten Zersetzung bestand aus einer blutrothen amorphen Substanz, die basischer Natur ist und mit Platinchlorid ein Doppelsalz giebt, welches 39,92 p. C. Kohlenstoff, 4,54 p. C. Wasserstoff und 21,86 p. C. Platin enthält.

*Jodäthyl und Pyridin.* Auf ähnliche Weise wie die vorige Aethylverbindung bildet sich auch Aethylpyridin. Die Jodverbindung desselben scheidet sich in sehr schönen, grossen Krystallen aus, ist äusserst leicht in Wasser und fast eben so leicht in Alkohol und Aether löslich, ein wenig deliquescirend. Gegen Reagentien verhält sie sich wie Aethylpicolin und giebt bei ihrer Zersetzung ebenfalls Aethylamin. Die Analyse lieferte die Formel



Die freie Base ist sehr alkalisch, bildet meist leicht lösliche, krystallisirbare Salze und zersetzt sich beim Kochen.

Das *Aethylpyridin - Platinchlorid* scheidet sich bei langsamer Bildung in granatrothen, rhombischen Tafeln aus,  $C_{14}H_{10}NCl + PtCl_2$ , die in kaltem Wasser nur spärlich und in Aether-Alkohol gar nicht löslich sind.

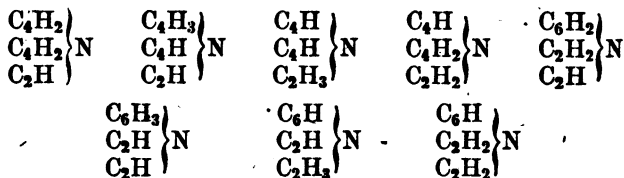
Die Goldverbindung, welche nicht analysirt wurde, scheidet sich in schönen gelben Platten aus, die sich wenig in kaltem Wasser lösen und in kochendem sich leicht zersetzen.

*Collidin und Jodäthyl.* Das Produkt der Einwirkung dieser beiden Körper auf einander ist eine öartige Flüssigkeit, die weder für sich, noch in Alkohol und Aether gelöst zum Krystallisiren zu bringen ist. Es wurde daher auf die beim Picolin angegebene Weise das *Platindoppelsalz* dargestellt, welches nur wenig löslich und kaum krystallinisch ist und bei dem Verbrennen 27,65 p. C. Platin lieferte, die Rechnung für



verlangt 27,78 p. C.

Die im Vorstehenden angeführten Thatsachen beweisen hinlänglich, dass Picolin und dessen Homologe als Nitrilbasen betrachtet werden müssen, d. h. als solche, die nur noch 1 At. Aethyl oder eines ähnlichen Radikals aufnehmen können, um in eine beständige sogenannte Ammoniumbase überzugehen. Ist dies ihre Constitution, so müssen wir nach unsern jetzigen Ansichten annehmen, dass jene Basen von einem Ammoniak abstammen, dessen 3 Atome Wasserstoff durch verschiedene Radikale ersetzt sind. Ueber die wirkliche Zusammensetzung dieser Radikale gestatten uns die bisherigen Versuche keine bestimmten Schlüsse, aber sie müssen jedenfalls von merkwürdig einfacher Zusammensetzung sein. Betrachten wir z. B. das Pyridin, so ist es klar, dass seine 10 Atome Kohlenstoff und 5 Atome Wasserstoff unter die 3 Radikale vertheilt sein müssen. Wie dieses in der That geschehen, wissen wir nicht, aber die Wahl zwischen den möglichen Anordnungen ist nicht gross. Die Anzahl der Letztern ist nach den bis jetzt bekannten Gesetzen für organische Verbindungen folgende:

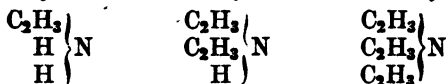


Von allen diesen Radikalen ist nur das Methyl bekannt und da  $\text{C}_6\text{H}$  und  $\text{C}_4\text{H}$  sehr unwahrscheinlich sind, so bleiben nur die an 1., 5. und 6. Stelle angeführten übrig. Ob eine von diesen Combinationen in den fraglichen Basen wirklich existirt, darüber geben die Versuche keinen Aufschluss; aber in Betracht aller Umstände halte ich es für wahrscheinlich, dass keine der Basen jene Radikale enthält, dass vielmehr dieselben zu einer Classe von Basen gehören, für welche wir bis jetzt keine Analoga besitzen.

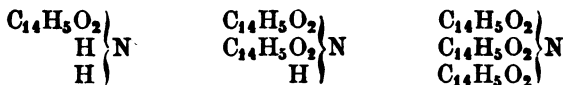
Die Nomenclatur Hofmann's für seine neuen Basen schloss sich an schon bekannte Verbindungen an, Amide, Imide und Nitrile. Aber diese Analogie ist keineswegs

vollkommen; denn wenn auch die erste Reihe mit den Amiden vergleichbar ist, so haben doch die beiden andern mit den Imiden und Nitrilen nicht viel Aehnlichkeit, im Gegentheil lassen sie sich weit eher mit den von Gerhardt und Chiozza neuerlich beschriebenen secundären und tertiären Amiden vergleichen, die durch ähnliche Prozesse aus den primären Amiden entstehen, wie Hofmann's beide letztern Classen. Dies lehrt eine Vergleichung der Methylbasen mit den Benzoylamiden.

Methylamin. Dimethylamin. Trimethylamin.

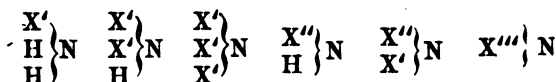


Primäres Benzamid. Secundäres Benzamid. Tertiäres Benzamid.



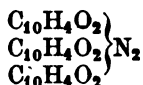
Der Unterschied zwischen beiden Arten ist nur der, dass in der einen das Ammoniak seine basischen Eigenschaften beibehält, in der andern sie verliert.

Die Constitution eines Imids oder Nitrils indessen ist wesentlich verschieden. Von den Ersteren kennen wir zu wenig, um genügende Schlussfolgerungen über ihre Zusammensetzung zu machen. Nehmen wir aber das Benzotrinitril,  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}$ , als Beispiel für die Nitrile, so kann man offenbar dasselbe betrachten als ein Ammoniak, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch ein einziges Radikal  $\text{C}_{14}\text{H}_5$  ersetzt sind. Während also ein Amid durch Ersetzung eines oder mehrer Atome Wasserstoff in Ammoniak durch eine gleiche Anzahl Moleküle eines einbasischen Radikals entsteht, kann ein Nitril als ein Ammoniak betrachtet werden, dessen 3 Atome Wasserstoff durch ein Atom eines dreibasischen Radikals ersetzt sind. Die nach dieser Ansicht möglichen Combinationen veranschaulichen sich durch folgende Formeln:



in denen  $X'$   $X''$   $X'''$  beziehungsweise ein-, zwei- und dreibasische Radikale bedeuten. Die drei ersten Formeln repräsentiren entweder die Amide oder die Basen von Wurtz und Hofmann, je nachdem  $X'$  nicht basisch oder basisch ist; die letzte repräsentirt ein Nitril und die beiden andern zur Zeit noch unbekannte Substanzen.

Die bis jetzt bekannten Nitrile sind alle nicht basisch, aber ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass die Basen der Picolinreihe wirkliche basische Nitrile sind, und dass z. B. im Pyridin das dreibasische Radikal  $C_{10}H_5$ , drei Atome Wasserstoff im Ammoniak ersetzt. Diese Annahme ist zwar nur hypothetisch, aber wir kennen doch Verbindungen, in denen zwei Atome Wasserstoff durch ein zweibasisches Radikal ersetzt sind, nämlich das Platinammin,  $\left. \begin{matrix} Pt \\ H \end{matrix} \right\} N$ , in welchem Pt zwei At. H ersetzt. Aehnlich ist das Diplatinamin eine Gruppe von 2 At. Ammoniak mit entsprechendem Platinersatz  $\left\{ \begin{matrix} Pt \\ H_4 \end{matrix} \right. N_2$ . Analog scheint das Furfurin eine Doppelatom - Ammoniakgruppe zu sein, in welcher aller Wasserstoff durch ein Radikal ersetzt ist



Diese Ansicht macht die Zusammensetzung der Basen entsprechend der der Säuren nach Gerhardt's Theorie.

Ich bin durch den Wunsch, die Zusammensetzung des Pyridins und der homologen Basen zu erklären, zu jenen Ansichten geführt, aber ich glaube auch, dass ich auf dem Wege bin, einige der Basen  $\left. \begin{matrix} X'' \\ H \end{matrix} \right\} N$   $\left. \begin{matrix} X'' \\ X'' \end{matrix} \right\} N$   $X''' \left\{ N \right.$  darzustellen.

Ich habe nämlich gefunden, dass das Picolin- und Pyridin-Platindoppelsalz beim Kochen eine eigenthümliche Zersetzung erleidet, bei welcher Platinbasen von merkwürdiger Zusammensetzung entstehen, wie ich später weiter mittheilen werde.

## XXIX.

Untersuchung des vegetabilischen Talgs  
aus *Stillingia sebifera*, einer chinesischen  
Pflanze.

Von

N. S. Maskelyne.

*(Quart. Journ. of the Chem. Soc. VIII, 1.)*

Chinesischer Talg wird jetzt, glaube ich, in beträchtlichen Mengen von den Kerzenfabrikanten verarbeitet, aber die Proben, welche zu nachstehender Untersuchung dienen, sind aus der ältesten eingeführten Ladung entnommen.

Thomson und Wood kamen bei ihrer Untersuchung des chinesischen Talgs (s. dies. Journ. XLVII, 237) zu dem Resultat, dass die fetten Säuren darin ein Gemenge von Stearinsäure und Margarinsäure seien. Eine Probe dieses Talgs hat mir Herr Thomson mitgetheilt und ich habe mich überzeugt, dass derselbe eine ganz andere Substanz sei, als der Talg, dessen Untersuchung ich nachstehend mittheile.

v. Borck, welcher ebenfalls chinesischen Talg untersuchte, fand darin eine neue Säure, die er Stillistearinsäure nannte.

*Stillingia sebifera*, bei den Chinesen Oka O genannt, trägt Beeren von ungefähr  $\frac{1}{2}$  Zoll Länge, je zu dreien vereinigt, umgeben von einer dreifachen Kapsel, die sich sehr leicht von der Frucht loslöst. Diese Beeren bestehen aus einer Steinfrucht, deren Kern mit einer harten Schale bedeckt ist, und diese ihrerseits ist von einer  $\frac{1}{4}$  Zoll dicken Cellulosen-Hülle umgeben, in deren Zellen der Talg liegt. Die talghaltige Hülle macht ungefähr 25 p. C. der Frucht aus. Die Chinesen pressen den Talg aus der Frucht aus, schmelzen ihn mit Wasser und giessen ihn in cylindrische Formen mit einem chinesischen Stempel. Es giebt

noch ein flüssiges Fett, welches aus den festern Theilen gewonnen wird, aber nicht zu uns in den Handel kommt.

Der frische käufliche Talg ist weiss und wird allmählich braun, hat einen eigenthümlichen schwachen Geruch nach Fett und vegetabilischen Substanzen und verhält sich gegen Lösungsmittel folgendermassen: Der flüssige Theil des Talgs, das Olein, in der Kälte in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, ertheilt diesem die Eigenschaft, auch den festen Theil zu lösen, was sie sonst nicht thun; daher lösen Terpentinöl, Steinkohlenöl den Talg ganz und Aether, Aether-Alkohol (gleiche Theile absol. Alkohol und Aether), Aether und Weingeist, Holzgeist, absoluter Alkohol und starker Weingeist theilweise. Die Reihenfolge der genannten Lösungsmittel zeigt die Stärke ihres Lösungsvermögens an, welches demnach im umgekehrten Verhältniss zum Betrag des festen nicht gelösten Fett-Rückstandes steht. Vollständig gelöst wird der Talg der Reihe nach in kochendem Aether, Aether- absol. Alkohol, Aether und Weingeist, absolutem Alkohol, Holzgeist und gewöhnlichem Weingeist.

Die ätherischen Lösungen bleiben nach dem Erkalten klar und setzen erst zuletzt die blumenkohlartigen Krystalle ab, die sich sogleich beim Erkalten der andern Lösungen bilden. In einem capillaren Glasrohr erwärmt schmilzt der Talg bei 37° C., und bei 32° C. zu erstarren beginnend, wird er bei 26° C. hart. Aber der frische, sorgsam in einem Glasrohr geschmolzene oder nach dem Schmelzen sehr langsam erkaltete Talg hat einen Schmelzpunkt von 44° C.; er reagirt sauer. Diese saure Reaction rührt weder von einer freien festen fetten Säure, noch von einem sauren Salz her; Wasser zieht die Säure aus, eben so Alkohol, und die Lösungen geben mit essigsauerm Bleioxyd einen weissen Niederschlag. Wird der verseifte Talg mit Weinsäure destillirt, so geht die Säure über, giebt mit Baryterde ein lösliches Salz und scheint Essigsäure oder Propionsäure zu sein.

Uebrigens enthält der Talg ausser Olein nur noch Palmitin und ist vielleicht die reichste Quelle für eine Dar-

stellung der Palmitinsäure. Um dies zur Gewissheit zu erheben, wurden folgende Versuche gemacht.

Zuerst wurde eine beträchtliche Menge Talg geschmolzen und noch warm ausgepresst. Der abgepresste Theil schmolz bei 30—32° C., der Rückstand bei 48—49° C. Ersterer musste also die Säuren von niedrigerem, Letzterer von höherem Schmelzpunkte enthalten. Nach dem Verseifen lieferte der Erstere Säure von 53° C., Letzterer von 63° C. Schmelzpunkt, aber fortdauernde Krystallisationen erhöhten auch den Schmelzpunkt 53° allmählich auf 63°.

Der ausgepresste Antheil des Talgs ward noch einmal geschmolzen und theilweis erkaltet gepresst und die abgelaufene Portion verseift. Die durch Salzsäure ausgeschiedenen fetten Säuren löste man in Alkohol und sammelte die sich abscheidenden Krystalle, die allmählich nach partiellem Verdunsten des Alkohols sich abschieden, für sich auf. Jeder Antheil, gepresst, wurde für sich verseift, die fette Säure aus Alkohol krystallisirt und abgepresst und diese Operation zwei bis drei Mal wiederholt. Die so erhaltenen fetten Säuren besaßen alle den Schmelzpunkt 62—63° C. Sie wurden nun unter einander gemischt und zwar derartig, dass die nach dem beschriebenen Verfahren zuerst abgeschiedenen gemengt wurden und so fort, so dass die Zahlen I., II., III., IV. die Substanzen darstellen, in welchen man die Säuren von höherem Schmelzpunkt in absteigender Reihe zu erwarten hat. Ferner die Antheile Säure, in allmählichen Absätzen aus Alkohol erhalten, sind mit V. bezeichnet. Es wurden die Ammoniaksalze und daraus die Silbersalze dargestellt, welche Letztere analysirt sind.

Zur Bestätigung für die Abwesenheit einer zweiten festen fetten Säure wurde nun auch die Methode von Heintz in Anwendung gebracht. Eine grosse Menge Talg wurde in alkoholischer Kalilösung verseift, Wasser zugesetzt und nach Abdestilliren des Alkohols zersetzte man die Seife durch Salzsäure. Die heiss gewaschenen fetten Säuren, in viel Aether gelöst, gaben mit essigsäurem Bleioxyd eine durch wenige Tropfen Essigsäure verschwindende Trübung und beim Erkalten ein in weissen Schuppen



krystallisirtes Bleisalz. Das Filtrat davon gab bei Zusatz von Bleizucker noch einen weitem weissen Niederschlag derselben Säure und zuletzt fällte Ammoniak nur gelbes ölsaures Bleioxyd.

Die weissen Bleisalze, mit Aether gewaschen, durch Salzsäure in alkoholischer Lösung zerlegt, lieferten Säuren, die noch einmal verseift und aus wässriger Lösung abgeschieden wurden, um den Palmitinäther zu entfernen. Das erste Bleisalz lieferte auf diesem Wege eine Säure von 63°, das andere eine von 60° Schmelzpunkt, Letztere aber erhob sich nach 1—2 Krystallisationen auch auf 63°. Es ist demnach nur eine feste fette Säure im chinesischen Talg vorhanden und dass diese Palmitinsäure sei, werde ich nun beweisen.

Der mit  $\frac{1}{6}$  seines Gewichts Kalihydrat in alkoholischer Lösung verseifte Talg gab eine Seifenlösung, die nach Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Die braune, öfters mit siedendem Wasser behandelte Fettmasse wurde unter eine kräftige Presse gebracht, darauf wieder geschmolzen, mit ein wenig Alkohol versetzt und von Neuem stark gepresst. Nach einigen Wiederholungen dieser Operation wird die Masse weiss und der Schmelzpunkt constant. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, scheidet sich daraus beim Erkalten in perlglänzenden Schuppen aus, ist sehr leicht in Aether löslich, schmilzt bei 63,5° C. und hat, einigemal aus Alkohol umkrystallisirt, alle Merkmale der reinen Palmitinsäure Fremy's. Geschmolzen und in Lösung röthet sie Lakmus. Längere Zeit bei 250 bis 300° erhalten leidet sie keine Aenderung im Schmelzpunkt und äussern Ansehen, bei höherer Temperatur destillirt sie unzersetzt über, wiewohl ein wenig gefärbte Masse in der Retorte zurückbleibt, die nachher einen Schmelzpunkt von 72° (Palmiton?) hat. Die destillirte Säure hat denselben Schmelzpunkt, wie die aus alkoholischer Lösung erhaltene.

Nach H. Schwarz (s. dies, Journ. XL, 127) zersetzt sich die aus Palmöl erhaltene Palmitinsäure bei der Destillation und geht schon bei 250—300° in Palmitonsäure

mit 52—53° Schmelzpunkt über. Ich habe nach dem oben beschriebenen Verfahren Palmitinsäure aus Palmöl dargestellt; sie war nicht ganz so farblos, hatte 63,5° Schmelzpunkt und wurde weder bei 260—280°, noch bei der Destillation zersetzt.

In heisser Schwefelsäure löst sich die Palmitinsäure und wird durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. Von siedender Salpetersäure wird sie nur sehr langsam angegriffen. Bei 100° verliert sie nichts an Gewicht und besteht dann in 100 Th. aus:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Atome.	Berechn.
C	75,03	74,91	74,77	74,86	74,84	32	75,00
H	12,39	12,36	12,40	12,49	12,55	32	12,50
O	12,58	12,73	12,83	12,65	12,61	4	12,50

Um den Wassergehalt der Säure zu bestimmen, wurde sie mit fein zerriebenem Bleioxyd geschmolzen. Sie verlor 3,64 p. C., die Rechnung für 1 At. H verlangt 3,52 p. C.

Um ihre Identität mit der aus Palmöl dargestellten Säure zu constatiren, wurden mehre ihrer Salze dargestellt und analysirt.

*Palmitin*, palmitinsaures Lipyloxyd, wurde so rein dargestellt: Der geschmolzene chinesische Talg wurde mit einem Gemenge von Aether und Alkohol versetzt und stark gepresst. Nachdem diese Operation vielmal wiederholt war, krystallisirte man den Pressrückstand zuerst aus Aether-Alkohol, dann aus reinem Aether, bis der Schmelzpunkt constant war. Nach dem Schmelzen krystallisirt die Masse nicht, sondern wird hart, wachsähnlich, brüchig, durchscheinend. Sie ist unlöslich in kaltem Aether und heissem Alkohol, leicht löslich in siedendem Aether, reagirt neutral, schmilzt bei 50,5°, wenn sie aber über den Schmelzpunkt erhitzt war, bei 66,5°, und nach wiederholtem Schmelzen und Erstarrenlassen bei 49°.

Wässrige Kalilösung verseift reines Palmitin nur schwer und man kann aus dem rohen Talg durch begrenzte Menge Kalilösung das Olein zum grössten Theil verseifen, ehe Palmitin angegriffen wird, und auf diese Weise das Palmitin

vorläufig reinigen. Sicherlich ist bei gehöriger Vorsicht dieses der kürzeste Weg, das Palmitin fast ganz rein zu gewinnen.

Bei der Analyse lieferte das Palmitin folgende Resultate:

	Berechn. nach Atom.		Ber. n. Atom.			
C	76,04	76,19	75,92	102	76,36	35
H	12,16	12,03	12,16	98	12,00	33
O	11,80	11,78	11,92	12	11,64	4

$C_2H_2O + C_{32}H_{31}O_2$  oder  $C_{102}H_{98}O_{12} = 3 \cdot C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 6H$ .

*Palmitinsaures Natron.* Die in verdünnter Natronlösung gekochte Säure gab eine Gallerte, die zwischen Leinen gepresst, im Wasserbade getrocknet und in siedendem absolutem Alkohol gelöst wurde. Zu der filtrirten Lösung wurde etwas Wasser gesetzt, um kohlenensaures Natron gelöst zu erhalten, und die beim Erkalten gebildete Gallert aus verdünntem Alkohol in perlglänzenden Blättern gewonnen. Sie sind das reine Natronsalz, schmelzen leicht, zersetzen sich in verhältnissmässig niedriger Temperatur und bestehen, bei  $110^\circ$  getrocknet, aus  $NaC_{32}H_{31}O_2$ , in 100 Theilen:

	Berechnet.			
Säure	88,82	88,84	88,81	88,78
Na	11,18	11,16	11,19	11,22

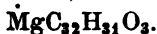
*Palmitinsaure Baryterde.* Eine siedende Lösung von Palmitinsäure in Alkohol, mit ein wenig überschüssigem Ammoniak versetzt und mit wässriger Lösung von essigsaurer Baryterde gefällt, gab einen flockigen Niederschlag, der mit essigsäurehaltigem Alkohol und darauf mit Wasser gewaschen aus  $BaC_{32}H_{31}O_2$  besteht, in 100 Th.:

	Berechnet.			
Säure	76,42	76,39	76,35	76,35
Ba	23,58	23,61	23,65	23,65

*Palmitinsaure Magnesia* ist ein feiner weisser voluminöser Niederschlag, unter der Lupe aus vierseitigen blättrigen Krystallen bestehend, ohne Zersetzung schmelzbar. Man

erhält ihn, wenn die heisse alkoholische Lösung der Säure, die mit Ammoniak und Salmiak versetzt ist, durch essigsaure Magnesia gefällt wird. Die Analyse ergab in 100 Th.

	Berechnet.			
Säure	91,92	91,99	92,02	92,26
Mg	8,08	8,01	7,98	7,74



*Palmitinsaures Bleioxyd*, durch doppelte Zersetzung der alkoholischen Lösung der Natronseife und der wässrigen von  $\text{PbN}^{\ddot{\text{N}}}$ , ist ein krystallinischer Niederschlag, der mit Alkohol und Wasser gewaschen, bei  $108^\circ$  schmilzt, emailartig erstarrt, und in 100 Th. besteht aus:

	Berechnet.			
$\text{C}_{32}$	53,74			53,53
$\text{H}_{31}$	8,86			8,64
$\text{O}_3$	—			6,69
Pb	—	31,43	31,50	31,14

*Palmitinsaures Kupferoxyd* ist ein blaues voluminöses Pulver, welches bei Vermischung des Natronsalzes mit sehr verdünnter Kupfervitriollösung sich ausscheidet. Vorsichtig erhitzt, ist es ohne Zersetzung zu einer grünen Flüssigkeit schmelzbar. Es enthielt 14,07 p. C. Kupferoxyd, die Rechnung verlangt 13,85 p. C.

*Palmitinsaures Silberoxyd* wurde dargestellt einerseits durch Fällung der überschüssiges Ammoniak enthaltenden alkoholischen Lösung der Ammoniakseife mit salpetersaurem Silberoxyd in alkoholischer Lösung, andererseits durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Natronseife und  $\text{AgN}^{\ddot{\text{N}}}$ . Die Analysen des auf erstere Art erhaltenen Salzes stehen unter I. bis V., die des auf letzte Art erhaltenen unter den übrigen Zahlen. Das Salz ist weiss und trocken, am Licht fast unveränderlich. Die Analyse lieferte in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.	V.a.	V.b.
Ag	32,11	32,19	32,04	32,04	32,19	32,15
		VI.	VII.	VIII.	Berechnet.	
Ag		31,46	31,62	31,75	31,97	

Analyse II. und III. von früherer Bereitung und zwei andere IX., X. von meinem Assistenten gaben folgende Zahlen für C und H:

	II.	III.	IX.	X.	Berechnet.
C	52,99	52,95	53,28	52,73	52,88
H	8,50	8,36	8,59	8,75	8,54
O	6,32	6,65	—	—	6,61
Ag	32,19	32,04	—	—	31,97



*Palmitinäther* entsteht, wenn durch eine warme Lösung der Palmitinsäure in sehr starkem Alkohol trocknes Chlorwasserstoffgas geleitet wird. Durch Kochen mit Wasser, Schütteln mit Sodalösung, Lösen in Alkohol und Ausschleiden durch Wasser gereinigt, ist er farblos, hart und brüchig, riecht schwach ätherisch, schmilzt bei 25° und erstarrt krystallinisch. Er ist unlöslich in Wasser, krystallisiert aus Alkohol in langen harten Prismen, destilliert unverändert, wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, aber sogleich von siedender Kalilauge.

Er besteht aus:

		Berechnet.
C	76,08	75,65
H	12,79	12,86
O	11,13	11,49



*Palmiton* entsteht bei der Destillation der Palmitinsäure mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts Ca. Einige Male aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 84° und erstarrt bei 80°. Es bildet weisse perlgänzende Schuppen, erstarrt eben so nach dem Schmelzen und ist dann sehr elektrisch. Weder verdünnte Salpetersäure noch Kali greifen es an. Schwefel-Salpetersäure schwärzt und zersetzt dasselbe. Es ist sehr löslich in Benzin und besteht in 100 Th. aus:

		Berechnet.
C	82,49	82,80
H	13,76	14,02
O	3,75	3,18



*Analyse des vegetabilischen Talgs.* Es wurde dieselbe an- gestellt, um zu erfahren, ob eine Substanz von höherem Kohlenstoffgehalt als Palmitin oder Olein anwesend sei. Die filtrirte Lösung des Talgs in sehr viel Aether wurde destillirt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, im Wasserbad getrocknet, und nachdem die geschmolzene Masse von einigen gelben Flocken abgegossen war, analysirt. Er lieferte in 100 Th.:

$$\begin{array}{r} \text{C} \quad 75,31 \\ \text{H} \quad 11,79 \end{array}$$

Wenn Olein in 100 Th. aus 70,8 C, 11,3 H, 17,9 O besteht, und Palmitin „ „ „ „ 76,36 C, 12,0 H, 11,64 O,

so ergibt sich aus zwei Gleichungen das Verhältniss beider im chinesischen Talg. Denn nennen wir  $x$  die Anzahl Atome von Palmitin und  $y$  die von Olein im Talg und ziehen das Kohlenstoffverhältniss der drei Substanzen, als am wenigsten irrthümlich, in die Gleichung, so haben wir

$$76,36x + 70,8y = 75,31 \text{ und } x + y = 1$$

und  $y$  eliminirend

$$x = \frac{75,31 - 70,8}{76,36 - 70,8} = \frac{4,51}{5,56} = 0,8$$

$$y = 1 - x = 0,2$$

$$\frac{x}{y} = \frac{4}{1}$$

Es befinden sich also Palmitin und Olein im Talg im Verhältniss von nahezu 4 : 1.

Ausserdem schien es wissenswerth, ob die im Talg vorhandene Oelsäure die gewöhnliche Formel besitze. Herr Dr. Ewald schied daher die Säuren aus dem verseiften Talg durch Salzsäure ab, schmolz sie mit Alkohol vermischt bei niedriger Temperatur und presste die erkaltete Masse stark ab. Die filtrirte und mit Alkohol verdünnte Flüssigkeit wurde mit  $\text{Pb}_2\text{A}$  gefällt, der mit Alkohol gewaschene und abgepresste Niederschlag über  $\text{H}_2\text{S}$  im Vacuo getrocknet und aus demselben mit kaltem Aether das ölsäure Blei ausgezogen. Letzteres wurde in der ätherischen Lösung in Gefässen ohne Luftzutritt durch Salzsäure zerlegt, die Lösung der Oelsäure vom  $\text{PbCl}$  ab-

gegossen, der Aether davon abdestillirt und der Rückstand in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung fällte man durch Ammoniak und Chlorbarium reinen weissen ölsauren Baryt, der, mit Aether ausgewaschen, im Vacuo und dann bei 50 bis 60° im Luftbad getrocknet, folgende Zusammensetzung hatte:

				Berechnet.
C <sub>36</sub>	61,80			61,79
H <sub>33</sub>	9,64			9,44
O <sub>3</sub>	6,69			6,87
Ba	21,87	21,79	21,96	21,90

### XXX.

## Ueber das Stärkemehl.

Von

A. Béchamp.

(*Compt. rend. t. XXXIX. No. 14. pag. 653.*)

Im Juli 1853 habe ich eine Notiz\*) über die Regeneration des Stärkemehls aus seiner Nitroverbindung mitgetheilt. Als Beweis führte ich die Blaufärbung des erhaltenen Produkts mittelst Jod an. Blondlot hat die Richtigkeit meines Schlusses bezweifelt. Ich beabsichtige daher, zu beweisen, dass die Eigenschaft, von Jod blau gefärbt zu werden, wesentlich der Stärkesubstanz zukommt.

Durch die Untersuchungen über das Xyloïdin wurde ich zum Studium der Einwirkung der Salpetersäure, Schwefelsäure, krystallisirten Essigsäure, des Zinkchlorürs und der kaustischen Alkalien auf die Stärke hingeführt.

Es ist bekannt, dass die Stärke, ehe sie die Umbildung in Dextrin erleidet, zuerst in eine Modification übergeht, welche man durch Jod färbbares Dextrin genannt

\*) Dies. Journ. LX, p. 186.

hät. Im Gegenwärtigen versuche ich, zu zeigen, dass die Unlöslichkeit der Stärke nicht von ihrer Organisation herrührt und dass in der That eine Modification dieser Substanz existirt, welche in kaltem Wasser löslich ist und zwischen der unlöslichen Stärke und dem reinen Dextrin steht.

In der That, wenn man Stärke mit sehr concentrirter Salpetersäure (eine Mischung aus gleichen Theilen  $\text{NO}_3$ ,  $4\text{HO}$  und  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HO}$ ) behandelt, wandelt sie sich im Anfange in einen dicken Kleister um, welcher sich endlich in einem Ueberschuss der Säure löst\*). Fügt man eine hinreichende Quantität starken Alkohol zu, so scheidet sich alle Stärke in Form einer klebrigen Masse aus, welche, mit Alkohol gewaschen, ein weisses, völlig neutrales Pulver zurücklässt. Diese Substanz ist schon etwas löslich in kaltem Wasser, aber  $\frac{9}{10}$  davon sind unlöslich.

Wenn dagegen die kleisterartige Mischung der Stärke und Säure während 48—60 Stunden sich selbst überlassen ist, oder erhitzt wird bis zum Erscheinen rother Dämpfe, so wird sie völlig flüssig und die Stärke kann dann noch vollständig durch starken Alkohol ausgeschieden werden. Das zur Entfernung der adhärenenden Säure mit Alkohol gewaschene Produkt ist nunmehr vollkommen löslich in kaltem Wasser.

In allen Fällen wird die aufgelöste so wie die unlösliche Substanz durch Jod rein blau gefärbt.

Wird eine dicke Mischung von Stärke und concentrirter Schwefelsäure,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HO}$ , nach ungefähr 4 Minuten andauernder Berührung mit Alkohol behandelt, so verhält sie sich ganz wie ein Gemenge von Stärke und Salpetersäure, d. h. die Stärke wird daraus vollständig ausgeschieden und ist zum Theil löslich in kaltem Wasser geworden. War dagegen die Mischung der Stärke und der Schwefelsäure während einer halben Stunde sich selbst überlassen, so ist die durch Alkohol ausgeschiedene Stärke vollständig löslich in kaltem Wasser.

---

\*) Die erhaltene Flüssigkeit ist vollständig in kaltem Wasser löslich, sie enthält also kein Xyloidin.



Wird krystallisirte Essigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre bis  $100^{\circ}$  mit Stärke erhitzt, so geht die Umbildung in die lösliche Modification in 3—5 Stunden vor sich, ohne dass die Körner ihre Gestalt ändern oder sich auflösen. Sie sind nur gespalten, aber nicht aufgeblättert. Je nach der Dauer der Wirkung kann die Stärke in siedendem Wasser löslich werden.

Die gewöhnliche Essigsäure wirkt lebhafter auf die Stärke und kann die Umbildung in Dextrin unter denselben Umständen hervorbringen.

Eine concentrirte Lösung von geschmolzenem Zinkchlorür, das folglich keine freie Säure enthält, verwandelt in der Kälte die Stärke in Kleister. Dieser Kleister verflüssigt sich im Verlauf von einigen Stunden, bei Steigerung der Hitze bis  $100^{\circ}$  C. Die Mischung kann bis  $140^{\circ}$  erhitzt werden, ohne dass sich eine Spur Dextrin bildet, aber die durch Alkohol aus der zinkhaltigen Auflösung ausgeschiedene Stärke kann, je nach der Dauer der Reaction, vollständig in den in kaltem Wasser löslichen Zustand gebracht werden.

Wird endlich Stärke mit einer sehr concentrirten Lösung von kaustischem Kali oder Natron erwärmt, so verliert sie allen ihren Stickstoff in Form von Ammoniak. Ich habe mich von diesem Freiwerden des Ammoniaks nicht allein durch Lakmuspapier, sondern auch durch Platinchlorid überzeugt.

Auch in diesem Falle scheidet sich, wenn man nach Sättigung des kaustischen Alkalis durch Essigsäure Alkohol zusetzt, alle Stärke aus. Ein kleiner Theil davon ist löslich geworden, der grössere Theil ist in der unlöslichen Modification vorhanden und ist als solcher in kaltem, ja selbst in kochendem Wasser unlöslich.

Niemals bildet sich unter dem Einflusse einer concentrirten kaustischen Alkalilösung Dextrin.

Der desorganisirten, unlöslichen Stärke ist eigenthümlich, dass sie mit warmem Wasser keinen Kleister bildet, dagegen durch Einwirkung von Säuren in lösliche Stärke und hierauf in Dextrin übergeht.

Ich gebe in meiner Abhandlung einige Details, welche deutlich den Uebergang der unlöslichen Stärke in den entschieden löslichen Zustand zeigen werden.

Diese Versuche scheinen mir ausser Zweifel zu setzen, dass die Stärke, wie schon Payen gezeigt hat, in allen ihren Theilen unlöslich ist, obwohl sie aus Schichten verschiedenen Alters besteht, von denen die jüngsten leichter angegriffen werden.

Die folgenden Eigenschaften der löslichen Stärke dienen zur deutlichen Unterscheidung von Dextrin:

- 1) Sie wird durch Jodtinctur rein blau gefärbt.
- 2) Gerbsäure giebt damit einen Niederschlag, wie in der scheinbaren Lösung der gewöhnlichen Stärke.
- 3) Sie trübt Kalkwasser und schlägt Barytwasser nieder. Kohlensäure zersetzt ihre Verbindung mit Baryt nicht.
- 4) Sie wirkt auf das polarisirte Licht eben so wie Dextrin, aber stärker. Ihr Drehungsvermögen ist ( $\alpha$ ) ungefähr gleich  $210^\circ$ .

Die Auflösung der löslichen Stärke durchdringt leicht die Poren einer thierischen Membrane.

Endlich habe ich noch zu beweisen, dass die Auflösung der löslichen Stärke sich von der scheinbaren Lösung der gewöhnlichen Stärke unterscheidet.

Wenn man Stärkekleister mit Wasser kocht und filtrirt, so enthält die filtrirte Auflösung kaum mehr als 0,338 p.C. Stärke. Diese Auflösung trübt sich, wenn man sie im Wasserbade concentrirt, Stärke scheidet sich aus und die filtrirte Flüssigkeit enthält nicht mehr von der gelösten Substanz, als vor der Verdampfung. Eine Auflösung der löslichen Stärke kann im Gegentheil bis zur Syrupsconsistenz abgedampft werden, ohne sich zu trüben.

Ferner sei bemerkt, dass die Blaufärbung der Stärke durch Jod unabhängig von der geringen Menge stickstoffhaltiger Materie ist, welche sie enthält, da die Bläuung auch bei Stärke eintritt, deren Stickstoff in Form von Ammoniak durch kaustisches Kali entfernt worden ist.

Ich habe mich endlich überzeugt, dass die Stärke die Eigenschaft, durch Jod blau gefärbt zu werden, auch in Gegenwart von Speichel und andern thierischen Secretionen beibehält, und dass das Nichterscheinen der Färbung, welches bei Gegenwart geringer Mengen Alkalis beobachtet worden ist, hauptsächlich von einer die Färbung maskirenden thierischen Substanz abhängt.

Sobald die in dieser Richtung unternommenen Versuche beendigt sind, werde ich sie ebenfalls veröffentlichen.

### XXXI.

## Ueber die Verseifung der Oele unter dem Einflusse der sie in den Samen begleitenden Stoffe.

Von

J. Pelouze.

(*Compt. rend. t. XL, No. 12. p. 605.*)

Seit wir aus Chevreul's Arbeit wissen, dass die Fette gleich Aethern oder Salzen angesehen werden können, und wir dadurch mit ihrer regelmässigen Spaltung unter dem Einflusse der Hydrate der Alkalien in besondere Säuren und in Glycerin, bekannt geworden sind, war es leicht vorherzusehen, dass sich analoge Reactionen auch unter andern Umständen zeigen würden. Es ist auch Fremy, indem er diese Arbeiten als Leitfaden benutzte, gelungen, zu beweisen, dass Oele, so wie Fette im Allgemeinen, vollständig durch concentrirte Schwefelsäure in Fettsäuren umgewandelt werden können.

Die vorhergehende Vereinigung der Schwefelsäure mit der Olein- und Margarinsäure, so wie mit dem Glycerin, hindert das Endresultat des Verseifungsprocesses nicht.

Ausser diesen zwei Arten der Verseifung, mit Basen

oder mit Säuren; ist bis jetzt über ihre Umwandlung in Säuren durch andere Agentien nichts bekannt geworden.

Es ist daher von Wichtigkeit, den Stand der Frage, wie er zur Zeit der von mir begonnenen Studien war, hier anzugeben.

Die fremdartigen Substanzen, mit welchen die Fette vermischt sind, üben auf dieselben die nämliche Wirkung aus, wie ein Ferment auf zuckerhaltige Flüssigkeiten; sie bewirken die Zersetzung der glycerinhaltenen Verbindung. Die Fettsäuren, so wie das Glycerinoxyd, welches Letzteres sich manchmal unverändert, wie aus Palmöl, öfters zersetzt, ausscheidet, wie aus den meisten andern Fetten, werden alsdann frei. (Liebig, Lehrb. d. Chemie, II, p. 982.)

Die zur Fermentation der fetten Körper nöthigen Umstände sind dieselben, wie die bei allen Gährungen auftretenden; es müssen dabei mitwirken eine albuminöse Substanz, Wasser, Luft und eine Temperatur von 15—30° C.

Unter diesen Umständen erhitzt sich die Materie und nimmt bald alle Eigenschaften eines ranzigen Fettes an. (Dumas, *Traité de Chimie*, t. VI, p. 373.)

Die geruch- und geschmacklosen Oele erhalten unter dem Einflusse der Luft und der Feuchtigkeit einen unangenehmen Geschmack und sehr anhaftenden Geruch. Die fleischigen, ölhaltigen Früchte, so wie die gequellten ölhaltigen Samen erleiden eine wirkliche Gährung, deren Resultat die Trennung der Säuren vom Glycerin ist.

Ich habe Gelegenheit gehabt, eine ähnliche Entstehung einer freien Säure während der Fäulniss fettreicher Samen zu beobachten. (Boussingault, *Économie rurale*, I. Vol., pag. 300.)

Bernard giebt an, dass der pankreatische Saft die neutralen Fette schnell in Fettsäure und Glycerin umwandle. (*Compt. rend. t. XXVIII. pag. 249 u. 283.*)

Berthelot erwähnt der Säurebildung der natürlichen oder künstlichen Fette, in Berührung mit der Luft, und schreibt diese Umbildung der atmosphärischen Feuchtigkeit zu. Er vergleicht sie mit der Spaltung, welche dieselben Körper in verschlossenen Gefässen bei erhöhter Temperatur unter dem Einflusse des Wassers erleiden.

Endlich erinnere ich daran, dass Boudet und ich schon vor 17 Jahren gezeigt haben, dass das im Handel vorkommende Palmöl aus einem Gemenge von Glycerin, neutralen fettigen Stoffen und einer Säure besteht, deren Menge manchmal  $\frac{4}{5}$  vom Gewichte des Oels beträgt.

Ich will hier nicht von der langsamen Veränderung sprechen, welche die Fette in Berührung mit der Luft erleiden. Dies noch so dunkle Phänomen scheint überdies in sehr entfernter Beziehung zur eigentlichen Verseifung zu stehen. Es ist von einer Sauerstoffabsorption und Kohlensäureentwicklung begleitet, welche bei der eigentlichen Verseifung nicht vorkommt.

Die folgenden Thatsachen lassen eine sehr bestimmte Spaltung in Säuren und in Glycerin, ohne den Einfluss der Luft bei der Reaction, erkennen. Man kann sie folgendermassen kurz zusammenfassen: Wenn die ölhaltigen Samen zerkleinert, also ihre Zellen zerrissen und die Substanzen, aus welchen sie bestehen, in nahe Berührung gebracht werden, so verwandeln sich die in ihnen enthaltenen neutralen Fette in Fettsäure und Glycerin. Es geht hier etwas ähnliches vor, wie man es bei den Trauben, Aepfeln und vielen andern Früchten findet, deren Zucker sich, sobald die ihn vom Ferment trennenden Zellen zerrissen sind, in Alkohol und Kohlensäure verwandelt.

Samen von Lein, Raps, Senf, Mohn, Erdnuss, Sesam, Dotter, Camille; dann Wallnüsse, Haselnüsse, süsse und bittere Mandeln wurden nach einander in einem Mörser zerstoßen. Das entweder durch Druck, durch Aether oder durch Benzin unmittelbar erhaltene Oel enthielt keine oder nur geringe Spuren von Fettsäuren.

Diese öfters wiederholten Versuche bewiesen, dass die Körner in dem Augenblicke, in welchem man sie zerkleinert, ihr sämmtliches Fett in neutralem Zustande enthalten. Es stimmt dies mit dem, was man schon im Allgemeinen über diesen Punkt wusste, überein.

Auf meine Bitte liess Herr Bouquet, Director des grossen chemisch-pharmaceutischen Etablissements des Herrn Menier, unter seinen Augen eine gewisse Quantität der meisten oben erwähnten Samenkörner mahlen und

schickte mir dieselben in steinernen Gefässen mit Kork verschlossen in mein Laboratorium. Die Gewichte der einzelnen Arten von Körnern variierten zwischen 2 und 6 Kilogrammen.

Ich habe bemerkt, dass alle diese Mehlarthen nach Verlauf einiger Tage bedeutende Quantitäten Glycerin und Fettsäure enthielten, und dass diese während einiger Monate unaufhörlich zunahmen.

Die zerstoßenen Körner waren in verschlossene Gefässe gebracht worden, weshalb Grund vorhanden war, zu glauben, es wirke die Luft bei dieser Reaction nicht mit. Ich fand diese Vermuthung bestätigt, indem ich Körner, bei welchen am schnellsten diese Art von freiwilliger Verseifung eintrat, zerstiess und damit steinerne Gefässe vollständig anfüllte, worauf ich dieselben sorgfältig verschloss.

Nach Verlauf einiger Tage habe ich immer sehr leicht wägbare und manchmal beträchtliche Mengen von Fettsäuren erhalten.

Eben so haben mir zu Teig verwandelte Nüsse bei einer Temperatur von 10—25° nach 5 Tagen ein Oel geliefert, das 9 p. C., und nach 8 Tagen ein anderes, das 15 p. C. seines Gewichts an Fettsäuren enthielt.

In Sesamöl habe ich nach 8 Tagen 6 p. C., nach 1 Monat 17,5 p. C. und nach 3 Monaten 47,5 p. C. Fettsäure gefunden.

Das Mohnöl zeigte nahe dasselbe Verhalten.

Die süßen Mandeln gaben nach 3 Wochen ein Oel, das nur 3½ p. C. Fettsäure enthielt; das Oel der Erdnüsse (*Arachis*) enthielt nach Verlauf von 1 Monat 6,3 p. C., nach 3 Monaten 14 p. C.

Lein- und Rapssamen lieferten nach 3 Wochen ein Oel mit 5 bis 6 p. C. Fettsäuregehalt.

Die Verseifung, von der hier die Rede ist, scheint übrigens, was ihre Intensität betrifft, nicht allein mit der Temperatur, sondern mit der Menge der gestoßenen Körner, welche zu dem Versuch verwandt wird, zu variiren. Vollständig verseiftes Oel habe ich bis jetzt noch nicht gefunden, die meiste Fettsäure gab Mohnöl.

Seit 4 Monaten hatte ich den gestossenen Mohnsamen in einem der Thongefässe aufbewahrt, welche mir Herr Bouquet geschickt hatte und erhielt nach Verlauf dieser Zeit daraus ein Oel, das 85 bis 90 p. C. Fettsäure enthielt.

Wenn ich jetzt zu den einfach zerkleinerten Samen, zu den bei der Darstellung der Oele im Grossen entstehenden Oelkuchen übergehe, so muss ich bemerken, dass sie Alle Fettsäuren enthalten und dass, wenn sie alt werden, in ihnen fast nie mehr Oel vorkommt, da das Letztere gänzlich in Säure umgewandelt worden ist.

Es wäre interessant, die in alten Oelkuchen vollständige Umwandlung der neutralen Fette in Säuren, so wie ihren Einfluss auf die Nahrung des Viehes zu untersuchen, und sie vom Anfange dieser freiwilligen Verseifung an zu verfolgen, d. h. von dem Augenblicke an, wo die Samen eben gestossen sind und das Oel ausgezogen wird, bis zu der Zeit, wo die Säuerung vollständig geworden ist.

Es bleiben durchschnittlich 10 p. C. Fettsubstanzen in den Oelkuchen, und es ist kaum wahrscheinlich, dass der neutrale oder der saure Zustand dieser Körper indifferent bei der Nahrung der Thiere sei.

Wenn die ölhaltigen Samen zu Pulver zerrieben und mit Wasser angefeuchtet werden, gehen sie nach einigen Tagen in Fäulniss über und verbreiten einen stinkenden, stark ammoniakalischen Geruch. Die Samen enthalten dann nicht etwa mehr Fettsäure, als einfach zerriebene, sondern merklich weniger als diese. Es scheint, dass das Ferment oder irgend eine dasselbe ersetzende organische Materie zerstört wird und aufhört, auf die neutralen Fette zu wirken. Ich habe vergebens versucht, diese Substanz zu isoliren.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich gefunden, dass der in den Nüssen, Haselnüssen, süssen und bittern Mandeln in beträchtlicher Menge enthaltene Zucker mit dem des Zuckerrohrs identisch ist und dass diese Früchte nicht eine Spur Glucose enthalten. Fast ihr ganzer Zuckergehalt bleibt, nachdem aus den Oelkuchen das Oel durch Pressen entfernt worden ist, in diesen zurück. Die

Kuchen von Nüssen sind so reich daran, dass man nach wenig Augenblicken eine lebhafte Gährung eintreten sieht, wenn dieselben mit Wasser und Bierhefe vermischet werden. Man erhält dadurch ansehnliche Quantitäten von Alkohol, welcher leicht durch Destillation zu trennen ist.

Die Verfahrungsweisen zur Bestimmung der mit den Oelen gemischten fetten Säuren werde ich später genau angeben.

Wenn man sich darauf beschränkt, derartige Mischungen mit absolutem Alkohol zu behandeln, würde man die grössten Fehler begehen. Ich habe in der That gefunden, dass die Auflösung der neutralen Oele in Alkohol durch vorhandene Fettsäuren begünstigt wird. Mischt man Alkohol mit Oel, so beschleunigt man die Auflösung des Letztern, indem man dem Gemische Oelsäure zusetzt; und wenn diese Säure im Verhältniss zum Oel im Ueberschuss vorhanden ist, bewirkt ein weiterer Zusatz von Alkohol keine Trübung mehr.

Bei der Verseifung habe ich eine Erfahrung gemacht, welche zwar mit dem Vorstehenden in keinem Zusammenhange steht, doch aber hier erwähnt werden soll, weil ich glaube, dass sie das Verhalten der starken Basen Kali und Natron, fette Körper viel langsamer als die schwächere Basis Kalk zu verseifen, hinlänglich erklärt. Es war zu vermuthen, dass diese Eigenschaft darin ihren Grund hat, dass sich Kalkmilch viel leichter mit fetten Körpern mischt, als dies bei einer Auflösung von Kali oder Natron der Fall ist.

Die folgenden Versuche machen diese Erklärung wahrscheinlich.

Wenn man ein neutrales Oel in heissem Alkohol löst und eine alkoholische Lösung von Kali zufügt, so verseift sich die bis zum Siedepunkte erhitzte Mischung augenblicklich. Wasser scheidet daraus nicht die geringste Spur von Fett ab und die Lösung giebt mit Salzsäure Fettsäuren, welche vollkommen löslich in Alkalien und in Alkohol sind.

Eben so findet die Verseifung augenblicklich vollständig statt, wenn man ein Oel mit überschüssiger concen-



trirter Schwefelsäure mischt. Das Oel wird vollständig in Fettschwefelsäure und Glycerinschwefelsäure umgewandelt.

In den beiden angegebenen Fällen tritt die Verseifung augenblicklich ein, weil die angewendeten Körper, und die, welche entstehen, sich in allen Verhältnissen mischen und deshalb sehr zahlreiche und innige Berührungspunkte darbieten.

Die Verseifung der Fette mittelst Kali oder Natron in alkoholischer, statt in wässriger Lösung, könnte mit Nutzen bei Vorlesungen angewendet werden, denn sie erfordert zu ihrer Ausführung weniger Zeit, als man zu ihrer Beschreibung braucht. Bis jetzt bedurfte man zur Ausführung dieses interessanten Versuchs, in der bisherigen Weise, viel zu viel Zeit, um denselben vor den Augen eines Auditoriums während einer Vorlesung ausführen zu können.

Dieselbe Leichtigkeit der Ausführung findet bei der Verseifung der Oele mittelst concentrirter Schwefelsäure statt.

Da ich von den Fettschwefelsäuren Fremy's gesprochen habe, möchte ich noch hinzufügen, dass die Rückstände von der Reinigung des Rapsöls hauptsächlich aus diesen Säuren und Glycerinschwefelsäure bestehen. Diese Rückstände, deren Preis fast plötzlich von 5 Frcs. auf 60 Frcs. per 100 Kilogrm. gestiegen ist, werden in der Weissgerberei angewendet und besonders bei der Gewinnung des Alkohols aus Runkelrüben, um den während der Gährung entstehenden Schaum zu vertilgen. Die Industriellen, welche davon Gebrauch machen, werden sich daran zu erinnern haben, dass diese Rückstände nicht, wie man glaubt, blos durch färbende und kohlige Substanzen verunreinigte Oele sind, welche Letztere durch die Behandlung des Oels mit Schwefelsäure entstehen, sondern dass sie hauptsächlich Doppelsäuren enthalten und keine Fettsäure erzeugen können, ohne zu gleicher Zeit eine gewisse Quantität Schwefelsäure abzuscheiden. Eine mir aus Lille durch Herrn Kuhlmann zugesandte Probe solcher Rückstände war in kaltem Wasser vollständig löslich, obgleich dieselbe bei oberflächlicher Betrachtung mit Oel hätte verwechselt werden können. Thenard, der Erfinder der Brennöl-

Reinigung, hatte bemerkt, dass sich die Reinigung nur mit sehr concentrirter Schwefelsäure bewerkstelligen lässt, welcher Umstand jetzt durch genaue Kenntniss der Natur der Reinigungsrückstände erklärlich ist. Die in meiner Arbeit enthaltenen neuen Thatsachen werden auch einige Anwendung finden.

So ist das Leinsamenmehl, je nachdem es frisch oder alt ist, neutral oder sauer. Es wirkt natürlich dann nicht auf gleiche Weise als Heilmittel. Hiervon muss aber Leinsamenmehl ausgeschlossen werden, das schon lange Zeit bereitet, sodann aber in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt worden ist. Ich habe öfters im Handel Leinsamenmehl gefunden, dessen Oel vollständig in Säure übergegangen war.

Eben bereitete Mandelmilch von süssen Mandeln enthält neutrales Oel, aber schon am andern Tage beginnt dieses Oel sich zu säuern.

Jedes Speiseöl wird eine verschiedene Zusammensetzung und mithin einen verschiedenen Geschmack besitzen, je nachdem die Samen, aus denen es gewonnen wurde, nach kürzerer oder längerer Zeit gepresst worden sind. Die besten Speiseöle sind diejenigen, welche unmittelbar nach dem Zerstoßen der Samen ausgepresst werden.

Die alten Oelkuchen können sehr vortheilhaft zur Fabrikation einer billigen Seife verwendet werden. Es genügt, sie mit alkalischem Wasser zu mischen, nur ist die Vorsicht zu gebrauchen, geringe Quantitäten vorrätzig zu nehmen, denn nach 12 bis 14 Tagen beginnen die darin enthaltenen albuminösen Substanzen, sich zu zersetzen und einen unangenehmen Geruch zu verbreiten.

In einer spätern Abhandlung werde ich eine neue Anwendung von theilweise gesäuerten Oelen bekannt machen, welche ich bei der Fabrikation des Türkischroth gemacht habe.

---

Chevreul hat beobachtet, dass Samen, welche aus Afrika geschickt worden waren, eine fettsäureähnliche Substanz, ähnlich dem Leichenfett, enthielten, welche

grösstentheils an Kalk gebunden war. Er fand später, dass der frische Samen eine ölige, verseifbare und eine stickstoffhaltige Substanz enthielt, dass die verseifbare Materie zufällig in der sie einschliessenden holzigen Hülle eine vollständige Verseifung erlitten hatte, und zu gleicher Zeit die stickstoffhaltige Substanz verschwunden war. Fand nun diese Verseifung durch Kalk statt, oder war sie, wovon man bis jetzt noch kein Beispiel kannte, durch Wirkung eines Ferments entstanden? In diesem Falle würde die Verbindung mit Kalk eine spätere Wirkung nach der Verseifung gewesen sein. Chevreul will dies nicht entscheiden. Wie dem auch sei, für unsere gegenwärtige Kenntniss lebender Körper ist die Untersuchung derjenigen, welche wie Ferment wirken, oder, wie man zu sagen pflegt, durch ihre blossе Gegenwart, anscheinend ohne Veränderung in ihrer Zusammensetzung und ohne Verbindungen einzugehen, einer der wichtigsten Gegenstände; denn es giebt viele Erscheinungen in der organischen Natur, welche sich der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft, wie sie sich in den meisten Fällen äussert, in welchen man organische Stoffe energischen Wirkungen aussetzt, entziehen.

Chevreul fügt noch hinzu: Die Samen, von denen es sich handelt, sind von der Grösse eines Daumengliedes; sie stammen von einem Baume, *Pentadesma* (Afzelius). Die mit Aether behandelten Kerne gaben an diesen ungefähr die Hälfte ihres Gewichts ab.

Die Lösung liess eine fettsäureähnliche, bei  $54^{\circ}$  C. schmelzbare Substanz zurück, welche aus zwei Säuren bestand, von welchen die eine bei  $60^{\circ}$ , wie Margarinsäure, die andere noch viel leichter schmelzbar war.

Der nochmals mit Aether behandelte Rückstand bestand aus der bei  $60^{\circ}$  schmelzbaren Säure, verbunden mit Kalk und sehr geringen Mengen von Magnesia.

Die frischen, von Gabon gekommenen Samen gaben Chevreul im Laufe des Monats October 1853 folgende Resultate:

100 Th. der Kerne gaben 63,63 Fett; dieses gab bei Behandlung mit Magnesia 0,05 bei  $60^{\circ}$  schmelzbare Fett-

säure. Der mit Magnesia behandelte Rückstand gab an Aether noch 0,95 neutrales, bei 18—20° C. schmelzbares Oel ab.

Diese Resultate beweisen, dass das Oel des Pentadesma im natürlichen Zustande neutral ist, und dass die Säuerung in den Körnern durch eine eintretende Veränderung erzeugt wird.

Ueberdies gaben die Kerne nur 2,02 p. C. Asche. Chevreul kennt den Ursprung des Kalkes nicht, welcher in den veränderten Petadesma-Körnern mit der Fettsäure verbunden war.

---

## XXXII.

### Ueber die Veränderungen, welche die neutralen Fette in Berührung mit der atmosphärischen Luft erleiden.

Von

Berthelot.

(*Journ. de Ph. et de Chim. 3. Sér. t. XXVII. Févr. 1855, pag. 96.*)

Beim Ranzigwerden oxydiren sich die Fette und werden sauer. Der dabei auftretende unangenehme Geruch und Geschmack der zersetzten Fette rührt von der Bildung verschiedener Fettsäuren her, welche bald präexistiren im neutralen Fette, bald erst durch Oxydation desselben entstehen.

Die erwähnten Veränderungen der Fette scheinen durch die Gegenwart verschiedener in den Geweben der Pflanzen und Thiere, aus welchen die Fette ausgezogen worden sind, enthaltener Stoffe hervorgerufen und beschleunigt zu werden.

Bei der Umänderung der natürlichen Fette sind diese drei Erscheinungen: die Säurebildung, die Oxydation und

die Wirkung der fremden Substanzen im Allgemeinen gleichzeitig und so zu sagen untrennbar. Daher ist es schwierig, die Wirkung jeder derselben zu unterscheiden.

Es fragt sich, ob diese Vereinigung der drei Phänomene aus der Natur der Fette selbst herzuleiten sei, so wie ferner, ob sich ein reines Fett in Berührung mit der Atmosphäre nothwendig verändern müsse; und ob diese Veränderung eine constante und gleichzeitige Bildung der oxydirten und sauren Produkte einschliesst?

Dieser letzte Punkt ist um so schwieriger zu entscheiden, als alle natürlichen Fette die äusserst leicht oxydirbare Oleïnsäure in Form von Oleïn enthalten.

Die von mir dargestellten künstlichen Fette gaben Veranlassung zu einigen neuen Versuchen über diese Frage. Ich habe in der That neutrale Fette von vollkommener Reinheit auch mit anderen Säuren, als Oleïnsäure, durch Synthese erhalten. Gewisse dieser Fettsäuren sind unter den gewöhnlichen atmosphärischen Zuständen unveränderlich.

Die oben erwähnten Versuche sind von dreierlei Art:

1) Neutrale Fette wurden in schlecht verschlossenen Flaschen während einer gewissen Zeit sich selbst überlassen.

2) Es wurde das unter gewissen Bedingungen von denselben absorbirte Volumen des Sauerstoffgases bestimmt.

3) Einige derselben wurden bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung des Wassers unterworfen.

### *I. Wirkung der atmosphärischen Luft.*

1) Die künstlichen Oleïne werden in einigen Wochen sauer.

2) Die Valerine, aus Valeriansäure und Glycerin gebildet, werden ebenfalls sauer und nehmen den Geruch der Valeriansäure an.

3) Die Butyrine säuern sich mit grosser Schnelligkeit, aber nur schwach.

4) Die Acetine, aus Essigsäure und Glycerin gebildet, werden in Berührung mit der Luft schwach sauer.

5) Das Benzoëcin, aus Benzoësäure und Glycerin zusammengesetzt, wird mit der Zeit sauer.

Alle diese Verbindungen sind flüssig. Man sieht, dass sie sich wie die Fette und die natürlichen Oele säuern. Ich wollte nun prüfen, ob diese Erscheinung beständig mit ihrer Oxydabilität zusammenhänge.

## II. Absorption des Sauerstoffgases durch neutrale Fette.

Diese Versuche wurden so ausgeführt, dass man ein bekanntes Gewicht des Fettes in ein bestimmtes Volumen Sauerstoffgas brachte. Bald wurden die Versuche über Quecksilber, bald in verkorkten Flaschen über Wasser angestellt. Auf gleiche Weise prüfte ich, welchen Einfluss die Gegenwart von Messing und die von Bleioxyd auf die Oxydation hervorbringe. Endlich untersuchte ich auch die Oxydation der den Fetten correspondirenden Aether. Auf diese Weise suchte ich den Einfluss zu beurtheilen, welchen der bald durch Glycerin, bald durch Alkohol neutralisirte saure Körper ausübte. Es ist übrigens bekannt, dass sich die Aether, wie die neutralen Fette, an der Luft säuern.

1) Den von Süssure beobachteten Thatsachen über die Oxydation der Oele (*Ann. de Ch. et de Ph. t. XLIX, p. 225*) füge ich folgende bei: Natürliches Olein absorhirt im Dunkeln während  $2\frac{1}{2}$  Monat 6 p. C. seines Gewichts von Sauerstoffgas. Sind Messingfeilspähne oder ist Bleioxyd anwesend, und wirkt gleichzeitig Tageslicht ein, so steigt die Absorption bis zu 8 p. C.

Der Oleinsäureäther absorhirt im Dunkeln mit Sauerstoff zusammengebracht nur 1 p. C., in Gegenwart von Messing nimmt derselbe etwas mehr auf.

2) Die Valerine absorbiren in einer feuchten Sauerstoffgas-Atmosphäre im Verlauf von  $2\frac{1}{2}$  Monat ausserordentlich geringe Quantitäten; ihre Absorptionsfähigkeit wird erst durch vorhandene Messingspähne bemerklich; sie steigt dadurch ungefähr bis 2 p. C. vom Gewichte der Oele.

3) Die Butyrine mit oder ohne Beifügung von Messingstaub oder Bleioxyd absorbiren in  $2\frac{1}{2}$  Monat von feuchtem Sauerstoffgas nicht wahrnehmbare Quantitäten.

Dasselbe gilt vom Butteräther, einer Verbindung, welche gleichfalls einer freiwilligen Säuerung fähig ist.

4) Das Diacetin absorbirt in  $2\frac{1}{2}$  Monaten und im Dunkeln 1 p. C. Sauerstoffgas. Bei Gegenwart von Messing in derselben Zeit dagegen 5 p. C.

Der Essigäther absorbirt unter denselben Verhältnissen ungefähr die nämliche Quantität Sauerstoffgas.

5) Das Monobenzoëcin absorbirt während  $2\frac{1}{2}$  Monat kein wahrnehmbares Volumen, eben so der Benzoëther.

Also können gewisse Glycerinverbindungen, die Butyrine, das Benzoëcin sich säuern, ohne sich zu oxydiren. Die gleichzeitig mit den correspondirenden Aethern angestellten Versuche zeigen in der Hinsicht in diesen Verbindungen dieselben Eigenschaften, wie die neutralen Fette.

Eine solche Annäherung lässt schliessen, dass in diesen verschiedenen Verbindungen die Oxydation besonders von der speciellen, entweder durch Glycerin oder durch Alkohol neutralisirten, Säure abhängt. Die Säuerung ist dagegen eine den Fetten und Aethern eigenthümliche Erscheinung, insofern dieselben allgemein aus mit Alkohol oder Glycerin verbundenen Säuren bestehen.

Also scheint die Bildung einer Säure auf Kosten der neutralen nicht oxydirbaren Fette aus ihrer directen Trennung in Säure und Glycerin zu resultiren und folglich die Gegenwart von Wasser oder Feuchtigkeit zu erfordern.

Dieses Verhalten des Wassers geht aus den folgenden Versuchen von selbst hervor.

### III. Einwirkung des Wassers auf die neutralen Fette.

1) Wenn man 1,3 Grm. natürliches Olein mit 1 Grm. Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 6 Stunden bei  $220-225^{\circ}$  erhitzt, so zersetzt sich ein grosser Theil des Oleins in Oleinsäure und Glycerin. Letzteres findet sich im Wasser und ist von merkwürdiger Reinheit.

Dieser Versuch erinnert an die Umbildung der neutralen Fette in Fettsäuren und ihre Destillation mit Hülfe eines überhitzten Dampfstroms, nur dass er unter genauer bestimmten Bedingungen ausgeführt ist, sowohl was die

Temperatur, als die Bestimmung der Produkte der Reaction betrifft.

2) Wird Wasser während 63 Stunden mit Divalerin auf 100° erwärmt, so bewirkt es die Regeneration von etwas Valeriansäure.

3) 1,2 Grm. Dibutyryn, 6 Stunden mit 1 Grm. Wasser bei 220° in Berührung gelassen, zersetzte sich unter Freiwerden von ungefähr  $\frac{2}{3}$  seiner Buttersäure.

4) Habe ich mit einigen Aethern analoge Versuche gemacht\*).

Das Wasser zersetzt also unter geeigneten Umständen die neutralen Fette schnell in Fettsäure und Glycerin.

Von einer ähnlichen, aber langsameren Wirkung des atmosphärischen Wassers scheint mir die Säuerung der nicht oxydablen Fette abzuhängen. Diese langsame Wirkung der Feuchtigkeit ist, wie ich glaube, die Hauptursache der allmählichen Säuerung der neutralen Fette. Die Gegenwart der fremdartigen Stoffe spielt hauptsächlich eine beschleunigende, aber keineswegs eine wesentliche Rolle dabei. Die Oxydation endlich ist ein begleitendes Phänomen, das vor Allem durch die Gegenwart des Oleins bedingt ist.

---

### XXXIII.

## N o t i z e n .

1) *Ueber das Vorkommen des Aldehyds im Weine, Essig, destillirten Essig und Branntwein, so wie über einige neue Reactionen des Aldehyds, welche dasselbe mit der Glucose gemein hat.*

M. Lahens machte die Beobachtung, dass eine Lösung von weinsaurẽm Kupferoxyd - Kali durch einen schon längere Zeit aufbewahrten Essig reducirt wurde (*J. de Ph. et de Ch. 3e Sér. t. XXVII, pag. 37*). Auch bei wieder-

---

\*) Dies. Journ. LXI, p 159.



holter Destillation dieses Essigs, wodurch derselbe von jeder allenfalls darin vorkommenden Verunreinigung mit kleinen Mengen von Zucker befreit sein müsste, so wie auch mit andern Proben von im Wasserbade destillirtem Essig erhielt der Verf. dieselbe Reaction.

Da chemisch reine Essigsäure und Holzessigsäure keine Reduction des weinsauren Kupferoxyd-Kalis hervorbrachte, so schloss der Verf. auf die Gegenwart einer fremden und zwar flüchtigen Beimengung im oben erwähnten Essig.

Es lag die Vermuthung auf Gegenwart von Aldehyd jedenfalls am nächsten, und wirklich erhielt der Verfasser, nachdem er den Essig mit Kalkmilch neutralisirt und dann destillirt hatte, im Destillate alle charakteristischen Reactionen des Aldehyds. Von dieser Beimischung hängt auch die Eigenschaft ab, sich beim Erwärmen mit Kali zu bräunen.

Durch künstliche Zusammensetzung eines aldehydhaltigen Essigs erhielt er den Beweis, dass das so flüchtige Aldehyd bei seinem gleichzeitigen Vorkommen mit Essigsäure sehr wenig flüchtig wird, wodurch der Umstand, dass sich noch in Jahre lang aufbewahrtem Essig Aldehyd vorfindet, genügend erklärt wird.

Zur Lösung der Frage, ob das Aldehyd im Essig schon präexistire, oder erst durch die Destillation desselben erzeugt werde, wurden vom Verf. folgende Versuche ausgeführt:

Er mischte 2 Vol. Weinessig mit 1 Vol. Aether bei 60° C., um das Aldehyd ganz oder wenigstens theilweise durch den Aether auszuziehen, decantirte den Aether und theilte ihn in zwei Portionen.

Die erste Portion wurde unter allen Vorsichtsmassregeln, durch welche die Bildung von Aldehyd aus Aether durch Einwirkung des Lichts und der Atmosphäre verhindert wird, bei 100° C. mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali behandelt, wodurch eine vollkommen deutliche Reaction eintrat.

Die zweite Portion gab bei Behandlung mit Ammoniakgas das von Liebig beschriebene Aldehydammoniak.

Es präexistirt also das Aldehyd im Essig, wenn auch vielleicht durch Destillation desselben noch mehr gebildet wird.

Indem der Verf. mit Wein, Branntwein und Alkohol dieselben Versuche anstellte, zeigte sich, dass diese Flüssigkeiten gleichfalls in vielen Fällen aldehydhaltig sind.

Der Branntwein und der Wein scheinen immer aldehydhaltig zu sein, während mehrere Proben von gewöhnlichem Alkohol keine Spur von Aldehyd zeigten.

Die Uebereinstimmung des Aldehyds und des Traubenzuckers in ihren Reactionen beschränkt sich nicht allein auf ihr gleiches Verhalten gegen Kali und weinsaures Kupferoxyd-Kali. Der Verf. fand, dass Aldehyd die Kalkmilch eben so gelb färbt, wie dies Traubenzucker thut; er fand ferner, dass die Glucose, eben so wie das Aldehyd, beim Erwärmen mit salpetersaurer Silberoxydlösung eine Reduction zu metallischem Silber veranlasst.

Am leichtesten wird die Unterscheidung Beider sein, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne abdestillirt und das Destillat auf Aldehyd, und den Rückstand auf Glucose mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali prüft. Da es möglicherweise noch andere Körper geben kann, welche weinsaures Kupferoxyd-Kali reduciren, so kann man von der Gegenwart des einen oder des andern dieser beiden fraglichen Substanzen erst dann vollkommen überzeugt sein, wenn auch alle andern charakteristischen Reactionen des Aldehyds oder Traubenzuckers eintreten.

## 2) Gallussäure,

welche in der Photographie gewöhnlich als Reductionsmittel angewendet wird, lässt sich bekanntlich nicht ohne Zersetzung längere Zeit in wässriger Lösung aufbewahren. W. Crookes (Phil. Mag. März 1855. Vol. IX. No. 58, p. 225) hat daher ein anderes Lösungsmittel gesucht und dies ist Alkohol und Essigsäure. Man löst 2 Unzen Gallussäure in 6 Unzen Weingeist von 87,6 p. C. Tralles und vermischt die erkaltete und filtrirte Flüssigkeit mit 2 Drachmen

Eisessig. Die so bereitete Lösung hält sich sehr lange Zeit unzersetzt und wird bei Zusatz von Wasser nicht gefällt, man kann daher für photographische Zwecke  $\frac{1}{2}$  Drachme davon noch mit 2 Unzen Wasser versetzen und erhält dann eine Lösung von der sonst gewöhnlichen Stärke. Es ist aber alsdann nöthig, die Silbersalzlösung nur in kleinen Portionen allmählich zuzugiessen, je nachdem die Entwicklung des Bildes es zu erfordern scheint.

3) *Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Strontianerde und der schwefelsauren Kalkerde vermittelt der kohlsauren Alkalien.*

Von H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Die schwefelsaure Strontianerde und die schwefelsaure Kalkerde verhalten sich gegen kohlsaure Alkalien auf eine ganz andere Weise, wie die schwefelsaure Baryterde. Sie werden schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig durch die Lösungen der einfach- und zweifach-kohlsauren Alkalien zersetzt, und diese Zersetzung findet auch statt, wenn man zu den Lösungen bedeutende Mengen von schwefelsaurem Alkali hinzufügt. Durchs Kochen wird die Zersetzung beschleunigt. Die schwefelsaure Strontianerde erfordert eine längere Zeit zur vollständigen Zersetzung durch die kohlsauren Alkalien, als die schwefelsaure Kalkerde.

Auch die Lösung des kohlsauren Ammoniaks bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Zersetzung der schwefelsauren Strontianerde und der schwefelsauren Kalkerde.

Durch das verschiedene Verhalten dieser beiden Erden im schwefelsauren Zustande und der schwefelsauren Baryterde ist es leicht, diese bei quantitativen und qualitativen Untersuchungen von jenen zu scheiden.

Durch die Lösungen der schwefelsauren Alkalien erfolgt keine Zersetzung der kohlsauren Strontianerde und

der kohlensauren Kalkerde, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch durchs Kochen. Auch die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks verändert nicht die beiden kohlensauren Erden bei der gewöhnlichen Temperatur: aber beim Erhitzen werden sie mit Leichtigkeit durch dasselbe zersetzt.

Der Verf. zeigt endlich, wie bei qualitativen Untersuchungen die drei Erden durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Reagentien mit Sicherheit und Leichtigkeit neben einander zu erkennen sind.

4) *Ueber das Verhalten der verschiedenen Basen gegen Lösungen ammoniakalischer Salze und namentlich gegen die Lösung von Chlorammonium.*

Von H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen hat sich der Verfasser überzeugt, dass durch kein Mittel so sicher die schwach- oder stark-basische Eigenschaft der verschiedenen Metalloxyde erkannt werden kann, als durch die Behandlung derselben mit Lösungen geruchloser ammoniakalischer Salze, und namentlich mit einer Salmiaklösung. Alle metallischen Basen von der atomistischen Zusammensetzung  $2R + O$ , und von  $R + O$  zersetzen die Lösung des Salmiaks, entwickeln daraus Ammoniak und lösen sich auf, wenn ihre Chlorverbindungen löslich im Wasser sind. Selbst auch die Basen, welche zwar unstreitig von der Zusammensetzung  $R + O$  sind, aber doch schon zu den schwächeren gehören, und durch kohlensaure Baryterde, bisweilen auch selbst durch Wasser aus den Lösungen ihrer Salze bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden werden können, sind fähig, durchs Erhitzen mit einer Chlorammoniumlösung dieselbe zu zersetzen und sich aufzulösen.

Dagegen sind die Basen von der Zusammensetzung  $2R + 3O$ , so wie die, welche noch mehr Sauerstoffatome

enthalten, nicht im Stande, selbst durch langes Kochen mit einer Salmiaklösung dieselbe zu zersetzen, so dass durch das Verhalten der verschiedenen Oxyde gegen diese Lösung die atomistische Zusammensetzung der Basen am besten festgestellt werden kann.

Nur eine einzige Ausnahme hat dieses, wie es scheint, allgemein geltende Gesetz. Die Beryllerde kann nämlich die Salmiaklösung zersetzen und sich auflösen. Aber von allen Basen von der Zusammensetzung  $2R + 3O$  ist diese Base unstreitig die stärkste, so dass auch viele Chemiker ihr die Zusammensetzung  $R + O$  geben. Nur die Uebereinstimmung in der Krystallform der dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesenen Beryllerde mit der der Thonerde und das mit Letzterer übereinstimmende Atomvolum, konnten den Verf. früher bestimmen, der Beryllerde die Zusammensetzung  $2Be + 3O$  zukommen zu lassen.

Uebrigens verliert die Beryllerde die Eigenschaft, die Chlorammoniumlösung zu zersetzen, wenn sie vorher sehr stark erhitzt worden ist.

### 5) Ueber das Thiosinäthylammoniumjodid.

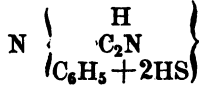
Um Aufschluss über die rationelle Zusammensetzung des Thiosinamins zu bekommen, hat C. Weltzien (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 103) die Einwirkung des Jodäthyls auf dasselbe untersucht.

Wenn eine alkoholische Lösung von Thiosinamin mit Jodäthyl erwärmt wird, so erhält man beim Verdampfen eine in Wasser, Weingeist und Aether lösliche krystallinische Masse, die an der Luft unter Ausscheidung von Jod gelb wird. Sie besteht in 100 Th. aus:

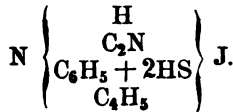
				Berechnet.
C	25,51	—		26,47
H	5,02	4,87		4,78
J	—	—	46,55	46,69

entsprechend der Formel  $C_{12}H_{13}N_2S_2J$ , d. h. sie ist die Jodverbindung von Thiosinäthylammonium oder die Jodwasserstoffverbindung von Hinterberger's Thiosinäthylamin.

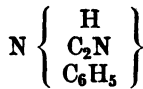
Da das Thiosinamin durch sein Verhalten gegen Basen sich weder als ein Ammoniummolekül, noch als eine Schwefelcyanverbindung documentirt, so betrachtet der Verf. dasselbe als ein Ammoniakmolekül folgender Constitution:



Durch Hinzutreten von Jodäthyl zu demselben entsteht die Jodverbindung eines Ammoniummoleküls, des Thyosinäthylammoniums:

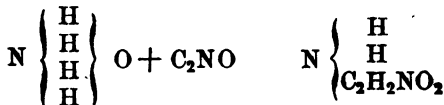


Wird das Thiosinamin durch Quecksilberoxyd zerlegt, so entsteht aus ihm unter Abscheidung von Schwefelquecksilber Sinnamin, ein neues Ammoniummolekül von der Formel:

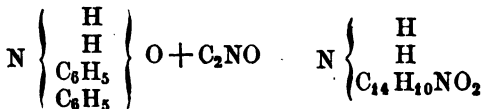


und das aus dem Senföl entstehende Sinapolin würde mit Gerhardt als Diallylharnstoff betrachtet werden können, und der Diallylharnstoff andererseits als cyansaures Diallylammoniumoxyd. So würde man analog dem zweifachschwefligsauren Aldehydammoniak gegenüber dem Taurin folgende metamere Verbindungen aufstellen können, von denen freilich einige noch nicht dargestellt sind.

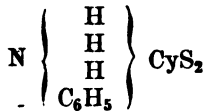
Cyansaures Ammoniumoxyd.      Harnstoff.



Cyans. Diallylammoniumoxyd (?).      Sinapolin.

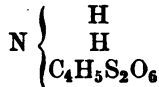
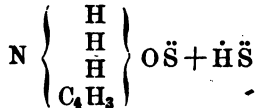


Schwefelcyanallylammonium (?). Thiosinammin.



Zweifach-schwefligs. Aldehyd-  
Ammoniak (Acetylammoniumoxyd).

Taurin.



Ein Versuch, direct Aethyl-Harnstoff-Ammoniumjodid, analog den von Wurtz aus schwefelsaurem Methylinamin etc. dargestellten Verbindungen (s. dies. Journ. LIII, p. 44) aus Jodäthyl und Harnstoff in zugeschmolzenen Röhren zu gewinnen, gelang nicht.

#### 6) Ueber die Darstellung des Sauerstoffs im Grossen

durch Zersetzung des Wassers giebt D. Müller (*Compt. rend. t. XL, No. 16. Avril 1855, pag. 906*) einige Bemerkungen. Folgende Thatsachen bildeten den Ausgangspunkt seiner Arbeit.

1) Eine Lösung von Chlor in Wasser, in einem Glasgefäss eingeschlossen, zersetzt sich nach und nach in Chlorwasserstoffsäure und freien Sauerstoff.

2) Chlor und Wasserstoff verbinden sich unmittelbar unter allen Umständen bei Einfluss der Wärme.

Es ist demnach nichts natürlicher, als diese grosse Affinität des Chlors zum Wasserstoff zur Zersetzung des Wasserdampfes bei einer hohen Temperatur anzuwenden. Unter dem Einfluss der Wärme verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wasserdampfes zu gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, während Sauerstoff frei wird. Ein kleiner Theil des Letzteren kann sich mit Chlor zu Ueberchlorsäure verbinden, der grössere Theil dagegen bleibt im freien Zustande mit Chlorwasserstoffgas zurück. Indem man das Gasgemenge durch ein mit Wasser gefülltes Gefäss gehen lässt, löst sich das Chlorwasserstoffgas auf, während reines Sauerstoffgas zurückbleibt.

Die zur Verbindung geeignete Temperaturerhöhung ist ungefähr  $+120^\circ \text{C}$ .

## XXXIV.

# Stauroskopische Beobachtungen.

Von

Prof. F. v. Kobell.

(Gel. Anz. d. k. Bayr. Akad. d. W.)

(Hierzu eine Steindrucktafel.)

Ich habe meine Untersuchungen mit dem Stauroskop\*) fortgesetzt, und an einigen geeigneten Krystallen die Drehwinkel gemessen und die Kreuzrichtungen oder Absorptionsrichtungen, wie man sie auch nennen kann, näher zu bestimmen gesucht. — Von der richtigen Construction des Instruments, der gehörigen Stellung des Turmalins etc. überzeugt man sich leicht, wenn man eine gute Spaltungstafel von Anhydrit den Quadratseiten der Trägerplatte parallel und das Drehrohr auf den Nullpunkt des graduirten Bogens einstellt. Das Kreuz des Calcits muss dann in normaler Stellung erscheinen, nämlich die Arme horizontal und vertikal stehend. Erscheint das Kreuz etwas gedreht und war die Anhydritplatte genau gestellt worden, so ist meistens nur ein geringes Verschieben des Turmalins nöthig, um die Correction herzustellen, wenn sonst das Instrument gehörig gearbeitet ist. Für die allgemeine Untersuchung, ob ein Krystall ein- oder zweiäxig sei, hat man ausser der geeigneten Wahl der Flächen noch wesentlich die *Dicke* der Blättchen zu beachten. Sollen die Charaktere verlässlich sein, so dürfen die Blättchen nicht unter  $\frac{1}{8}$  —  $\frac{1}{6}$  Linie dick genommen werden. Wenn sie ausserdem nur die Trägeröffnung decken, welche nicht eine Linie gross zu sein braucht, so können sie untersucht werden. Mehrere Muskowite und die Phlogopite zeigen in ganz dünnen Blättchen kein Drehen und über-

---

\*) Das Gefäss des beschriebenen Stauroskops (s. dies. Journal Bd. LXIV, p. 389) verfertigt Mechanikus Stollnreuther in München (ohne Turmalin und Calcit) für 14 fl. rh.



haupt keine Veränderung des Kreuzes, während sie diese Erscheinung deutlich zeigen, wenn Blättchen von obiger Dicke genommen werden. Bei Krystallen, die nicht so äusserst vollkommen spaltbar sind, wie die Muskowite etc., kommt man selten in den Fall, sehr dünne Blättchen untersuchen zu können, und kann sich über den optischen Charakter bei ihnen also weniger täuschen. Da die tesseralen Krystalle das Kreuz auch nicht verändern, so könnte bei den einaxigen Krystallen in so ferne eine Verwechslung entstehen, als man durch ihre basischen Flächen sieht, wo ebenfalls keine Kreuzänderung beim Drehen vorkommt, man darf sie aber dann nur stark geneigt auf den Träger befestigen und untersuchen, so werden sie das Kreuz drehen, während es die tesseralen Krystalle in keiner Lage verändern. Bei diesen kann eine dergleichen Veränderung nur durch Reflexionen entstehen, wenn man sie ausserhalb des Instruments untersuchen will, befinden sie sich aber auf dem Drehcylinder im Rohre, so kommen diese Reflexionen nicht vor. In den meisten Fällen entscheidet aber die Krystallisation schon, denn hat man es mit Spaltungsplatten zu thun, so weiss man, dass nach den krystallographischen Gesetzen Spaltbarkeit in einer oder zwei Richtungen bei den tesseralen Krystallen nicht vorkommen kann, ein Spaltungsstück mit drei Spaltungsrichtungen bietet aber bei einem doppelt brechenden Mineral immer Flächen, welche beim Durchsehen und Drehen das Kreuz verändern. Bei den Messungen wurden die Krystallplättchen von oben angegebener Dicke, oder auch dicker, angewendet und im Falle des Anschleifens, parallele Flächen hergestellt. Letzteres ist übrigens nicht unbedingt nothwendig und es genügt, wenn eine Krystallfläche der Ebene des Trägers parallel liegt, die gegenüberliegende kann dann ohne Aenderung des Resultats der Beobachtung immerhin nicht vollkommen parallel sein. Dagegen ist das genaue Einstellen der zu beobachtenden Fläche nach der Ebene des Trägers und noch mehr das ihrer Kanten oder Seiten zu den Quadratseiten ein wesentliches Erforderniss einer verlässigen Messung. Wenn diese Kanten oder Seiten nicht über 2''' lang sind und die

Krystallplatte über  $1\frac{1}{2}$ ''' dick, so muss man sehr behutsam einstellen, oder es können bedeutende Fehler gemacht werden. Sind die Flächen, welche eine Kante bilden, nicht eben oder ist eine derselben gestreift, so können Unrichtigkeiten beim Einstellen vorkommen, da die Streifen bekanntlich von sich wiederholenden Combinationen herühren und die vermeinte Kante nur in aneinandergereihten, sehr kleinen Kantentheilen der oft nicht gleichförmig aggregirten Individuen erscheint, also mancherlei Unterbrechungen und Verschiebungen erleidet. Dieses ist vorzüglich der Fall, wenn die Streifen nicht in der Ebene der Fläche liegen, welche man beobachtet, sondern wenn sie zu ihr geneigt sind, wie die Streifen der Prismenflächen gegen die Pyramidenflächen an den Randkanten des brasilianischen Topas, des Vesuvians von Mussa etc.

Geht aber die Streifung in der Ebene des Trägers parallel der Kante, auf welcher man die Drehung untersucht, so dient sie zur Erleichterung beim Einstellen. Da auf jeder Fläche nur eine Kreuzrichtung vorkommt, so ist es auch nicht nothwendig, ihre Lage z. B. bei Pyramidenflächen durch Messen auf jeder Seite des Dreiecks zu bestimmen, das Messen auf *einer* Seite oder Kante ist hinreichend, wenn diese die erforderliche Beschaffenheit hat, nämlich gerade und nicht zu kurz ist. Die Kreuzstellung auf der andern Seite lässt sich dann leicht durch Rechnung finden, wenn man die ebenen Winkel der Fläche kennt, welche aus den Neigungswinkeln berechnet werden. Nur der Controle wegen ist es zweckmässig, auf solchen Flächen die Drehwinkel auf zwei oder allen drei Seiten zu bestimmen. Da die Kreuzlagen mit den Elasticitätsaxen und optischen Axen zusammenhängen und die Verhältnisse und Winkel dieser, an Mineralien, welche wir zu derselben Species rechnen müssen, mannigfaltig schwanken, so ist vorauszusehen, dass auch hier solche Schwankungen sich finden werden. Sind dergleichen aber in unregelmässiger Bildung des Krystalls begründet, so werden sie sich an verschiedenen Individuen von gleichem Fundort nicht constant erweisen. Ich habe schon früher bemerkt, dass man Messungen kein Vertrauen schenken darf, welohe mit

einem verzerrten Kreuzbild erhalten wurden. Diese Verzerrungen sind wohl in den meisten Fällen Folge unvollkommener Bildung des Krystalls. Sie kommen öfters vor und gewöhnlich nur nach *einer* Seite der Drehung und daraus erklärt sich auch, dass die scheinbar normalen Kreuze beim Drehen nicht immer um  $90^\circ$  auseinander liegen, sondern der Winkel zuweilen um  $6^\circ$ — $8^\circ$  differirt. Aus diesem Grunde ist auch das Kreuzbild zum Beobachten besser, als das Bild eines zweiaxigen Krystalls, weil eine Verzerrung an Ersterem leichter erkannt wird als an Letzterem. Ich wiederhole auch, dass nicht anhaltendes, sondern öfteres Durchsehen, nachdem man das Auge etwas ruhen liess, zur richtigen Beurtheilung der Stellung des Kreuzes zweckdienlich ist.

Ich habe unter den geprüften Krystallen auch solche aufgenommen, deren Verhalten wohl vorauszusehen war, ich that es aber, weil man in diesem Gebiete öfters auf ganz unerwartete Anomalien gestossen ist, wie Boracit, Analcim, Apophyllit etc. bekannte Beispiele sind.

*Hexagonales System.* Durch die basische Fläche verhielt sich der *Pyrosmalith* wie die früher angegebenen Krystalle, das Kreuz wurde beim Drehen nicht verändert. Eben so beim *Xanthophyllit*, *Clintonit* und *Disterrit*. Den Letztern ausgenommen, konnten von diesen Mineralien hinlänglich dicke und durchsichtige Blättchen untersucht werden. Gleiches Verhalten zeigte der *Brucit* von Hoboken, der *Hydrargillit* von Schischimskaja Gora im Ural und der *Chalkophyllit*. Der *Kammererit* zeigte sich ebenfalls *einaxig*, ich konnte hinlänglich dicke, durchsichtige Tafeln untersuchen, die Krystallisation kann also nicht die des Ripidolith sein.

Die *Biotite*, welche nach den neuern Untersuchungen zum Theil oder alle zweiaxig sind, verhalten sich in sehr dünnen Blättchen und meistens sind nur solche der Farbe wegen hinreichend durchsichtig, den einaxigen Mineralien vollkommen gleich, sie verändern das Kreuz beim Drehen nicht, nur ein Abbrechen und Verschieben der Ringe ist meistens bemerkbar. Solches zeigen aber auch entschieden einaxige Mineralien durch die basischen Flächen, wie der Apophyllit. Nach den Beobachtungen von Sillimann,

Senarmont, Blake, Dove, Dana, Grailich u. A. ist der optische Axenwinkel der meisten Biotite  $5^{\circ}$  und unter  $5^{\circ}$ , und Grailich\*) ist der Ansicht, dass sich ihnen ohne bestimmte Grenzen die Phlogopite anschliessen, deren Axenwinkel bis etwa  $17^{\circ}$  steigt. Letztere können, wie schon gesagt worden, leicht als zweiachsig erkannt werden, da sie meistens in hinlänglich dicken Tafeln noch durchsichtig genug sind, an den Biotiten aber kann der Charakter der Zweiachsigkeit zur Zeit im Stauróskop nicht immer nachgewiesen werden. Dove hat für das Erkennen solcher Krystalle deren dichroitische Eigenschaft oder ungleiche Absorption des Lichtes benutzt, in Folge welcher sie das Farbenbild einer gekühlten Glasplatte im polarisirten Licht hervorrufen, wenn sie als analysirend statt des Turmalins gebraucht werden.

Ich habe mich überzeugt, dass der Biotit von Monroe das Farbenbild ziemlich deutlich hervorbringt, doch auch nicht viel mehr, als wenn man eine geeignete Calcitplatte einschaltet, auch ein braunrother Biotit von Aschaffenburg zeigte das Bild, doch nur sehr schwach, dagegen zeigten es andere Biotite nicht und mit vielen Krystallblättern, selbst gefärbten, wie von Klinochlor, von einem etwas bräunlichen Muskowit von  $65^{\circ}$  opt. Axenwinkel, war kein Bild hervorzubringen, während dieselben und noch dünnere Blätter im Stauroskop sogleich und entschieden als zweiachsig zu erkennen waren. Es scheint also dieses Kennzeichen ziemlich beschränkt und ist vielleicht von der Art des gekühlten Glases abhängig (ich gebrauchte einen Würfel von 1 Zoll Seitenlänge).

Wie mit den Biotiten verhält es sich mit solchen Ripidolithen, welche der dunkeln Farbe oder geringen Durchsichtigkeit wegen nur in sehr dünnen Blättchen beobachtet werden können. Sie verändern beim Drehen das Kreuz nicht, obwohl sie zweiachsig sind und die Krystallisation nach Kokscharow's Untersuchungen neuerlich als klinorhombisch bestimmt wurde\*\*). So habe ich namentlich an

\*) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. zu Wien. Bd. XI, p. 65.

\*\*) Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd. II, Lief. 9.

dem von mir zuerst untersuchten Ripidolith von Achmatof eine deutliche Veränderung des Kreuzes, wie sie andere zweiachsig Mineralien zeigen, nicht beobachten können, weil die Blätter zu dünn genommen werden mussten, dagegen erschien sie sehr bestimmt, in der Art wie beim Talk, an einem weniger gefärbten durchsichtigen und fast  $\frac{3}{4}$ ''' dicken tafelförmigen Krystall von demselben Fundort, eben so an einem Ripidolith aus dem Zillerthal, welcher mit Sphen und Zirkon vorkommt, an einem in Blättern von  $\frac{1}{6}$ ''' schön smaragdgrünen, durchsichtigen, von Hollersbach im Pinzgau, welcher auch mit Sphen und Magnetit vorkommt und an dem lichte grünen aus dem Piemontesischen, der den hyazinthrothen Grossular begleitet. Der *Klinochlor*, sowohl der amerikanische als der bayerische, zeigen sich entschieden zweiachsig, wenn sie in Blättern von  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ ''' dick untersucht werden. Waren die Blätter vom amerikanischen Klinochlor dicker, so zeigte sich die Veränderung weniger, das Kreuz blieb dunkel, änderte aber beim Drehen etwas die schwarze Farbe. Der Ripidolith dürfte sich demnach zum Klinochlor verhalten wie der Biotit zum Phlogopit, d. h. sie unterscheiden sich nur durch kleineren oder grösseren Winkel der optischen Axen. Da aber nach Unterschieden in diesen Winkeln allein nicht Mineralspecies aufgestellt werden können, so werden künftig die Phlogopite der Species Biotit und der Klinochlor der Species Ripidolith einverleibt werden müssen, da eine vermeintliche Verschiedenheit durch eine und zwei optische Axen, nach welcher sie bisher getrennt wurden, sich nicht erwiesen hat. Wenn aber Kokscharow meint, man solle nun den Ripidolith Klinochlor nennen, so wäre das eben so wenig zu rechtfertigen, als wenn man den Biotit künftig als eine Varietät des Phlogopit ansehen und statt diesen Biotit zu nennen, jenem den Namen Phlogopit geben wollte. Am Namen ist freilich wenig gelegen, an der Verwirrung aber, die aus einer solchen Handhabung der Nomenklatur entspringt, ist allerdings viel gelegen.

Der *Pennin* von Zermatt ist einachsig, am *Chlorit* aus dem Salzburgerischen konnte ich beim Drehen nur ein schwaches Trennen der Kreuzarme bemerken.

Den *Eudialyt* und derben *Nephelin* (Eläolith) konnte ich auf den basischen Flächen nicht beobachten. Splitter, welche ich untersuchte, drehten deutlich das Kreuz. Der *Eudialyt* kann dadurch vom *Almandin* sogleich unterschieden werden. — Der *Chabasit* stellt auf den Rhomboëderflächen das Kreuz nach den Diagonalen wie gewöhnlich.

Von Interesse war mir die Untersuchung eines *Skalenoëders* von Calcit. Die gebrauchten Krystalle waren von der gewöhnlichen Varietät, deren Scheitelkantenwinkel  $144^{\circ} 24'$  und  $104^{\circ} 38'$ , der Randkantenwinkel  $= 132^{\circ} 58'$ . Aus mehreren Messungen ergaben sich die Drehwinkel, wenn die Kanten  $ac$ ,  $ab$ ,  $bc$  Fig. 4 horizontal eingestellt wurden, für  $ac = 28-29^{\circ}$  nach links ( $\alpha$ ), für  $ab = 6-7^{\circ}$  nach rechts ( $\beta$ ), für  $bc = 17-18^{\circ}$  nach links ( $\gamma$ ). Besonders die Kanten  $ac$  und  $bc$  waren an einer Platte, an welcher zur Krystallfläche eine parallele angeschliffen war, gut zu messen.

Aus den angegebenen Neigungswinkeln berechnen sich die ebenen Winkel des Dreiecks Fig. 4 in  $a = 54^{\circ} 40'$ , in  $b = 24^{\circ} 18'$ , in  $c = 101^{\circ} 2'$ , ferner berechnen sich die ebenen Winkel des horizontalen Querschnitts durch die Randkanten Fig. 15 in  $a = 141^{\circ} 47'$ , in  $b = 158^{\circ} 13'$ . Man ersieht aus diesem Schnitte und der eingeschriebenen Basis der Hexagonpyramide, wie die Kreuzebenen  $cd$  und  $cb$  liegen. Die Rechnung ergibt, dass der 12-seitige Querschnitt die Skalenoëderfläche so schneidet, dass an der stumpferen Seitenkante ein ebener Winkel von  $97^{\circ} 25'$  entsteht, woraus weiter folgt, dass eine Ebene, welche rechtwinklig auf den Seiten dieses Querschnittes steht, mit der Randkante des Skalenoëders einen Winkel von  $117^{\circ} 55'$  bilden muss. In Fig. 4 ist diese Ebene durch  $bd$  angegeben. Es ist aber  $117^{\circ} 55' - 90^{\circ} = \alpha =$  dem Drehwinkel auf der Randkante  $ac$ , welcher sich in dieser Weise zu  $27^{\circ} 55'$  berechnet. Daraus ergeben sich die Drehwinkel auf  $ab = 7^{\circ} 25'$  und auf  $bc = 16^{\circ} 53'$ .

Die Kreuzrichtung auf den Flächen des Skalenoëders stellt sich also nach den Höhenlinien der Flächen seiner holoëdrischen dihexagonalen Pyramide oder rechtwinklig auf die Seiten seines horizontalen 12-seitigen Querschnitts.

**Quadratisches System.** An der Pyramide des *arsenik-sauren Kalis* stellte sich das Kreuz normal auf die Randkanten wie beim Vesuvian von Mellit. Auf den Prismenflächen stand es ebenfalls normal in der Richtung der Hauptaxe.

Die Krystallisation des *Kryolith* ist wahrscheinlich quadratisch, denn ich konnte an dem Blättchen einer der Spaltungsflächen das Drehen und Bleichen des Kreuzes deutlich beobachten, während eines von ähnlicher Dicke von einer andern Spaltungsfläche das Kreuz nicht veränderte. *Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk* verhielt sich normal.

Das *gelbe Cyaneisenkalium* zeigt sich, wie schon früher angegeben, auf den vollkommenen Spaltungsflächen, die man als die basischen annimmt, nicht quadratisch, sondern optisch zweiaxig. Ich hatte sehr klare Tafeln mit ebenen Flächen zur Beobachtung und stellte ich die Seiten *ab* und *ac* Fig. 1 nacheinander horizontal ein, so erhielt ich den Drehwinkel nach rechts zwischen  $32^{\circ}$  und  $35^{\circ}$ . Nimmt man  $33^{\circ}$ , so schneidet also die Absorptionsrichtung den ebenen Winkel in *a* unter  $33^{\circ}$  und  $57^{\circ}$ . Ob die Krystalle eine klinorhombische Combination sind, und ob die ebenen Winkel der Spaltungsflächen wirklich  $90^{\circ}$  messen oder vielleicht nur annähernd, muss weitem Untersuchungen überlassen bleiben, ich will nur bemerken, dass ich an einer schönen kleinen Tafel mit dem Turmalin ein Ring-system beobachtet habe, dessen gebogene schwarze Arme sich beim Drehen merklich von einander entfernten. Auch dieses Verhalten spricht für zwei optische Axen.

Der sogenannte *Kolophonit* dreht das Kreuz und kann damit von Grossular und Allochroit leicht unterschieden werden. Ueberhaupt sind zur Unterscheidung von Mineralien, welche tesseral und anders krystallisiren, ganz kleine Bruchstücke, wenn sie nur  $\frac{1}{6}$  Linie dick sind, ausreichend, so z. B. zur Unterscheidung der Granaten vom Vesuvian, des Liparit (Flussspath) vom Apatit etc.

**Rhombisches System.** Die Prismen von *Prehnit* und *Natrolith* zeigten, die Seitenkante der Turmalinaxe parallel gestellt, das Kreuz normal, auf der basischen Fläche des Prehnit stellte es sich wie immer nach den Diagonalen,

eben so am Schwefel. Zwillings- und Drillingskrystalle von *Aragonit*, die Seitenkanten der Prismen vertikal gestellt, zeigen das Kreuz normal wie einfache Krystalle.

An einem geschliffenen Würfel von *Cordierit*, von 2<sup>'''</sup> Seitenlänge, wurden im Stauroskop die Flächen untersucht, durch welche im gewöhnlichen Licht das Mineral fast farblos oder nur wenig gelblich erscheint (für das Prisma von 120° die makrodiagonale Fläche 1). Es erschien das Kreuz in einer Stellung, trübe weiss auf dunklem Grund, beim Drehen um 45° erschien es lichte weiss, die Farben der Ringsegmente lebhaft, beim Drehen um 90° wie gewöhnlich schwarz aufweissem Grund. Auf der zweiten ähnlichen, nur etwas bläulich gefärbten Fläche (der brachydiagonalen 2) zeigte sich das Kreuz in einer Richtung wie gewöhnlich schwarz aufweissem Grund, um 90° gedreht aber schwarz auf schön blauem Grund.

Durch die Flächen mit einer violblauen Farbe zeigt sich das Kreuz in einer Stellung vollkommen deutlich auf bläulichweissem Grunde, um 90° gedreht, verdunkelt sich das Bild unkenntlich. Es hängen diese Erscheinungen mit dem Dichroismus zusammen, der die Polarisation dieses Minerals auffallender begleitet, als bei andern. Wenn man den *Cordierit*würfel als analysirend gebraucht und durch die Flächen auf eine Calcitplatte gegen den Spiegel sieht, so ist für die Fläche 1 in der einen Stellung das Kreuz bläulichschwarz, in der zweiten weiss, für die Fläche 2 in einer Stellung schön blau, in der zweiten weiss, für die Flächen, nach welchen das Mineral violblau erscheint, zeigt das Kreuz in der einen Stellung dicke schwarze Büschel auf blauem Grund, in der andern ist es blau, die Bilder dunkel. Man muss, um diese Erscheinungen deutlich zu sehen, den Würfel auf dem Träger des Drehcylinders mit etwas Wachs auflegen, weil sonst das Seitenlicht wie bei allen dergleichen Versuchen störend einwirkt.

Als zweiaxig zeigten sich der blättrige *Talk*, der *Pyrophyllit*, *Margarodit*, *Euphyllit*, *Corundophyllit*, *Emerylit* und das glimmerähnliche Mineral, *Astrophyllit*, welches den *Leukophan* begleitet. Der *Antigorit* und *Bastit* erwiesen sich ebenfalls als zweiaxig.



Die *Muskowite* zeigen in verschiedenen dicken Blättern beim Drehen das Kreuz blau, gelb, rosa, grün, violett in verschiedenen Nüancen, die Bilder gehören zu den schönsten des polarisirten Lichts. Von  $\frac{1}{3}$  Linie dick löschen viele dieser Glimmer das Kreuz beim Drehen um  $45^\circ$  ganz aus.

An einigen Rhombenpyramiden habe ich die Drehwinkel auf den Flächen gemessen. Da diese Flächen ungleichseitige Dreiecke sind und nur ein Kreuz erscheint, so versteht sich von selbst, dass die Winkel auf den drei Seiten dreierlei sein müssen. Man kann selten alle drei Seiten oder Kanten von der Fläche eines einzigen Krystalls zu den Messungen benutzen, und meistens sind dazu mehrere Individuen nothwendig, an welchen bald diese, bald jene Kante die gehörige Länge hat. Dabei sind Unterschiede beim Drehen auf derselben Kante bemerkbar und ist für denselben Winkel die Drehung nach rechts oder auch nach links. Der Grund hievon liegt darin, dass die Kante, zu welcher sich das Kreuz neigt, für zwei diese Kante bildende Flächen links oder rechts sich befindet. Wenn sich z. B. das Kreuz auf der Randkante gegen die stumpfere Scheitelkante neigt, so findet die Drehung nach links statt, wenn diese Kante zur rechten Seite der Randkante liegt, dagegen nach rechts, wenn sie zu ihrer Linken liegt, versteht sich, wie schon gesagt, für denselben Drehwinkel.

Vom *Topas* konnte ich fünf kleine Platten untersuchen, drei von Krystallen aus Brasilien und zwei von einem farblosen Krystall vom Ural.

Die Drehwinkel am brasilianischen *Topas* konnten wegen der Kürze der Kanten meistens nur auf den stumpferen Seitenkanten *ab* Fig. 5 bestimmt werden. Sie gaben, wenn die Kanten horizontal eingestellt wurden, im Mittel  $26^\circ$  nach rechts und auf *ac*  $5^\circ$  nach rechts, *bc* konnte nicht gemessen werden.

Mit den Neigungswinkeln der Flächen an den Scheitelkanten  $ab = 141^\circ 7'$ ,  $bc = 101^\circ 52'$  und an den Randkanten  $ac = 90^\circ 55'$  ergeben sich die ebenen Winkel in  $a = 69^\circ 40'$ ,  $b = 73^\circ 52'$  und  $c = 36^\circ 58'$ . Aus dem

Drehwinkel  $\alpha = 26^\circ$  folgt  $\beta = 5^\circ 40'$  und  $\gamma = 47^\circ 22'$  (letztere Drehung für die Lage der Fläche wie Fig. 5 nach links).

Die gemessenen Kanten waren nicht über  $2'''$  lang, ich glaube aber doch die Messungen anführen zu müssen, weil namentlich der Drehwinkel auf  $ab$  bei den drei Krystallen wenig differirte.

Ein anderes Resultat gab eine schöne Platte von einem sibirischen Krystall, an welchem aber wegen der vorhandenen Domen nur die Randkante bestimmt werden konnte. Sie war  $3'''$  lang und sehr vollkommen gebildet, die Prismenfläche ganz eben. Die Drehung war auf  $ac$  bei mehrfach wiederholten Messungen fast ohne Schwanken  $= 10^\circ$ ; daraus würde  $\alpha = 30^\circ 20'$  und  $\gamma = 43^\circ 2'$  folgen.

Eine Platte von demselben Krystall, an welcher zu einer schönen Fläche der Pyramide von  $127^\circ 36'$  Randkantenwinkel (2P) eine parallele angeschliffen war, gab auf der Randkante den Drehwinkel  $= 5^\circ$ . Andere Kanten liessen sich nicht bestimmen.

Aus den Scheitelkantenwinkeln von  $130^\circ 27'$  und  $74^\circ 59'$  und aus dem Randkantenwinkel von  $127^\circ 36'$  ergeben sich die ebenen Winkel der Pyramidenfläche an der stumpfern Scheitelkante  $ab$  (gegen die Randkante)  $= 76^\circ 52'$ , an der schärfern Scheitelkante  $bc$  (gegen die Randkante)  $50^\circ 5'$ , im Scheitel  $= 53^\circ 3'$ .

Mit dem gemessenen Drehwinkel für die Randkante  $ac = 5^\circ$  nach rechts, berechnen sich die Drehwinkel auf  $ab = 18^\circ 8'$  nach rechts und auf  $bc = 34^\circ 55'$  nach links. Fig. 2.

Aehnliche Differenzen wie hier hat man in der Neigung der optischen Axen zur Mittellinie am brasilianischen Topas und an dem farblosen schottischen beobachtet.

Am Schwefel zeigte sich das Kreuz auf der Randkante  $3^\circ - 4^\circ$  von der normalen Stellung abweichend, an einer etwas dicken Krystallplatte schien es fast normal zu sein, die Drehwinkel auf den Scheitelkanten stimmten aber mit dieser Stellung nicht hinlänglich überein, um sie als Anhaltspunkt nehmen zu können. Ich erhielt an einer Platte für die schärfere Scheitelkante (von  $84^\circ 58'$ )  $bc$  Fig. 6,

welche rechts an der Randkante  $ac$  lag, beim horizontalen Einstellen eine Drehung von  $15^\circ$ — $16^\circ$  nach links und von einem andern Krystall für die stumpfere Scheitelkante  $ab$ , welche ebenfalls rechts an der Randkante gelegen war, wie in Fig. 7 eine Drehung von  $19^\circ$  nach links.

Aus dem Randkantenwinkel von  $143^\circ 24'$  (Kupfer) und aus den ebenen Winkeln der Basis von  $101^\circ 56' 44''$  und  $78^\circ 4' 16''$  berechnen sich die ebenen Winkel in  $a = 73^\circ 43'$  (an der stumpfern Scheitelkante), in  $c = 68^\circ 51'$  (an der weniger stumpfen Scheitelkante) und in  $b = 35^\circ 26'$  (am Scheitel). Geht man von dem Drehwinkel auf  $ab = \alpha = 19^\circ$  nach links aus, so ist der Drehwinkel für  $bc = \beta = 16^\circ 26'$  und nach rechts für  $ac = \gamma = 4^\circ 43'$  nach links. Dieses gilt für die Pyramidenfläche Fig. 7. Für die Pyramidenfläche Fig. 6, wo die Scheitelkante  $ab$  links an  $ac$ , und die Scheitelkante  $bc$  rechts an  $ac$ , also gegen Fig. 7 verkehrt liegen, sind zwar die Drehwinkel die nämlichen, aber die Richtung ist eine andere, die Drehung auf  $ab$  geht nach rechts, auf  $bc$  nach links, auf  $ac$  nach rechts.

Am *Bittersalz*, *Zinkvitriol* und *rhombischen Nickelvitriol* zeigte sich an der gewöhnlich als Stammform geltenden Rhombenpyramide das Kreuz normal auf der stumpferen Scheitelkante oder kommt der Winkel wenigstens einem rechten ziemlich nahe. Die Krystalle waren indessen nicht vollkommen genug, um befriedigende Resultate für die Drehwinkel auf den andern Kanten zu gewinnen, so viel aber zeigt sich deutlich, dass die Ebenen der Kreuzrichtung mit der Ebene, in welcher am Bittersalz die optischen Axen liegen, nichts gemein haben, denn diese steht rechtwinklig auf der Hauptaxe, während jene wie  $xx$  in Fig. 3 die Hauptaxe  $bc$  nahezu unter  $30^\circ$  und  $60^\circ$  schneiden ( $abcd =$  dem brachy-diagonalen Hauptschnitt).

*Ammoniakbrechweinstein*. Am gewöhnlich vorkommenden Sphenoid war auf den Kanten mit dem Neigungswinkel von  $64^\circ$  der Drehwinkel  $52^\circ$ — $53^\circ$ , auf den basischen Spaltungsflächen stellte sich das Kreuz nach den Diagonalen.

Im *klinorhombischen System* habe ich bei nachstehenden Mineralien die Drehwinkel bestimmt.

**Gyps.** Ein ausgezeichnetes Spaltungsstück von Pariser Gyps wurde einmal mit  $ac$  (Fig. 8) = dem muschligen Blätterdurchgang, parallel der Turmalinaxe oder vertikal eingestellt, der stumpfe ebene Winkel  $a$  oben links. Die Drehung war nach rechts  $a = 40^\circ$ , nach links  $50^\circ$ , dann wurde  $ab$  = dem faserigen Blätterdurchgang vertikal eingestellt, der stumpfe ebene Winkel  $a$  unten links. Die Drehung war nach rechts  $\beta = 15^\circ$ , nach links  $75^\circ$  nach dem Mittel mehrer Messungen. Die Richtungen  $xx$  sind die Richtungen, für welche das schwarze Kreuz erscheint. Sie halbiren die ebenen Winkel in  $a$  und  $c$  nicht, sondern bilden in  $c$  mit dem faserigen Durchgang  $15^\circ$ , mit dem muscheligen  $50^\circ$ , in  $a$  die entsprechenden Complementary. Dieses gäbe die ebenen Winkel zu  $65^\circ$  und  $115^\circ$ . Sie betragen in Wirklichkeit  $66^\circ 14'$  und  $113^\circ 46'$ .

Es fällt also die Kreuzrichtung hier nahezu in die Lage der von Neumann angenommenen optischen Mittellinie, welche nach ihm in dem spitzen ebenen Winkel  $c$  mit dem muscheligen Durchgang  $49^\circ 44'$  und mit dem faserigen  $16^\circ 30'$  bildet. Dieses ist übrigens nur zufällig und verhält sich z. B. beim Euklas anders.

Die Drehwinkel auf dem gewöhnlich vorkommenden Prisma von  $111^\circ 14'$  fand ich  $42\frac{1}{2}^\circ - 44^\circ$  und entsprechende Complementary. War das Klinodoma von  $143^\circ 28'$  nach vorne gekehrt und wurde die links an der stumpfen Seitenkante liegende Prismenfläche der Turmalinaxe parallel eingestellt, so war die Drehung  $44^\circ$  nach rechts, auf der rechts anliegenden Fläche war sie  $44^\circ$  nach links, dann wieder so nach links und auf der vierten Fläche wieder nach rechts, 1 und 3, und 2 und 4 correspondirend. Eine grössere Platte der gewöhnlich vorkommenden hemitropischen Bildung hinter den Turmalincylinder des Staurosops gehalten, zeigte die rechts und links geneigten Kreuzbilder neben einander wie in Fig. 9.

**Euklas.** Es wurde ein Spaltungsstück von einem Prisma, welches an den Enden das Klinodoma von  $106^\circ$  zeigte, vertikal so eingestellt, dass der stumpfe ebene Winkel der Tafel oben links lag, Fig. 10. Gesehen wurde durch die klinodiagonale Fläche. Der Drehwinkel nach links war

$39^{\circ}$ — $40\frac{1}{2}^{\circ}$ , nach rechts die Complementary. Die Absorptionsrichtung schneidet also den spitzen ebenen Winkel Fig. 10 (Neigung der Endfläche zur Hauptaxe) unter  $10^{\circ}$  und  $40^{\circ}$ , fällt also mit der optischen Mittellinie, welche *ab* parallel ist, nicht zusammen.

*Orthoklas.* Es wurde an einem Spaltungsstück die klinodiagonale Fläche (eine parallele war angeschliffen) so eingestellt, dass die Endfläche *ab* Fig. 11 der Turmalinaxe parallel lag. Der Drehwinkel war nach links  $6^{\circ}$ . Daraus ergibt sich der Drehwinkel für *ac* (dieses vertikal gestellt) nach rechts  $20^{\circ}$ . Er wurde zu  $19^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  beobachtet. Die Absorptionsrichtung schneidet also den stumpfen ebenen Winkel in *a* in  $20^{\circ}$  und  $96^{\circ}$ .

Wurde das Prisma der Turmalinaxe parallel eingestellt und die Drehung auf den vier Flächen gemessen, so zeigten sich manchmal Differenzen von mehreren Graden, ich überzeugte mich aber, dass sie theils in unvollkommener Bildung des Krystalls, theils darin ihren Grund hatten, dass die Kanten nicht immer die gehörige Länge hatten, um das Einstellen sicher zu machen. Die Kanten waren an dem besten Krystall, den ich bestimmen konnte, wenig über  $2''$  lang, der Krystall selbst  $3''$  hoch, aber mit ebenen Flächen. Für genaue Messungen sollen die Kanten länger und die Platten etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 Linie dick sein. Als Mittel aus mehrfach wiederholten Messungen ergaben sich die Drehungen, wenn die Flächen an der Kante, auf welcher die Endfläche ruht (diese nach vorne gedreht), von links anfangend nach rechts herum *a, b, c, d* heißen, auf *a* nach rechts  $32^{\circ}$  und mit demselben Winkel auf *b* nach links, auf *c* nach links, auf *d* nach rechts.

*Diopsid.* Sowohl an den prismatischen Krystallen von Schwarzenstein im Zillerthal als an denen von Mussa in Piemont war die Drehung auf der klinodiagonalen Fläche für die Lage der Kante des Klinodomas *u* von  $131^{\circ} 29'$ , wie in Fig. 14 nach rechts  $40^{\circ}$ . Von dem Schwarzensteiner Diopsid wurden zwei schöne Platten mit abgeschliffenen Flächen beobachtet.

Die Prismenflächen, Spaltungsstücke der Varietät von

Schwarzenstein zeigten Drehwinkel von  $33^{\circ}$ — $35^{\circ}$  und die Complementary.

*Amphibol.* Von diesem Mineral sind durchsichtige Krystalle sehr selten, ich fand aber einzelne Stellen an Spaltungsstücken eines schwedischen Tremolits und konnte auch dergleichen vom sogenannten Strahlstein aus dem Zillerthal untersuchen. Die Winkel waren zwar nur annähernd zu bestimmen, ich führe sie aber an, weil man bis jetzt von dem optischen Verhalten des Amphibols fast nichts kennt. Die Drehwinkel ergaben sich, wenn die Prismenaxe der Turmalinaxe parallel gestellt wurde, für den Tremolit =  $15^{\circ}$ , für den Strahlstein =  $17$ — $18^{\circ}$ .

*Stilbit.* An einer schönen Tafel konnte die Drehung auf  $s$  und  $s'$  Fig. 13 bestimmt werden. Nach Quenstedt neigt sich  $s$  zur Axe unter  $23^{\circ}36'46''$  und  $s'$  unter  $25^{\circ}43'10''$ , ferner ist  $s:t = 119\frac{1}{2}^{\circ}$  und  $s':t = 109\frac{1}{2}^{\circ}$ . Wenn  $o$  die orthodiagonale Fläche oder eine parallele Kante, so ist  $s:o = 156^{\circ}23'14''$ .

Wurde  $s$  der Turmalinaxe parallel gestellt, so war die Drehung rechts  $12$ — $13^{\circ}$ , wurde  $s'$  durch Verschieben auf dem Träger in dieselbe Lage gebracht, so war die Drehung links  $37$ — $39^{\circ}$ . Nimmt man den Drehwinkel auf  $s$  zu  $12^{\circ}$  an, so berechnet sich mit den angeführten Neigungswinkeln der Flächen zu einander der Drehwinkel auf  $s' = 37^{\circ}$  und wenn  $0$  oder die Hauptaxe vertikal gestellt wird, so muss die Drehung  $11^{\circ}36'46''$  betragen.

*Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak.*  $\text{ZnS} + \text{NH}_4\text{OS} + 6\text{Aq.}$  Es wurden zwei ausgezeichnete Krystalle so eingestellt, dass die Axe des Prisma's von  $109^{\circ}30'$  der Turmalinaxe parallel und die Endfläche nach vorne lag. Die Drehung war auf der links von der stumpfen Seitenkante liegenden Prismenfläche im Durchschnitt  $7$ — $9^{\circ}$  nach links, auf der zweiten rechts an dieser Kante liegenden nach rechts  $7$ — $9^{\circ}$ , auf der dritten eben so nach rechts und auf der vierten so nach links.

Ganz ähnlich verhielten sich die isomorphen Verbindungen, wo das Zinkoxyd durch Eisenoxydul oder Mangan oxydul vertreten wird.

*Zucker.* Wurde das Prisma (von  $101^{\circ}30'$ ) der Turmalinaxe parallel gestellt, so ergab sich der Drehwinkel auf

der klinodiagonalen Fläche =  $17 - 18^\circ$ . Die Kreuzrichtung stellt sich also nicht nach einer der optischen Axen, da eine derselben rechtwinklig auf der orthodiagonalen Fläche steht und mit der andern einen Winkel von  $50^\circ$  bildet. Die beobachteten Flächen wurden auf einer nassen Feile und Schleifstein angeschliffen. Auf den Prismenflächen (vertikal eingestellt) waren die Drehwinkel  $25^\circ$  bis  $27^\circ$ .

*Weinsäure.* Auf den Prismenflächen (vertikal eingestellt) war der Drehwinkel =  $31\frac{1}{2} - 33^\circ$ . Das Prisma war das gewöhnlich vorkommende von  $102^\circ 52'$ .

*Doppelt kohlen saures Kali.* Wurde das Prisma von  $138^\circ$  so aufgelegt, dass die orthodiagonale Fläche vertikal und rechts zu liegen kam (die Endfläche ebenfalls rechts), so war die Drehung auf der von der orthodiagonalen Fläche links liegenden Prismenfläche  $60^\circ$  nach rechts und  $30^\circ$  nach links.

Im klinorhomboidischen System konnte ich nur den *Disthen* genauer untersuchen. Auf den Prismenflächen, welchen die vollkommene Spaltung entspricht (die Prismenaxe der Turmalinaye parallel), war die Drehung 28 bis  $30^\circ$ , eben so an einem Zwillingsskrystall durch diese Flächen. Auf den Flächen, welchen die weniger vollkommene Spaltung entspricht, war die Drehung  $4 - 5^\circ$ . Die beobachteten Krystalle waren von St. Gotthardt.

Aus diesen Messungen gelangt man über die Lage der Kreuzrichtungen oder jener Richtungen, in welchen Strahlen ihren ursprünglichen Polarisationszustand nicht verändern, zu folgenden Resultaten.

Im *optisch einaxigen* hexagonalen und quadratischen System stellt sich das Kreuz immer in der Richtung einer Ebene, in welcher die optische Axe liegt oder die Hauptaxe des Krystalls.

In den *optisch zweiaxigen* Systemen stellt sich das Kreuz nicht immer nach Ebenen, in welchen die optischen Axen liegen, es stellt sich auch nach andern, in welchen die gewöhnlich angenommenen optischen Axen nicht liegen. Es geht dieses aus dem Verhalten des Bittersalzes, des Zuckers u. a. hervor.

Im rhombischen System ist dabei zu unterscheiden:

1) Es fallen zwei der rechtwinklig sich schneidenden krystallographischen Hauptschnitte mit der Kreuzrichtung zusammen. Durch jede Fläche, welche rechtwinklig auf zwei solchen Hauptschnitten steht, erscheint das Kreuz normal, wenn die Schnitte parallel und rechtwinklig zur Turmalinaxe liegen. So bei den *basischen*, *makro-* und *brachydiagonalen Flächen*. In diesem Falle sieht man parallel mit *einer* und rechtwinklig auf die beiden andern Elasticitätsaxen, wie diese gewöhnlich angenommen werden.

2) Es fällt nur *ein* krystallographischer Hauptschnitt in die Kreuzrichtung. Dieses geschieht, wenn man rechtwinklig auf eine Fläche des *rhombischen Prisma's* oder eines *Doma's* sieht (da beide für einander genommen werden können) und wenn dessen Axe parallel oder rechtwinklig zur Turmalinaxe liegt. In diesem Fall sieht man in der Richtung rechtwinklig auf *eine*, aber weder rechtwinklig noch parallel zu den andern Elasticitätsaxen.

3) der dritte Fall ist der, wo mit den Kreuzrichtungen *keiner* der krystallographischen Hauptschnitte zusammenfällt, wie man auch die Flächen gegen die Turmalinaxe drehen möge, also keiner der Schnitte, in welchen nach der gewöhnlichen Annahme die Elasticitätsaxen und die optischen Axen liegen. Dieser Fall tritt ein, wenn man rechtwinklig durch die Flächen einer Pyramide sieht. Jede Rhombenpyramide, an welche Drehwinkel auf allen drei Kanten oder Seiten der Flächen vorkommen, hat vier solcher verschiedenen Richtungen und jede Fläche wird von ihnen durchschnitten. Sieht man aber, wie im Stauroskop geschieht, rechtwinklig durch die Flächen, so kann man nur parallel mit einer dieser Richtungen sehen und kann nur *ein* Kreuz erscheinen, weil die übrigen Richtungen schief gegen diese geneigt sind, wie aus der Lage der Pyramidenflächen gegen einander folgt. Wenn sich das Kreuz rechtwinklig gegen eine Kante stellt, schneiden nur zwei solche Kreuzrichtungen die Fläche, wo dann wieder eine rechtwinklig, die andere schief zu dieser geneigt ist.

Im klinorhombischen System zeigt sich die Kreuzlage



an der klinorhombischen Pyramide nur auf den Flächen desjenigen Hauptschnitts normal, welcher durch die Kanten geht, die je zwei von gleichartigen Flächen gebildet werden, wenn dieser Schnitt parallel oder rechtwinklig zur Turmalinaxe steht. Ein Querschnitt durch diese Kanten ist ein Rhombus. Diese Flächen sind: die *orthodiagonale Fläche*, die *Endfläche* und die entsprechenden *Hemidomen*.

Alle übrigen Kanten werden von zweierlei Flächen gebildet und ein Querschnitt durch dieselbe ist ein Rhomboid. Die Abstumpfungsf lächen solcher Kanten haben immer die Lage einer Diagonale des Rhomboids, während der Hauptschnitt die Lage der zweiten Diagonale hat. Da diese niemals rechtwinklig auf einander stehen können, so kann auch der Fall nicht vorkommen, dass man rechtwinklig auf eine solche Fläche und dabei auch in der Richtung eines Hauptschnittes sehen kann. Ein solcher Fall ist analog dem in 3. des rhombischen Systems.

Wenn man die klinorhombische Pyramide als eine Combination eines rhombischen Prisma's und eines Klinodoma's betrachtet und ihr die Stellung wie in Fig. 12 geben will, so ersieht man, dass die Prismenfläche *m* kein Hauptschnitt rechtwinklig schneidet, wie es im rhombischen System der Fall ist, eben so wenig die Fläche *k* des Klinodoma's im Gegensatze zum Doma des rhombischen Systems. Auch die klinodiagonale Fläche als Abstumpfung von *o* trifft kein Hauptschnitt in der Richtung *ab* oder *ac*, deren eine bei den Versuchen der Turmalinaxe parallel gestellt wurden; wenn aber das Kreuz beim Drehen erscheint, indem dadurch ein Hauptschnitt, z. B. *ad*, in seine Richtung gelangt, so darf nicht unbeachtet bleiben, dass dieses für den andern Hauptschnitt *bc* nicht geschieht.

Für das klinorhombische Prisma oder Hendyoëder bestehen zwei Kreuzrichtungen, deren Ebenen sich schiefwinklig schneiden, auch die ortho- und klinodiagonale Ebene schneiden sie schief, daher man auf allen diesen Flächen nur ein Kreuz sehen kann.

An den klinorhomboidischen Pyramiden kann dem Charakter des Systems gemäss keine der vorkommenden Flächen von einem Hauptschnitt rechtwinklig getroffen werden. Für

alle solche Fälle ist ersichtlich, dass die Kreuzrichtung nicht durch eine Ebene, in der die optischen Axen liegen, oder durch diese unmittelbar bestimmt wird, wie es in den einaxigen Systemen geschieht, und die Beobachtungen zeigen, dass Strahlen beim Durchgang durch zweiaxige Krystalle in mehr Richtungen ihren ursprünglichen Polarisationszustand erhalten, als man bisher angenommen hat.

Das *tesserales* System betreffend, so muss ich die Angabe im ersten Aufsatz über den *Boracit* berichtigen. Ich hatte damals unter mehreren kleinen Würfeln von Segeberg nur den beobachteten zur Untersuchung geeignet finden können. Ich erhielt seitdem durch die Gefälligkeit des Hrn. Bruhs mehrere ähnliche Krystalle, unter welchen ich 4 beobachten konnte.

Sie stellten das Kreuz sämmtlich *nach den Diagonalen*, also wie bei einem Rhomboëder. An zweien dieser Krystalle konnte ich zwei Flächen mit gleicher Erscheinung beobachten. Ich nahm nun wieder den zuerst gebrauchten Krystall vor, er verhielt sich aber, wie ich früher angegeben habe, und es kann also wohl nicht anders sein, als dass dieser Krystall überhaupt kein *Boracit*, sondern ein anderes Mineral ist, welches vielleicht neben dem *Boracit* zu Segeberg vorkommt. Es wäre dieses mit einem Löthrohrversuch leicht zu entscheiden, der Krystall ist aber so klein, dass er dabei zerstört würde, und so habe ich die Untersuchung vorläufig noch unterlassen. Um so kleine Krystalle im Stauroskop zu beobachten, klebt man ein etwas mit Wachs gewichenes Papier über die Oeffnung der Trägerplatte und sticht dann ein Loch mit einer Stecknadel durch, welches mit dem aufgelegten Krystall gedeckt wird. Die Beurtheilung der Stellung der Kanten kann dabei natürlich nicht weiter gehen, als in einem Fall, wie der angeführte, wo es sich um Unterschiede wie zwischen Seite und Diagonale eines Quadrates handelt.

Ich untersuchte auch mehrere *Diamanten*. Die gewöhnlichen Krystalle zeigten sich vollkommen einfach brechend, eben so mehrere geschliffene Steine; an einem oktaëdrisch geschliffenen mit abgestumpften Ecken erschien aber durch letztere Flächen das Kreuz bei einer Drehung um 45°

etwas gebleicht. Der *Pyrop* verhielt sich ebenfalls einfach brechend, eben so der *Hauyn*.

Da die doppelte Brechung im Stauroskop so unzweideutig hervortritt, so kann man es ebenfalls gebrauchen, um gewisse Edelsteine unter sich zu unterscheiden, wenn sie nicht in der kegelförmigen Brillantform geschliffen sind, die sich zur Beobachtung nicht gut eignet. Ich klebte verschiedene Ringsteine von Sapphir, Rubin, Smaragd, Topas, Hyacinth, Chrysolith, Phenakit etc., gleichviel in welcher Lage, auf den Träger, und das Drehen und Bleichen des Kreuzes wurde bei allen deutlich erkannt, während Spinell und Almandin oder der als Hyacinth geltende sogenannte Kanelstein das Kreuz in keiner Lage veränderte. Man kann damit einen *Spinell* von einem *gebrannten Topas* sogleich unterscheiden, eben so einen Almandin von einem violettrothen Korund etc. Glasflüsse unterscheiden sich von der Mehrzahl der Edelsteine und vorzüglich von denen, welche sie in der Farbe am besten nachahmen, wie Topas, Chrysolith, Diopsid, Amethyst, Sapphir ebenfalls sogleich, indem sie als einfach brechend das Kreuz beim Drehen nicht verändern.

Wie die Glasflüsse verhalten sich gewisse vulkanische Gläser; ich untersuchte einen sogenannten Bouteillenstein aus Böhmen (die Platte 1<sup>'''</sup> dick), der strengflüssig war, und einen ähnlichen leichtflüssigen, angeblich vom Vesuv. Ein besonderes Verhalten zeigte der sibirische *Marekanit*. Es wurden aus einem rundlichen Geschiebe zwei Platten in gleicher Lage herausgeschnitten, jede 2<sup>'''</sup> dick. Sie waren vollkommen durchsichtig, von blassgrünlicher Farbe, aber mit einigen Streifen im Innern. Die eine Platte verschob die Ringe beim Drehen und zeigte das eigenthümliche Abbrechen derselben, welches man bei doppeltbrechenden Krystallen öfters bemerkt, das Kreuz trennte sich in hyperbolische Curven, deren Arme nach Aussen blassgraulich erschienen. Die andere Platte zeigte dagegen durchaus keine Veränderung des Kreuzes, wenn sie gedreht wurde. An dieser letzteren Platte sprang während des Reibens beim Poliren plötzlich die äussere abgeriebene Fläche des Geschiebes ringsum ab, an der drehenden Platte

war dieses nicht geschehen. Es dürfte wohl eine verschiedene Spannung der Theile in beiden Platten, wie bei gepressten, und nicht gepressten Gläsern, die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens sein.

Andere amorphe Mineralien, wie *Opal*, ändern das Kreuz nicht. Ein klarer sogenannter Glasopal aus Ungarn von 2<sup>'''</sup> Dicke verhielt sich wie Glas. Dagegen zeigte der *Hyalith* ein besonderes Verhalten. Ich liess aus einem vollkommen wasserklaren Stück drei Platten in verschiedenen Richtungen  $\frac{1}{2}$  Liniè dick schleifen. Sie zeigten blasse schmale Farbénringe um das Kreuz, welches aber nicht schwarz, sondern als ein schwacher, etwas farbiger Schatten erschien. Beim Drehen änderte sich das Bild nicht wesentlich, doch schien der Schatten des Kreuzes in gewissen Lagen noch etwas blässer zu werden. Die Platten verhielten sich ziemlich gleich. Die Struktur des Hyalith kann nicht ganz dieselbe sein, wie bei reinen Gläsern, denn gemäss der vollkommenen Durchsichtigkeit hätte das Kreuz wie bei diesen vollkommen deutlich und schwarz erscheinen müssen. Ein Blättchen von stark durchscheinendem *Chalcedon* polarisirte, das Kreuz erschien gräulich und bleichte sich beim Drehen des Blättchens.

Dichte und sehr feinkörnige Massen, wie von Serpentin, Nephrit, Calcit, Gyps, Baryt etc. zeigen nur einen hellen Schein ohne Bild.

---

### XXXV.

## Ueber die chemische Zusammensetzung der Hornblende des Norwegischen Zirkonsyenits.

Von

Th. Scheerer.

Die durch ihre dunkelschwarze Farbe, ihren lebhaften Glasglanz und ihre äusserst vollkommenen prismatischen

Spaltungsflächen ausgezeichnete Hornblende (spec. Gew. = 3,28 Breithaupt und Hausmann), welche einen wesentlichen Gemengtheil des bekannten Norwegischen Zirkonsyenits ausmacht, ist bisher noch nie der Gegenstand einer zur öffentlichen Kenntniss gelangten chemischen Untersuchung gewesen. Vor Kurzem wurde dieselbe in meinem Laboratorium analysirt. Die dadurch gewonnenen Resultate will ich hier mittheilen.

Herr Capitain v. Kovanko fand die procentale Zusammensetzung dieses Amphibols, im Mittel von 3 nahe mit einander übereinstimmenden Analysen, wie folgt:

Kieselsäure	37,34
Thonerde	12,66
Eisenoxydul	18,24
Manganoxydul	0,75
Kalkerde	11,43
Magnesia	10,35
Natron	4,18
Kali	2,11
Wasser	1,85
	<hr/>
	98,91

Herr Lieutenant v. Culibin erhielt bei einer früheren Analyse 38,10 Kieselerde, 12,28 Thonerde, 18,85 Eisenoxydul, 11,37 Kalkerde, 1,85 Wasser; Magnesia und Alkalien wurden dabei nicht bestimmt.

Da bei diesen Zerlegungen auf die verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens nicht Rücksicht genommen, sondern der ganze Eisengehalt als Oxydul in Rechnung gebracht worden war, so unternahm Herr v. Puzyrewsky eine besondere Bestimmung in dieser Hinsicht, indem er eine gewogene Quantität des fein gepulverten Minerals in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit saurem phosphorsauren Natron zusammenschmolz, die geschmolzene Masse mit Salzsäure und gleichzeitigem Zusatz von Chlorgoldnatrium — ebenfalls in einer Kohlensäure-Atmosphäre — behandelte und die Menge des dadurch gefällten metallischen Goldes bestimmte. Wird das Ergebniss dieser Bestimmung auf die Analyse des Hrn. v. Kovanko bezogen, so stellt sich die Zusammensetzung unserer Hornblende folgendermassen heraus:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	37,34	19,38	
Thonerde	12,66	5,91	} 8,98
Eisenoxyd	10,24	3,07	
Eisenoxydul	9,02	2,00	} 11,02
Manganoxydul	0,75	0,17	
Kalkerde	11,43	3,27	
Magnesia	10,35	4,14	
Natron	4,18	1,08	
Kali	2,11	0,36	
Wasser	1,85	1,64	
	<u>99,93</u>		

Eine Hornblende von so niedrigem Kieselsäuregehalt hat man bisher noch nicht kennen gelernt. Am nächsten stehen derselben in solcher Beziehung zwei Hornblenden vom Aetna (von Zoccolaro und Mascali), in welcher Sartorius v. Waltershausen 39,75 und 40,91 p. C. Kieselsäure fand, deren chemische Zusammensetzung aber, trotz ihrer Amphibolform, der eines Augites entspricht\*).

Die *ältere Theorie* vermag aus dem unserer Hornblende zukommenden Sauerstoff-Verhältnisse

$$\ddot{\text{Si}} : \ddot{\text{R}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 19,38 : 8,98 : 11,02 : 1,64$$

entsprechend einer Atomen-Proportion

$$\ddot{\text{Si}} : \ddot{\text{R}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 6,48 : 3,00 : 11,03 : 1,64$$

durchaus keine Formel zu bilden, geschweige denn eine an die gewöhnliche Amphibolform  $\dot{\text{R}}\ddot{\text{Si}} + \dot{\text{R}}_3\ddot{\text{Si}}_2$  erinnernde.

Nach der *Theorie des polymeren Isomorphismus* werden 2 Atome  $\ddot{\text{Si}}$  durch 3 Atome  $\ddot{\text{R}}$  vertreten. Ferner ersetzen 3 Atome  $\dot{\text{H}}$  1 Atom Mg oder  $\dot{\text{R}}$ , also sind  $1,64 \dot{\text{H}} = \frac{1}{3} \times 1,64 = 0,55 \dot{\text{R}}$ . Hiernach verändert sich die eben angeführte Atom-Proportion zu:

$$\begin{aligned} [\ddot{\text{Si}}] : (\dot{\text{R}}) &= 6,48 + 2,00 : 11,03 + 0,55 \\ &= 8,48 : 11,58 \end{aligned}$$

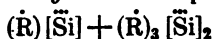
$$\text{berechnet} = 8,48 : 11,31 (= 3 : 4)$$

Die Zusammensetzung unserer Hornblende entspricht also, im Sinne des polymeren Isomorphismus gedeutet, genau der Atom-Proportion

\*) S. v. Waltershausen, über die vulkanischen Gesteine von Sicilien und Island, S. 112. — Der Paramorphismus u. s. w., S. 38.

$$[\bar{\text{Si}}] : (\bar{\text{R}}) = 3 : 4$$

d. h. der *gewöhnlichen allgemeinen Amphibolformel*



Die Hornblende des Norwegischen Zirkonsyenits ist also ein Amphibol, in welchem ein sehr bedeutender Theil der Kieselsäure polymer-isomorph durch Thonerde und Eisenoxyd vertreten wird.  $\bar{\text{Al}}$  und  $\bar{\text{Fe}}$  stehen hierbei genau in dem Atom-Verhältniss 2 : 1.

Mithin giebt uns dieser Amphibol ein neues Beispiel einer derartigen polymer-isomorphen Vertretung, wie wir solche — hinsichtlich eines Vertretens von  $2\bar{\text{Si}}$  durch  $3\bar{\text{Al}}$  — bereits bei anderen Hornblenden, Augiten\*) u. s. w., und — hinsichtlich des Vertretens von  $2\bar{\text{Si}}$  durch  $3\bar{\text{Fe}}$  — neuerlich ganz besonders bei den *Epidoten* und *Vesuvianen*\*\*) auf das Unzweifelhafteste kennen gelernt haben.

Es hat sich ferner, durch den beträchtlichen Natrongehalt unserer Hornblende, die an gewissen äusseren Charakteren derselben gemachte Beobachtung Hausmann's\*\*\*) bestätigt, dass dieselbe als eine Abart des *Arfvedsonit* zu betrachten sei.

Endlich ist die ungewöhnliche Kieselerdearmuth dieses Amphibols in Bezug auf die Constitution des Norwegischen Zirkonsyenits von Interesse. Bei Gelegenheit der Beschreibung des in diesem Gesteine auftretenden Spreusteins (Paramorphose von Natrolith nach Paläo-Natrolith) habe ich bereits die eigenthümliche *basische* Natur dieser Gebirgsart †) hervorgehoben, durch welche es motivirt wird, dass sich der Spreustein als ein aborigener Gemeng-

\*) Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie und Geologie, S. 38—41, 83—85, 91—95. In Bezug auf augitische und amphibolitische Hohofenschlacken, Wöhler und Liebig's Annalen, Bd. XCIV, S. 79.

\*\*) Poggend. Ann. Bd. XCV, S. 497.

\*\*\*) Bemerkungen über den Zirkonsyenit. Abhandl. d. Königlichen Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen, Bd. V.

†) Poggend. Ann. Bd. LXXXIX, S. 26. Der Paramorphismus u. s. w. S. 30.

theil derselben ausbildete. Diese, schon durch die Abwesenheit aller freien Kieselerde (allen Quarzes) manifestirte basische Beschaffenheit des Zirkonsyenits wird in noch höherem Grade durch die chemische Constitution unserer Hornblende dargethan, und dadurch der *aborigenen Entstehung der Spreustein-Krystalle*\*) auch von dieser Seite her eine Stütze gegeben.

### XXXVI.

## Ueber die Dichtigkeit einiger Substanzen (Quarz, Korund, Metalle etc.) nach dem Schmelzen und schnellen Erkalten.

Von

Ch. Sainte Claire-Deville.

(*Compt. rend. t. XL, (No. 14.) 1855. p. 769.*)

Schon früher\*\*) machte ich die Resultate einiger Versuche bekannt, welche feststellten, dass zwischen den Dichtigkeiten gewisser krystallisirten Mineralien und derjenigen glasartigen Körper, welche man durch Schmelzen und schnelles Erkalten dieser Mineralien erhält, eine beträchtliche Differenz stattfindet. Auf die ursprüngliche Dichtigkeit des krystallisirten Minerals bezogen, gab ich die Differenz wie folgt an:

bei einem Labrador	0,06
„ „ Orthoklas	0,08
„ Hornblende (Amphibol)	0,12
„ Augit (Pyroxen)	0,14
„ Eisenepidot (Peridot)	0,16

Man kann daraus schliessen, dass bei diesen Substanzen im Augenblicke der Krystallisation eine sehr be-

\*) Poggend. Ann. loc. cit. und Bd. XCIII, S. 95.

\*\*) Dies. Journ. Bd. XXXVI, p. 295.



trächtliche Verdichtung der Materie und ein Maximum der Dichtigkeit eintritt.

Alle diese Mineralien sind Sillkate; es lag nahe, zu untersuchen, ob sich dasselbe auch an krystallisirter Kieselsäure oder an Quarz beobachten lasse.

Ich habe mich davon überzeugt mit Hülfe der einfachen und sinnreichen Apparate H. Gaudin's, mit welchen derselbe eine sehr hohe Temperatur erzielt. Mit grösster Leichtigkeit verschaffte ich mir dadurch zu Tropfen geschmolzenen Quarz.

Ich bestimmte zuerst mit Sorgfalt die Dichtigkeit des Quarzes\*) und habe dabei folgende Zahlen erhalten:

1) Schöner, vollkommen farbloser und durchsichtiger Quarzkrystall	2,663
2) Quarz aus einem Granite von mittlerem Korn, leicht rauchfarben	2,642
3) Quarz aus einem bloss aus Quarz und Orthoklas bestehenden Porphyr	2,668
4) Quarz, unregelmässig mit Labrador zerstreut in einem Felsen von Guadeloupe und dem Anschein nach durch Concretion gebildet (Mittel aus 4 Versuchen)	2,653
	Mittel 2,656

Verschiedene Fragmente von No. 1.; geschmolzen und plötzlich abgekühlt, zeigten folgende spec. Gew.

Kleine, abgerundete Massen, manche davon etwas blasig	2,222
Ausgezogene, längliche Fragmente, weniger blasig	2,209
Dasselbe Glas in sehr kleinen Bruchstücken	2,221
„ „ als feines und homogenes Pulver	2,228
	Mittel 2,220

\*) Die hier angegebenen Dichtigkeiten sind meistentheils mit Pulver von gleichmässigem Korn bestimmt, das mittelst zweier Siebe erhalten worden war, indem man eben sowohl das entfernte, was durch das feinere ging, als das, was auf den Maschen des gröberen zurückblieb. Alle Zahlen sind auf das Maximum der Dichtigkeit des Wassers bezogen.

Man sieht daraus, dass die kleinen Luftblasen im Glase dieses Quarzes nicht von wahrnehmbarem Einfluss auf die Dichtigkeit desselben sind. Diese Dichtigkeit, auf die des ursprünglichen Krystalls (auf 2,663) bezogen, ergiebt eine Verminderung von 0,17.

Von allen in grössern Quantitäten in Felsen vulkanischen Ursprungs eingesprengten Mineralien scheint mithin der Quarz dasjenige zu sein, welches im höchsten Grade die merkwürdige Eigenschaft besitzt, während des Erkaltes eine gewisse Menge Wärme zu binden, welche nach dem Festwerden die Moleküle in einer anormalen Distanz hält. —

Der Schwefel ist wie bekannt einer der Körper, welcher am leichtesten die Erscheinungen der Ueberschmelzung (*surfusion*) zeigt. Die von mir darüber mitgetheilten Versuche\*) haben ergeben, dass zwischen der Dichtigkeit des weichen Schwefels, unmittelbar nach seiner Darstellung, und der des oktaëdrischen, natürlichen Schwefels eine Differenz von nur 0,07 des Letztern stattfindet. Diese Zahl ist aber augenscheinlich ein Minimum, denn es geht das Fortschreiten der Umbildung des weichen oder glasartigen Schwefels in den ersten Augenblicken mit einer ausserordentlichen Schnelligkeit vor sich.

Die Metalle und ihre Verbindungen (ausser den Silicaten) scheinen im Gegentheil kaum ein Bestreben zu haben, diesen eigenthümlichen, anormalen Zustand anzunehmen. Der Uebergang in den krystallinischen Zustand ist beinahe auch bei der plötzlichen Abkühlung ein unmittelbarer zu nennen.

Das krystallisirte und das schnell abgekühlte Wismuth gaben mir die resp. Zahlen 9,935 und 9,677; sehr langsam erkaltetes und in Wasser gegossenes Zinn 7,373 und 7,239.

Es ergiebt sich daraus für die Dichtigkeit dieser zwei Metalle in den zwei Zuständen eine Differenz von 0,02 gegen das Maximum ihrer Dichtigkeit.

Bei Blei ist dies Verhalten noch weniger entschieden, denn ich fand zwischen in Wasser gegossenem Blei und

\*) *Compt. rend. t. XXV, p. 857.*

kleinen unvollkommen ausgebildeten Krystallen aus Höhlungen langsam erstarrten Bleis eine Differenz von ungefähr  $\frac{1}{100}$ , aber in umgekehrter Richtung, 11,363 und 11,254\*)

Kochsalz in sehr schönen ungefärbten Krystallen gab\*\*) 2,195

Dasselbe geschmolzen und schnell erkaltet, war augenscheinlich in einem krystallinischen Zustand und gab fast dieselbe Zahl, nämlich 2,204

Alle diese Körper haben entgegengesetzt dem Schwefel, Quarz oder den Silicaten nur ein sehr schwaches oder selbst kein Bestreben, auch nur für den Augenblick einen glasartigen Zustand anzunehmen.

Man könnte sich fragen, in welche der 2 Kategorien die Thonerde gehöre. Natürlicher Korund in kleinen, ungefärbten Krystallen hatte 4,022 spec. Gew. Dieselben vor Gaudin's Gasgebläse geschmolzen, ergaben eine unmerkliche Differenz, sie hatten nämlich jetzt das specifische Gewicht 3,992.

Es gibt also der Korund, eben so wie Quarz ein Glas. Diese physikalische Eigenschaft der Thonerde, so wie alle ihre chemischen Eigenschaften, schliessen das Aluminium der Classe der Metalle an.

---

\*) Zum Vergleich machte ich einen Versuch mit Blei, welches auf elektrochemischem Wege dargestellt worden, dann mit demselben Blei, nachdem es geschmolzen und gegossen worden war. Ich erhielt die Zahlen 11,542 und 11,225, mithin eine Differenz von 0,027, ganz wie bei Zinn und Wismuth. Aber die Schnelligkeit, mit welcher sich dies fein zertheilte Blei an der Luft oxydirt, ist so gross, dass man es in schwefelsaures Salz verwandeln muss, um das Gewicht der angewandten Menge zu finden. Wenn diese Schwierigkeit nicht die angegebene Zahl etwas unsicher macht, so könnte man sie vielleicht als den Ausdruck der Dichte des vollkommen krystallisirten Bleis betrachten.

\*\*) In Terpentinöl, dessen Dichtigkeit zuvor bestimmt worden war.

## XXXVII.

## Beitrag zur Kenntniss fluorescirender Körper.

Die erste genauere Notiz über die bemerkenswerthe, mit dem Namen Fluorescenz belegte Eigenschaft mancher Körper erhielten wir bekanntlich durch Stokes. Er fand sie unter andern an dem sogenannten sauren schwefelsauren Chinin und am Uranglas in ausgezeichnetem Maasse. Neuerdings fand sie nach einer Mittheilung Poggendorff's Böttger am Platincyankalium,  $KCy + PtCy$ , an welchem auch ich sie vor jener Bekanntmachung Poggendorff's bemerkt hatte. Die Beobachtung der Fluorescenz am Uranglas veranlasste mich zu einigen Versuchen mit Uranoxydsalzen, in der Hoffnung, aus dieser Eigenschaft, wenn sie nur gewissen Verbindungen zukäme, vielleicht einige wichtige Schlüsse für chemische Zusammensetzung und Eigenschaften zu gewinnen. Obwohl nun diese Hoffnung fürs Erste noch nicht sich verwirklicht hat, so theile ich doch meine Beobachtungen, als Beitrag zu Material auf einem neuen Gebiet, mit.

Die Versuche stellte ich bei Herrn Prof. Moser an, der mir seinen vortrefflichen Apparat zur Verfügung stellte. Mittelst eines Heliostats wurde der Strahl auf ein mit einer Linse versehenes Prisma geworfen und von dem Spectrum der Theil vom Roth bis zum Violett abgeblendet, so dass die auf Fluorescenz zu untersuchenden Stoffe nur in dem violetten und in dem sogenannten unsichtbaren Spectrumtheil gehalten wurden. Alle wirksamen Körper nämlich, welche hinter dem Violett den fluorescirenden Schein zeigten, löschten auch das Violett aus und zeigten statt dessen ein gelblich- oder bläulich-grünes Licht von grösserer oder geringerer Intensität. Diese Veränderung im Violett ist stets ein Zeichen für die Fluorescenz; in den übrigen Theilen des Spectrums zeigen solche Körper die betreffende Spectralfarbe. Es wurde die grössere oder

geringere Ausdehnung des fluorescirenden Spectraltheils immer verglichen mit einem auf Papier gestrichenen schwefelsauren Chinin, welches auf einer Glastafel aufgespannt ist. Von den in fester Substanz fluorescirenden Körpern wurden auch einige in Lösung auf Papier gestrichen. Von diesen fanden wir das in hinreichend dicker Lage aufgestrichene Kalium-Platincyanür an Intensität, Ausdehnung und Deutlichkeit in Entwerfung der grossen Anzahl Fraunhofer'scher Linien eben so gut als das schwefelsaure Chinin. Das unter den Uransalzen sehr stark fluorescirende essigsäure Uranoxyd-Natron zeigte erst Fluorescenz, wenn es in sehr concentrirter Lösung viele Male aufgestrichen war. Dasselbe Salz lässt auch nicht in der Lösung Epipolisation (das bläuliche Schillern) bemerken, welches die schwefelsaure Chininlösung zeigt, und die Lösung des Kalium-Platincyanürs, dessen Krystalle blau schillern, verrieth diese Eigenschaft selbst bei sehr grosser Verdünnung noch nicht.

Unter den Uransalzen sind es hauptsächlich die von mir früher (s. dies. Journ. XLIII, p. 321) untersuchten, die ein ungewöhnliches Verhalten in Bezug auf ihre Sättigungscapacität zeigten, welche ich auf Fluorescenz prüfte, und ich habe ihr Verhalten in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Zusammensetzung der Verbindung.	Verhalten im Violett. hinter d. Violett
$\ddot{U}\ddot{P} + 5\dot{H}$	} stark gelbgrün. fluoresc. grün-gelb.
$\ddot{U}\ddot{As} + 5\dot{H}$	
$(\ddot{U}_2 + \dot{H})\ddot{P} + 8\dot{H}$	bläulich-grün. fluoresc. grün-gelb.
$(\ddot{U}_2 + \dot{H})\ddot{P} + 6\dot{H}$	sehr schwach schwach gelbgrüngelb. grün.
$(\ddot{U}_2 + \dot{H})\ddot{P} + 3\dot{H}$	zeigt gar nichts.
$(\ddot{U}_2 + \dot{H})\ddot{P}$	stark gelbgrün. schwach grün-gelb.

Zusammensetzung der Verbindung.	Verhalten	
	im Violett.	hinter d. Violett
$(\ddot{U}_2 + \dot{H})\ddot{A}s + 8\dot{H}$	} nichts.	schwach grün- gelb.
$(\ddot{U}_2 + \dot{H})\ddot{A}s + 6\dot{H}$		
$(\dot{C}a + \ddot{U}_2)\ddot{P} + 8\dot{H}$ künstlich	} stark meer- grün.	stark gelb- grün.
Dasselbe, Kalkuranit		
$(\dot{C}u + \ddot{U}_2)\ddot{P} + 8\dot{H}$ künstlich	} zeigen gar nichts.	
$(\dot{C}u + \ddot{U}_2)\ddot{P} + 8\dot{H}$ Chalkolith		
$(\dot{C}u + \ddot{U}_2)\ddot{A}s + 8\dot{H}$		gar nichts.
$\dot{K}\bar{A} + 2\ddot{U}\bar{A} + 2\dot{H}$	nichts.	schwach gelb- grün.
$\dot{N}a\bar{A} + 2\ddot{U}\bar{A}$	bläulich-grün.	stark gelb- grün.
$\ddot{U}_2\ddot{P} + \ddot{U}_2\ddot{P}$	} zeigen gar nichts.	
$2\ddot{U}_2\ddot{P} + \dot{N}a\ddot{U} + 3\dot{H}$		
$(\dot{N}a + \ddot{U}_2)\ddot{A}s + 5\dot{H}$		
$\ddot{U}\ddot{N} + 6\dot{H}$	stark gelbgrün.	stark grün- gelb.
$2NH_4\ddot{C} + \ddot{U}\ddot{C}$	} zeigen gar nichts.	
$\ddot{U}, \dot{U}, \dot{U}\ddot{U}$		

Eben so wenig zeigten die Lösungen des  $2NH_4\ddot{C} + \ddot{U}\ddot{C}$ , des schwefelsauren Uranoxyds und das Letztere in fester Gestalt Fluorescenz. W.

### XXXVIII.

## Ueber eine Verbindung von Schwefelwismuth mit Chlorwismuth.

Von den wenigen Verbindungen der Chlormetalle mit Schwefelmetallen, die wir bis jetzt kennen, hat R. Schneidre

(Poggend. Annalen. XCIII, pag. 464) eine neue, nämlich des Wismuths, gefunden. Man erhält dieselbe auf mehrfache Art:

1. Es wird ein inniges Gemisch von 8—10 Th. Ammonium-Wismuthchlorid ( $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{BiCl}_3$ ) und 1 Th. Schwefel in einem Kolben so lange erhitzt, bis die Masse intensiv dunkelbraun geworden ist. Dazu gehört ziemlich lange Zeit. Das Schmelzprodukt wird mit salzsäurehaltigem Wasser vom überschüssigen Chlorwismuth befreit und hinterlässt die neue Verbindung krystallinisch.

2. Man leitet über dasselbe Chlorwismuth-Ammonium bei 250—300° einen Strom Schwefelwasserstoffgas, indem die Oberfläche des Salzes häufig erneuert wird. Die Masse schmilzt nicht, es entweichen salzsaure Dämpfe und wenn die Masse dunkelbraun geworden, steigert man die Temperatur bis zum Schmelzen. Das Produkt wird wie vorher behandelt.

3. Man trägt in geschmolzenes Ammonium-Wismuthchlorid pulverisirtes Dreifach-Schwefelwismuth ein bis zu demselben vorher angeführten Merkmal und behandelt auch das erhaltene Produkt auf dieselbe Art. Diese Methode ist die bequemste und auch die am reichlichsten lohnende.

Die Verbindung, welche auf eine der drei angeführten Methoden erhalten wird, ist stets dieselbe. Sie bildet kleine lebhaft glänzende Krystallnadeln von dunkelbleigrauer Farbe, zerrieben ein ziegelrothes bis dunkelkirschrothes Pulver, unter dem Mikroskop mit rubinrother Farbe durchscheinend. Im Kohlensäurestrom erhitzt, giebt sie alles Chlorwismuth ab, im Wasserstoffstrom anfangs Chlorwismuth, dann salzsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas, im Rückstand bleibt Wismuth, das noch Chlor und Schwefel enthält. In Wasser und verdünnten Säuren ist die Verbindung unveränderlich, von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird sie zersetzt, eben so von Salpetersäure. Kalilauge färbt sich damit schon in der Kälte schwarz und

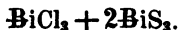
entzieht in der Wärme fast völlig alles Chlor, ein Wis-  
muthoxysulfuret hinterlassend.

Die Analyse der Verbindung wurde durch Erhitzen derselben mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. kohlens. Natron, Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser und Fällen des Filtrats mit Silberlösung und Barytlösung bewerkstelligt.

Die Resultate waren:

	Berechnet.				
Wismuth	75,69	75,29	75,43	75,63	75,37
Chlor	12,65	12,13	13,03	13,01	13,04
Schwefel	11,66	11,54	10,73	11,85	11,59

entsprechend der Formel:



Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn in schmelzendes Ammonium-Wismuthchlorid Dreifach-Schwefelantimon eingetragen wird. Das Antimon verflüchtigt sich als Chlorid und giebt seinen Schwefel an Wismuth ab.

### XXXIX.

## Ueber Selenwismuth und dessen Verbindung mit Chlorwismuth.

Eine Verbindung von Selen mit Wismuth in bestimmten Aequivalenten konnte R. Schneider (Poggend. Ann. XCIV, p. 628) nur erhalten, indem er 1 Aeq. Wismuth mit 3 Aeq. Selen zusammenschmolz und das Produkt unter erneuertem Zusatz von Selen bei möglichstem Abschluss der Luft umschmolz. Die Verbindung, auf diese Art erhalten, hatte lebhaften, lichtstahlgrauen Glanz, blättrig krystallinisches Gefüge, Härte des Bleiglanzes und 6,82 spec. Gewicht. Sie war leicht zerreiblich, wurde selbst von kochender concentrirter Salzsäure fast gar nicht ange-



griffen, dagegen von Salpetersäure und Königswasser völlig zersetzt und bestand aus  $\text{BiSe}_2$  ( $\text{Bi} = 1360$ ,  $\text{Se} = 495,28$ ), in 100 Th. aus 63,63 Th. Wismuth und 36,37 Th. Selen. Das Selenwismuth scheint wie das Schwefelwismuth in allen Verhältnissen zusammenzuschmelzen und da sein Schmelzpunkt sehr hoch liegt, so verliert es beim Schmelzen in offenen Gefäßen etwas Selen, ohne dass der Rückstand auf frischer Bruchfläche ein anderes Ansehen als das einer gleichartigen chemischen Verbindung hätte.

Trägt man die Verbindung  $\text{BiSe}_2$  in schmelzendes Chlorwismuth, so löst sie sich darin mit rothbrauner Farbe und man erhält beim Behandeln der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure ein Haufwerk dunkelstahlgrauer, lebhaft glänzender Krystallnadeln,  $\text{BiCl}_3 + 2\text{BiSe}_2$ , die der schwefelbasischen Verbindung (siehe die vorhergehende Abhandlung) ähnlich sind, aber von kochender concentrirter Salzsäure kaum angegriffen werden. Siedende Kalilauge zersetzt sie und nach längerer Zeit auch kochende Lösung von kohlen saurem Kali. Bei trockner Destillation zerlegen sie sich in Chlorwismuth und Selenwismuth.

Sie bestehen in 100 Th. aus:

		Gefunden.
Wismuth	64,35	64,254
Chlor	11,11	
Selen	24,54	
oder Chlorwismuth	32,58	32,04
Selenwismuth	67,42	67,96

## XL.

## Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen.

Von

C. Löwig.

Im LXV. Band, S. 50 dieses Journals findet sich von Hrn. Frankland eine Entgegnung auf meine Notiz (ibid. LX, S. 348): „Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen“. Ich könnte einfach den Leser, der sich für diese Streitigkeit interessiren sollte, ersuchen, meine Notiz mit der Erwiderung des Hrn. Frankland zu vergleichen, und seinem Urtheile überlassen, in wie weit und in welcher Weise Herr F. die Punkte, die ich gegen ihn vorgebracht, beantwortet hat. Eine Stelle jedoch in seiner Erwiderung nöthigt mich, noch einmal, aber auch zum Letztenmal, den Gegenstand zu berühren. Diese Stelle lautet: „Obgleich es unter den Chemikern nicht üblich ist, genau den Weg der Untersuchung einzuschlagen, welchen ein Anderer so eben betreten hat, wenn es nicht geschieht, um die Genauigkeit der Versuche, oder die daraus gezogenen Schlüsse zu prüfen, so bin ich doch weit davon entfernt gewesen, mich über Hrn. Löwig zu beklagen, freute mich vielmehr zu sehen, dass das neue Feld der Untersuchung Aussicht auf eine schnellere Ernte gab, als wenn ich allein mich damit beschäftigte.“

Trotz aller Sophistik ist es Herrn F. nicht gelungen, in seiner Erwiderung die Thatsache zum Verschwinden zu bringen, dass ich bereits im Jahre 1844 Bromäthyl auf Antimonkalium habe einwirken lassen und dadurch eine flüssige Verbindung erhielt, welche an der Luft stark rauchte. Was ich alles gedacht haben mag, als ich diesen Versuch anstellte, darüber bin ich weder dem Herrn F. noch irgend Jemandem Rechenschaft zu geben schuldig. Aber kaum möchte ein Chemiker zu finden sein, der daran zweifelt, dass der Versuch nicht in der Absicht, eine Ver-

bindung von Antimon mit Aethyl zu erhalten, angestellt wurde, dass nicht die Idee demselben zu Grunde gelegen haben muss, eine solche Verbindung durch einfache Substitution darzustellen. Die Untersuchung F.'s über die Isolirung des Aethyls erhielt ich im Frühjahr 1849 von meinem Freunde Ludwig, welcher von Marburg als Professor der Anatomie und Physiologie nach Zürich berufen wurde, als besonders gedruckte Abhandlung. Dieselbe erschien später im Augusthefte der Annalen der Chemie und Pharmacie in demselben Jahre mit dem Anhang über organische Metallverbindungen. Dieses Heft kam in Zürich gegen Ende October an; aber schon im November 1849 enthielten die Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich die erste Abhandlung über das Stibäthyl, in welcher nicht nur dieser Körper vollständig beschrieben, sondern auch seine Zusammensetzung und seine Verbindungen angegeben sind. Vorgelesen wurde die Abhandlung zu einer Zeit, zu welcher das Augustheft der Annalen noch auf sich warten liess. Wer die Abhandlung liest, wird der Versicherung nicht bedürfen, dass die Untersuchung nicht die Arbeit von wenigen Tagen war: Ich würde dies nicht erwähnen, wenn nicht Herr F. auf seine Notiz über organische Metallverbindungen in Betreff unseres Streites ganz besondern Werth legte. Im Jahre 1849 wurde das Stibäthyl ganz auf die gleiche Weise dargestellt, wie 1844, nämlich durch Anwendung von Antimonkalium. In der Notiz des Hrn. F. erwähnt derselbe, dass, als er Zink in einer zugeschmolzenen Röhre auf Jodmethyl bei erhöhter Temperatur einwirken liess, um das Methyl zu isoliren, noch nebenbei ein Rückstand erhalten wurde, welcher bei der trocknen Destillation in trockenem Wasserstoffe eine farblose Flüssigkeit lieferte, welche sich an der Luft entzündete und mit einer Wolke von Zinkoxyd verbrannte, und schloss aus diesem Verhalten, dass diese Flüssigkeit eine Verbindung von Zink und Methyl sein könnte. Weiter wusste Hr. F. über das fragliche Zinkmethyl i. J. 1849 Nichts anzugeben, weder eine Analyse noch irgend eine Verbindung dieses Körpers ist von ihm mitgetheilt worden. Das Stibäthyl ist und bleibt daher die erste der organischen

**Metallverbindungen**, deren Zusammensetzung bekannt, deren Eigenschaften und Verbindungen ermittelt worden. Bei sämtlichen Untersuchungen, welche von mir und meinen Schülern in dieser Richtung vorgenommen worden, wurde stets die gleiche Methode in Anwendung gebracht, die Methode nämlich, die Metalle, welche wir in die organischen Verbindungen überzuführen beabsichtigten, vorher mit Kalium oder Natrium zu legiren, und auf diese Legirungen die organischen Jodverbindungen einwirken zu lassen; statt der Jodverbindungen können eben so gut die Bromverbindungen angewandt werden; ja sie haben sogar in mancher Beziehung noch Vorzüge, weil sie flüchtiger sind und der Ueberschuss leichter entfernt werden kann. Noch nie wurde von uns das Metall allein in einer zugeschmolzenen Glasröhre der Einwirkung des Jodäthyls oder einer analogen Verbindung ausgesetzt. Aber grade meiner Methode muss es zugeschrieben werden, dass die Untersuchungen rasch auf einander folgten, weil nur nach ihr das Material in der Quantität zu beschaffen, welche zu umfassenden Untersuchungen unumgänglich nöthig ist und welche wahrlich mehr Zeit und Mühe in Anspruch nehmen, als die Darstellung des ersten Materiales, nämlich der Metallradikale.

Hätte ich im Jahre 1849 den Chemikern Nichts weiter mittheilen wollen, als dass sich das Stibäthyl an der Luft entzünde und mit einem Rauche von antimoniger Säure verbrenne, so hätte dies und noch viel mehr schon im Juni desselben Jahres geschehen können. Wenn sich Herr F. von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugen will, so möge er nur in Zürich Erkundigungen einziehen lassen, was ihm nicht schwer fallen kann, da er sehr nahe freundschaftliche Beziehungen daselbst hat. Ich von meiner Seite würde dies sehr wünschen, weil ich dann die Erwartung hegen könnte, Herr F. würde von dem Irrthum, als wäre ich durch seine Notiz über organische Metallverbindungen veranlasst worden, das Stibäthyl zu untersuchen, zurückkommen. Dass ich aber nach dieser Sachlage keine Neigung habe, mich bei Herrn F. schönstens zu bedanken, dass er sich nicht über mich beklagt, im Gegentheile sich

gefremt habe, dass ich schon im Jahre 1844 Bromäthyl auf Antimonkalium habe einwirken lassen, dass nach meiner Methode eine Reihe organischer Metallverbindungen entdeckt worden sind, dass ich mir im Jahre 1849 erlaubt habe, in Verbindung mit Schweizer das Stibäthyl einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, während man von seinem vermutheten Zinkmethyl und Zinkäthyl weiter nichts wusste, als dass es an der Luft verbrenne, wird vielleicht auch Herr F. ganz natürlich finden.

Obschon nun im Jahre 1850 die zweite noch ausführlichere Arbeit über das Stibäthyl erschienen, im Jahre 1851 Landold, Breed und Cramer ihre Untersuchungen über das Stibmethyl, Stibmethylum, Wismuthäthyl und Stibamyl publicirten, während Herr F. vom August 1849 bis zum Juli 1852, also volle 3 Jahre, gar Nichts über organische Metallverbindungen bekannt gemacht hat, und von ihm, ich wiederhole es, überhaupt nur angegeben war, dass bei der Isolirung des Aethyls und Methyls durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl und Jodmethyl auch nebenbei eine Flüssigkeit erhalten werde, welche sich an der Luft entzünde, ja nicht einmal eine Analyse dieser Substanz vorlag, ignorirt Herr F. in einer Abhandlung, welche im Jahre 1852 vor der *Royal Society* vorgelesen wurde, sämtliche Arbeiten, welche in dem chemischen Laboratorium in Zürich ausgeführt und schon seit Jahren publicirt waren. Ja er geht noch weiter und behauptet: „In der neuesten Zeit (also kurz vor Juni 1852) haben Löwig und Schweizer auch auf diesem Felde zu arbeiten begonnen, indem sie Stibäthyl durch Einwirkung von Jod auf Antimonkalium darstellten und haben es *wahrscheinlich* gemacht, dass auch Verbindungen existiren, welche *Methyl* und *Amyl* an der Stelle des Aethyls und *Wismuth* an der des Antimons enthalten“ und indem ich nun diese offenbaren Unwahrheiten, gewiss in der mildesten Form, in meiner Notiz: „Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen“ zurückgewiesen, behauptet Herr F., ich hätte *einen directen Angriff auf seine chemische Ehre* gerichtet. Ich gestehe, dass mir von einer chemischen Ehre als besondere Species nichts bekannt ist, ich kenne nur eine Ehre im Allgemeinen, ich

will es jedoch dem Herrn F. überlassen, einer historischen Darstellung, wie er sie in unserer Angelegenheit gegeben, den gebührenden Namen zu ertheilen. Aber die chemische Ehre des Herrn F. kommt noch in einem andern Punkte mit mir in Conflict. Herr F. hat nämlich Vermuthungen, welche er im August 1849 geäußert, im Juli 1852 zu positiven Thatsachen gestempelt, was allerdings von seiner Seite geschehen musste, um die Beobachtung, dass bei der Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl auch nebenbei eine Flüssigkeit erhalten würde, welche sich an der Luft entzündete, in das gehörige Licht stellen zu können.

In der Notiz, welche Herr F. im August 1849 publicirte, erwähnt er dieses Factum am Schluss derselben in folgender Weise: „Diese Thatsachen machen es *wahrscheinlich*, dass bei der Zersetzung von Jodäthyl durch Arsen und Zinn, diese Metalle sich mit dem Aethyl zu neuen, kakodyl-ähnlichen Radikalen vereinigen. Ferner: die Existenz von Wasserstoffverbindungen des Arsens, Antimons und Tellurs, so wie die Substitution von Aethyl und Methyl für Wasserstoff zeigen deutlich die auffallende Aehnlichkeit der Functionen dieser Radikale und des Wasserstoffs, so dass in Verbindung mit obigen Thatsachen wir *die Erwartung hegen dürfen*, dass die meisten, wenn nicht alle, der Verbindungen:  $\text{AsMe}_2$ ,  $\text{AsMe}_3$ ,  $\text{AsAe}_2$ ,  $\text{AsAe}_3$ ,  $\text{SbMe}_2$ ,  $\text{SbAe}_2$ , u. s. w. darstellbar sind.“ Und nun vergleiche man, wie sich Herr F. im Juli 1852 in der Abhandlung, welche er vor der *Royal Society* gelesen, in welcher er sich auf seine Notiz von 1849 bezieht, sich über seine damals gehegten Vermuthungen und Erwartungen ausspricht. „Vor länger als 3 Jahren beschrieb ich einige vorläufige Versuche, welche die Existenz gewisser organischer Verbindungen *darthaten*, die dem Kakodyl im hohen Grade analog und wie dieser Körper aus einem Metall — in einigen Fällen auch Phosphor — in Verbindung mit den Atomgruppen  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7$ , u. s. w. bestehen, und in vielen Beziehungen bemerkenswerth grosse Affinität zeigen. Ich *stellte ihre Zusammensetzung fest* und untersuchte für zwei von diesen Körpern, die ich vorläufig Zinkmethyl und Zinkäthyl bezeichnete, einige ihrer Reactionen. Ausserdem

gab ich die Verfahrungsweise an, um ähnliche Verbindungen darzustellen, welche Zinn, Arsen, Phosphor enthalten etc.“ Wo sind die Versuche zu finden, durch welche Herr F. die *Existenz* der organischen Metallverbindungen *dargethan*, welche dem Kakodyl in hohem Grade analog sind? Wo ist Etwas von Herrn F. zu lesen über die Verbindungen des Arsens, Phosphors mit Aethyl, Methyl etc., welche derselbe dargestellt zu haben behauptet? Wo stehen die Versuche, durch welche Herr F. vor 1852 die Zusammensetzung dieser Verbindungen festgestellt hat? Herr F. sagt, es sei unter den Chemikern nicht üblich, genau den Weg der Untersuchung einzuschlagen, welchen ein Anderer so eben betreten hat, wenn es nicht geschieht, um die Genauigkeit der Versuche zu prüfen. Welche Versuche des Herr F. über organische Metallverbindungen waren denn bis zum Juni 1852 auf ihre Genauigkeit zu prüfen? F. sagt: Löwig ist nicht der Entdecker des Zinnäthyls; es ist 2 Mal entdeckt worden, ehe er uns von dem Vorhandensein desselben benachrichtigte, indem seine Abhandlung erst im November 1852 der Züricher naturforschenden Gesellschaft mitgetheilt wurde. Zunächst muss ich bemerken, dass ich keine Abhandlung über *Stannäthyl*, wie Herr F. behauptet, sondern über *Stannäthyle* geschrieben habe. Woher weiss aber Herr F., dass diese Abhandlung erst im November 1852 dieser Gesellschaft übergeben wurde? War sie nicht schon in den Züricher Mittheilungen von diesem Monate vollständig 4 Bogen stark gedruckt zu lesen? Macht man eine chemische Untersuchung, die, abgesehen von der Herbeischaffung des Materiales, über 150 Analysen erforderte, in einigen Wochen? Wollte jedoch Herr F. in No. 36 des pharmaceutischen Centralblattes, welches am 18. August 1852 ausgegeben wurde, nachsehen, und er wird finden, dass ich schon damals nicht nur Stannäthyl, sondern Stannäthyle und Bleiäthyle und deren Verbindungen kannte. Wo ist etwas vom Hrn. F. im oder vor August 1852 über sein Stannäthyl gedruckt zu lesen? Wer ist der Entdecker von  $\text{Sn}_2\text{Ae}_2$ ,  $\text{Sn}_4\text{Ae}_4$ ,  $\text{Sn}_2\text{Ae}_3$ ,  $\text{Sn}_2\text{Ae}_5$ ?

In welchem Laboratorium sind die entsprechenden Amylverbindungen aufgefunden worden? Ist Herr F. oder ist Landolt der Entdecker der Arsenäthyle? Ist in England Nichts bekannt von den Untersuchungen Dünnhaupt's? Muss man dem Herrn F. besonders bemerken, dass es bis jetzt nicht üblich unter den Chemikern war, Vermuthungen und Erwartungen als Entdeckungen und offenbare Thatsachen auszugeben? Es ist überhaupt im Interesse der Wissenschaft zu wünschen, dass dieselbe nicht durch Vermuthungen, sondern durch Thatsachen bereichert wird und Jeder seine Vermuthungen für sich behalten möge.

Wenn ich die Vermuthung ausspreche: es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dass sich die Stannäthyle  $\text{Sn}_2\text{Ae}_3$ ,  $\text{Sn}_4\text{Ae}_5$ , welche in ihren chemischen Verhältnissen sich ganz wie Elemente oder wie Aethyl verhalten, auch mit Antimon, Arsen, Phosphor vereinigen und Radikale bilden, entsprechend den Formeln:  $\text{As}(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)_2$ ,  $\text{As}(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)_3$ ,  $\text{Sb}(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)_3$ ,  $\text{Ph}(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)_3$  u. s. w., und es wäre dem Hrn. F. schon früher gelungen, einen dieser Körper darzustellen, durch eine mühsame Untersuchung seine Eigenschaften, seine Zusammensetzung und Verbindungen zu ermitteln, wie würde Herr F. und das ganze chemische Publikum über mich urtheilen, wenn ich nach 3 Jahren mit der Behauptung zum Vorschein käme: alle diese Verbindungen seien schon vor so und so viel Jahren von mir *entdeckt* worden, ich hätte schon damals ihre wesentlichsten Charaktere *beschrieben*, ihre *Zusammensetzung festgestellt* etc. und nun fortfahren würde: In neuester Zeit hat sich auch Herr F. auf dieses Feld der Untersuchung begeben und eine noch von den vorhandenen Lücken in der aufgestellten Reihe ausgefüllt? Und wie würde Herr F. über mich urtheilen, wenn er noch ausserdem auch eine analoge Verbindung des Wismuths dargestellt und untersucht hätte, und ich mich nicht scheute, zu behaupten, dass er ihre Existenz nur *wahrscheinlich* gemacht habe? Ich will auch die Antwort auf diese Fragen dem Herrn F. überlassen. Ich habe schon oben erklärt, dass ich kein Wort



mehr in dieser Angelegenheit verlieren werde. Die That-  
sachen liegen vor, und nur diese entscheiden.

Breslau, den 4. Juli 1855.

---

## XLI.

### Hämatinsalpetersäure, identisch mit Pikraminsäure.

Von

**E. Pugh,**  
aus Philadelphia.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Zusammen-  
setzung der Pikrinsäure entdeckte Wöhler\*) eine neue  
Säure und beschrieb einige ihrer Eigenschaften. Berze-  
lius\*\*) gab derselben den Namen Hämatinsalpetersäure.

Sie wurde durch Reaction des schwefelsauren Eisen-  
oxyduls auf eine wässrige Lösung von Pikrinsäure, die  
mit Kalk- oder Barytwasser bis zur alkalischen Reaction  
versetzt war, gewonnen. Die neue Säure war in dem  
davon erhaltenen Filtrat mit der alkalischen Erde verbun-  
den, sie wurde mit essigsauerm Bleioxyd gefällt und das  
Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Abfil-  
triren des Schwefelbleis erhielt man eine tief blutrothe  
Lösung, welche beim Abdampfen bis zu einer gewissen  
Concentration eine braune Substanz in krystallinischen  
Körnern absetzte. Diese waren also die durch das Eisen-  
oxydul reducirte Pikrinsäure.

Die Eigenschaften dieser neuen Säure, wie sie Wöhler  
angab, sind grossentheils identisch mit denen der Pikra-  
minsäure, wie sie deren Entdecker A. Girard\*\*\*) beschreibt.

---

\*) Pogg. Ann. Bd. XIII, p. 488.

\*\*) Berzelius Lehrb. d. Chemie. 5. Aufl. Bd. IV. p. 675.

\*\*\*) Dies. Journ. LIX, p. 142.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Erdmann unternahm ich eine Untersuchung über die Eigenschaften der Hämatinsalpetersäure und erhielt dabei folgende Resultate.

Um die Säure zu erhalten, wurde 1 Th. Pikrinsäure mit 7 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul und so viel Wasser gemischt, dass beim Erwärmen das Ganze sich löste, und die erhaltene Lösung bei gelinder Wärme in einer Digerirflasche unter beständigem Schütteln während einer Stunde erhitzt.

Sie wurde grünlich gelb; unter Kochen wurde eine heisse, concentrirte Lösung von Aetzbaryt im Ueberschuss zugesetzt, wobei die Flüssigkeit eine tief blutrothe Färbung annahm. Sie wurde dann  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat wurde der überschüssige Aetzbaryt durch einen Strom von Kohlensäure entfernt, der kohlen saure Baryt abfiltrirt und das erhaltene Filtrat mit essigsauerm Bleioxyd gefällt, so lange es einen Niederschlag gab. Derselbe wurde abfiltrirt. In der davon erhaltenen Flüssigkeit entstand durch Zusatz von Ammoniak ein neuer, dem ersten ähnlicher Niederschlag.

Dieser voluminöse, amorphe, rothbraune Niederschlag war etwas in warmem Wasser löslich. Die Lösung gab beim Erkalten kleine büschelförmige Aggregate von Krystallen. Die wässrige Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und heiss vom Schwefelblei abfiltrirt. Beim Erkalten setzte das tiefrothe Filtrat eine geringe Menge einer bräunlich-rothen, krystallinischen Substanz ab. — Diese Letztere war in Wasser und Alkohol löslich, nicht aber in Aether. Bei Zusatz von Ammoniak gab sie eine tief blutrothe Färbung. Ich will diese Substanz (A) nennen.

Bei der Concentration des Filtrats von (A) in einer Retorte verlor dasselbe allmählich sein intensives Roth und es schied sich beim Erkalten eine zweite Substanz (B) ab. Sie war von dunklerer Farbe als (A) und gab auch mit Ammoniak kein so reines Roth.

Das Filtrat von (B) verlor bei weiterer Concentration seine rothe Farbe, wurde schmutzig braun unter Abscheidung von Flocken einer dunkeln, unlöslichen, humusähnlichen Substanz. Beim Abkühlen schied sich eine dritte

Substanz (C) ab, welche beim Trocknen schwarz wurde. Sie verbrannte schwierig unter Abscheidung von viel Kohle und gab mit Natron-Kalk erhitzt wenig Ammoniak. In Kali löste sie sich mit schmutzig brauner Farbe auf und wurde daraus durch Säuren wieder niedergeschlagen. In Wasser war diese Substanz unlöslich, löste sich aber unter Entwicklung von salpetriger Säure in kochender Salpetersäure mit einer schmutzig braunen Farbe auf. In der erhaltenen Lösung konnte keine Pikrinsäure entdeckt werden. Sie wurde nicht weiter untersucht, da sie keine bestimmte chemische Substanz zu sein schien.

Beim Kochen in Wasser wurden die Substanzen (A) und (B) in (C) verwandelt. Das in dem Waschwasser der Schwefelbleiniederschläge Gelöste ging beim Abdampfen in (C) über, bevor es so weit concentrirt war, um (A) oder (B) auszuschcheiden. Auch beim Abdampfen in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhielt ich kein besseres Resultat.

Wurde eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit Eisenchlorür und Ammoniak behandelt, so trat die charakteristische rothe Färbung ein, aber beim Abdampfen trat die nämliche Zersetzung unter Bildung von (C) ein.

Es blieb daher nur übrig, die Substanzen (A) und (B) zu reinigen und zur Untersuchung zu verwenden.

Nach einigen Versuchen schien folgendes Verfahren das beste: Auflösung der Substanzen (A) und (B) in wässriger Lösung von kohlenurem Ammoniak unter Anwendung von Wärme und nachherigem Zusatz von überschüssiger Essigsäure. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich die neue Säure, wenn auch gemischt mit der Substanz (C), in gut gebildeten Krystallen aus. Sie giebt ferner mit salpetersaurem Silberoxyd einen in wenigen Minuten schwarz werdenden Niederschlag. Die ganze Menge der neuen Säure war zersetzt, so dass durch Ammoniak keine Spur entdeckt werden konnte. Aber nach 4—5-maligem Wiederauflösen und Fällen wurde eine Säure erhalten, welche in Aether gelöst und auskrystallisirt völlig rein war. Mit salpetersaurem Silberoxyd gab sie einen röthlich-braunen amorphen Niederschlag, der in kalter Lösung

unverändert blieb, beim Kochen derselben dagegen unter Schwärzung zersetzt wurde.

Die auf diese Weise erhaltene Hämaminsalpetersäure war in granatrothen Prismen mit sehr schief aufgesetzten Endflächen krystallisirt. Beim Zerbrechen der Krystalle durch Rollen derselben zwischen den Glasplättchen unter dem Mikroskop zeigten sie eine sehr deutliche Spaltbarkeit in einem spitzen Winkel mit der Längsaxe, obwohl nicht unter so spitzem Winkel, als die der Endfläche gegen dieselbe.

Sie ist in Alkohol und in Aether löslich, aber unlöslich in kaltem und heissem Wasser und ist fast geschmacklos.

Beim Kochen mit Salpetersäure bildete sich unter Entwicklung rother Dämpfe eine neue Säure, welche nach Geschmack und Farbe und der Unlöslichkeit ihres Kalisalzes mit Pikrinsäure identisch ist.

Das Ammoniaksalz der Hämaminsalpetersäure war in Wasser und Alkohol mit tiefrother Farbe löslich, unlöslich aber in Aether. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzte es sich unter Bildung eines unlöslichen Niederschlags, welcher (C) ähnlich, obwohl nicht so schwarz war.

0,3634 Grm. des Silbersalzes gaben bei 100° getrocknet:

0,1278 Grm. Silber, entsprechend 0,1372 Silberoxyd,

oder:

37,75	p. C. Silberoxyd
62,25	„ Säure
100,00	

Pikraminsäure erfordert in ihrem Silbersalz:

Base	116	oder	37,9	p. C. Silberoxyd
Säure	190	„	62,1	„ C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O
306			100,0	

Die Uebereinstimmung in den erwähnten physikalischen Eigenschaften ist so gross, dass es kaum nothwendig schien, weitere Beweise für die Identität der Hämaminsalpetersäure mit Pikraminsäure aufzusuchen.

Die geringen Verschiedenheiten zwischen dem oben erwähnten Verhalten der Hämaminsalpetersäure zu Salpetersäure, und dem von dem Entdecker angegebenen, erklären

sich leicht dadurch, dass die Substanz (C) keine Pikrinsäure mit Salpetersäure gab und dass sie auch aus (B) nicht deutlich erhalten werden konnte. Die ammoniakalische Lösung dieser Säure ist so intensiv roth, dass, wenn ein Theil derselben mit der Substanz (C) gemischt ist, und zwar in so geringer Menge, dass sie durch Behandlung mit Salpetersäure keine wahrnehmbare Quantität Pikrinsäure giebt, derselbe doch genügend ist, der ganzen Masse durch Hinzufügung von Ammoniak die charakteristische rothe Farbe zu ertheilen.

Nach der obigen Methode gaben 20 Grm. Pikrinsäure nur ungefähr 1 Grm. reiner Hämatinsalpetersäure, so viel derselben wird in die Substanz (C) zersetzt. Diese Methode ist langwierig und beschwerlich und entschieden weniger gut, als die der Behandlung der zuvor mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung der Pikrinsäure durch Schwefelwasserstoffgas.

Die reducirende Wirkung des Eisenoxyduls ist so energisch, dass die Reduction zu weit zu gehen scheint, wodurch ein Theil der entstandenen Hämatinsalpetersäure zerstört wird, ehe alle Pikrinsäure zersetzt ist.

Wird Hämatinsalpetersäure mit schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt (oder Pikrinsäure mit grossem Ueberschuss von schwefelsaurem Eisenoxydul), dann gekocht und Alkali in Ueberschuss zugesetzt und filtrirt, so erhält man eine farblose Lösung, welche durch Zusatz von einer Säure tief blau wird. Beim Stehen verändert sie sich in Purpurroth, dann in Weingelb und schliesslich in schmutzig Gelb. Die Substanz, welche diese Farbe erzeugt, scheint zu unbeständig, als dass sie weiter untersucht werden könnte. Beim Abdampfen der dieselbe enthaltenden Lösung zur Trockne, wurde der fragliche Körper zersetzt und es blieb nur wenig einer amorphen organischen Masse zurück, welche Spuren von Stickstoff enthielt.

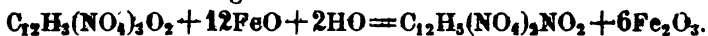
Die Bildung dieser blauen Färbung scheint wichtig zu sein, und könnte vielleicht ein neues Mittel zur Entdeckung kleiner Mengen Pikraminsäure geben. Auf die in der Lösung angezeigte Pikrinsäure muss mehr als die 24-fache Gewichtsmenge von schwefelsaurem Eisenoxydul zugesetzt

werden. Die Lösung muss nach Zusatz des Eisensalzes erwärmt, mit Alkali in Ueberschuss versetzt und filtrirt werden. Ist Pikrinsäure vorhanden und das Filtrat roth, so gehört diese Farbe der Hämatinsalpetersäure an und zeigt, dass eine ungenügende Menge Eisenvitriols angewandt worden. Ist dagegen das Filtrat farblos, so wird es durch Zusatz einer Säure tief blau.

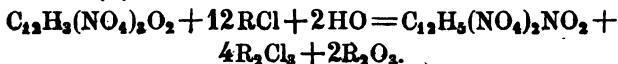
Dieselbe charakteristische Reaction tritt ein, wenn statt des reducirenden schwefelsauren Eisenoxyduls z. B. die Chlorüre von Eisen oder Zinn angewendet werden.

Die dabei vorgehende Reaction kann auf folgende Weise dargestellt werden:

Bei Anwendung von Eisenvitriol:

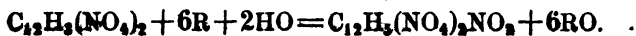


Bei Anwendung der Chlorverbindungen des Eisens oder Zinns (R):



Durch die Güte des Herrn Prof. Erdmann erhielt ich Pikrinsäure, welche mehrere Monate in wässriger Lösung mit Ueberschuss von metallischem Zink gestanden hatte. Sie hatte fast ganz den bitteren Geschmack verloren und hatte eine blassrothe Farbe angenommen, welche durch Zusatz eines Alkali intensiv roth wurde. Nach Zusatz von Ammoniak wurde die Lösung gekocht und filtrirt, das Filtrat durch essigsames Bleioxyd gefällt und der Bleiniederschlag, wie schon oben angegeben, zersetzt. Auf diese Weise erhielt ich Hämatinsalpetersäure mit ihren sämtlichen charakteristischen Reactionen, doch war ihre Menge gering. Dagegen war eine bedeutende Quantität einer schwarzen Substanz wie (C) vorhanden. Durch Kochen von metallischem Eisen und Essigsäure mit Pikrinsäure schien eine ähnliche Reaction einzutreten.

Diese letzten zwei Reactionen können also dargestellt werden:



Mit Pikrinsäure gelb gefärbte Seide, Wolle u. dergl. verändern ihre Farbe nicht durch Eintauchen in eine warme Lösung eines der obigen Reductionsmittel, wie Zinn- oder Eisenchlorür. Werden sie dagegen nach dem Waschen in eine Alkalilösung getaucht, so entsteht die rothe Färbung der Hämatisalpetersäure, die Farbe löst sich aber auf und es bleiben die Stoffe fast weiss zurück. Vielleicht wäre dies bei Anwendung gewisser Beizen der Weg zu einer Methode, auf gelbem Grund rothe Figuren zu fixiren. Auch Kupferoxydul wurde als reducirendes Mittel angewendet, schien aber zu meiner Ueberraschung bei Abschluss der Luft durch Pikrinsäure nicht leicht oxydirt zu werden, im Gegentheil, es löste sich langsam und bildete ein Oxydulsalz, welches jedoch nicht rein erhalten werden konnte.

Um dasselbe zu bereiten, wurde eine wässrige Lösung von Pikrinsäure mit einem Ueberschuss von Kupferoxydul behandelt und in einem Strome von Kohlensäure 48 Stunden gelinde erwärmt. Die Lösung wurde sehr dunkelgrün, nach dem Abfiltriren des ungelösten Oxyduls wurde sie in einer Retorte in einem Strome von Kohlensäure concentrirt. Schon während des Abdampfens setzten sich einige sehr schöne messingglänzende Krystalle ab, beim Abkühlen füllte sich die Lösung mit einer Masse von Krystallen. Diese waren leicht löslich in Wasser; Alkohol und Aether lösten sie bis auf einen kleinen Rückstand, der viel Kupfer enthielt und schwer verbrannte. Die ätherische Lösung gab beim freiwilligen Verdunsten dunkelgrüne, nadelförmige Krystalle. Sie wurden zur Entfernung des Aethers bei 65° getrocknet. Bei weiterer Erwärmung auf 100° verlor das Salz 8,76 p. C. Bis 150° erhitzt verlor es 7,46 von dem bei 100° genommenen Gewichte, noch höher erhitzt explodirte es unter Verpuffung mit grüner Flamme und Entwicklung von salpetriger und Cyanwasserstoffsäure. Es explodirte auch, als es zwischen Papier eingeschlossen auf dem Amboss mit dem Hammer geschlagen wurde.

Die Analyse gab:

0,4856 Grm. Salz gaben 0,0860 Grm. CuO, entsprechend  
15,71 p. C. Cu<sub>2</sub>O.

0,6461 Grm. Salz gaben 0,114 Grm. CuO, entsprechend  
15,86 p. C. Cu<sub>2</sub>O.

Im Mittel 15,78 p. C. Cu<sub>2</sub>O

und nach Abzug der 7,46 p. C. Wasser entsprechen diese  
17,95 p. C. Cu<sub>2</sub>O für die bei 150° getrocknete Substanz:  
C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + Cu<sub>2</sub>O; wasserfreies erfordert 24,50 p. C.

Das untersuchte Salz ist daher unzweifelhaft ein Gemisch von Oxyd- und Oxydulsalz.

Ein Versuch, Pikrinsäure mit Aether zu verbinden, schlug nach allen den gewöhnlichen Methoden der Aetherbildung fehl.

## XLII.

### Ueber die Verbindung der Hippursäure mit Zinkoxyd.

Von

Dr. Julius Löwe.

Setzt man zu einer mässig concentrirten Auflösung eines hippursäuren Salzes eine nicht zu verdünnte wässrige Lösung von Zinkvitriol oder Chlorzink, so entsteht dadurch sogleich oder nach kurzer Zeit, je nach der Concentration, ein weisser, krystallinischer Niederschlag einer Verbindung von Hippursäure mit Zinkoxyd. Dasselbe Salz bildet sich, wenn man eine wässrige Auflösung der freien Hippursäure so lange mit kleinen Stückchen metallischen Zinks kocht, als dasselbe in der Kochhitze noch sichtbar angegriffen wird. Obschon die Hippursäure das metallische Zink in der Kälte kaum merklich angreift, geschieht doch ihre Einwirkung, unter Wasserstoffgasentwicklung, um so stürmischer in der Siedhitze, und bei längerer Dauer des Kochens erstarrt die Flüssigkeit endlich beim Erkalten zu einem weissen, krystallinischen Brei obigen Salzes. Eine



Quantität des mehrmals umkrystallisirten Salzes wurde so lange zwischen Fliesspapier dem Drucke einer Presse ausgesetzt, als dasselbe an jenes noch Feuchtigkeit abgab, darauf wurden einzelne Portionen zur Analyse verwendet.

#### *Wasserbestimmung.*

Es wurden 0,4978 Grm. und 0,479 Grm. längere Zeit im Luftbade bei 100° C. so lange getrocknet, bis der Gewichtsverlust nach mehreren Wägungen constant blieb. Derselbe betrug bei I = 0,0880 und bei II = 0,0846.

Daraus ergibt sich der Gewichtsverlust oder der Antheil des Wassers in Procenten:

$$= 17,677 \text{ p. C. (I)}$$

$$17,662 \text{ „ (II)}$$

$$\text{Mittel} = 17,6695.$$

Dieselben Proben, längere Zeit einer Temperatur von 170° C. im Luftbade ausgesetzt, ergaben keine Abnahme ihres anfänglichen Gewichtes. Eine frische Probe des wasserhaltigen Salzes wurde mehre Tage unter dem Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen. Sie hatte nach dieser Zeit bei frischer Wägung den ganzen Antheil des gebundenen Wassers verloren, welcher sehr genau mit dem oben gefundenen Werthe übereinstimmte.

#### *Bestimmung des Zinkoxyds.*

Die unter I und II erhaltenen entwässerten Rückstände wurden bei Luftzutritt geglüht und die geringe, sich dabei ausscheidende, schwer erkennbare Kohle durch etwas starke Salpetersäure oxydirt. Die Proben wurden nach dieser Operation nochmals so lange geglüht, bis nach dem Erkalten das rückständige Zinkoxyd eine schöne weisse Farbe angenommen hatte. Es wurde gefunden = 0,0818 Grm. (I) und 0,0785 Grm. (II) Zinkoxyd

$$= 16,386 \text{ p. C. (I)}$$

$$= 16,386 \text{ „ (II)}$$

In einer andern Portion des Salzes wurde das Zinkoxyd als basisch-kohlensaure Verbindung mittelst Soda präcipitirt und nach dem Glühen des ausgewaschenen und

getrockneten Niederschlag als Zinkoxyd gewogen. Es wurde gefunden nach dieser Methode

$$= 16,400 \text{ p. C. ZnO.}$$

Die Hippursäure wurde indirect aus dem Gewichtsverluste berechnet. Die Zusammensetzung des Salzes ergibt sich somit nach den hier gefundenen Werthen:

	Gefunden.	Berechnet.
Zinkoxyd	16,386	15,885
Hippursäure	65,945	66,510
Wasser	17,669	17,605
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000

Hieraus berechnet sich die Formel =



Der Wassergehalt dieses Salzes stimmt mit demjenigen überein, welchen Schwartz bei dem hippursäuren Kobalt- und Nickeloxydul und der Strontianerde gefunden.

Das hippursäure Zinkoxyd krystallisirt beim langsamen Erkalten seiner concentrirten, wässrigen Lösung in zarten, beim auffallenden Lichte in Farben schillernden Blättchen, welche sich in sternförmige Gruppen aneinander reihen. Wasserhaltig besitzt es in zusammenhängenden Massen den Glanz des frisch sublimirten Naphtalins, wasserfrei ist es matter; seine wässrige Auflösung zeigt eine deutlich saure Reaction. Ein Theil des wasserfreien Salzes bedarf zu seiner Lösung im Mittel aus zwei Versuchen nahe 53,16 Th. Wasser von 17,5° C., dagegen nur nahe 4 Th. Wasser bei 100° C. Bei derselben Temperatur bedarf 1 Th. nahe 60,5 Th. Alkohol von 0,82 spec. Gewicht. In der Siedhitze der letzteren Flüssigkeit ist es noch viel leichter löslich. Kalter Aether nimmt kaum davon etwas auf, beim Kochen höchst unbedeutend. In höherer Temperatur schmilzt es, indem es sich, wie die freie Hippursäure, bei trockner Destillation erst röthlich färbt, dann schwärzt und unter Ausstossung aromatischer Dämpfe von Nitrobenzol sich endlich bei längerem Glühen vollständig, unter Zurücklassung der Asche von Zinkoxyd, zersetzt.

## XLIII.

## Ueber die Gewinnung und Reinigung der Hippursäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

Selten mag es lohnend sein, einen Pferdeharn auf Hippursäure zu verarbeiten, bei welchem nicht eine Probe auf Zusatz von verdünnter Salzsäure sogleich oder doch nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von freier Hippursäure giebt. Bekanntlich gründete Edward Riley auf dieses Verhalten die Methode der Gewinnung der Säure, deren ausserdem von anderen Chemikern noch Erwähnung geschieht. Ich habe bei der häufigen Darstellung dieser Säure mich zu öfteren Malen überzeugt, wie wechselnd der Gehalt des Harns ein und desselben Pferdes oft an Hippursäure ist, je nach der grösseren oder geringeren Arbeit, die es geleistet und ausserdem scheint noch die Art der Fütterung zu einer grösseren oder geringeren Ausbeute von nicht unwesentlichem Einflusse zu sein. Allein die mittelst Salzsäure präcipitirte Säure, wenn sie längere Zeit mit der im Ueberschusse angesäuerten Flüssigkeit in Berührung bleibt, färbt sich leicht bräunlich, und ihre Reinigung gelingt nicht immer so schnell, selbst wenn man ein ein- oder zweimaliges Kochen derselben mit Thierkohle in Anwendung gebracht. Ich bediene mich zu deren Entfärbung ihres Verhaltens zu metallischem Zink in der Kochhitze. Behandelt man eine rohe, selbst stark gefärbte Hippursäure, welche man in einem Ueberschusse von Wasser gelöst hat, längere Zeit in der Siedhitze mit metallischem Zink, welches man in möglichst kleinen Stückchen zugesetzt hat, um der angreifenden Säure eine grössere Zahl von Berührungspunkten zu bieten, so wird das genannte Metall unter Wasserstoffentwicklung mit Heftigkeit angegriffen. Die Lösung ist schwach gelblich gefärbt und erstarrt, bei völ-

liger Bildung des Salzes, während des Erkaltens zu einem dicken krystallinischen Brei des Zinksalzes. Setzt man gegen Ende der Operation, wenn das metallische Zink nur noch schwach angegriffen wird, etwas frisch ausgeglühte Thierkohle zur siedenden Flüssigkeit, filtrirt und lässt das durchlaufende Filtrat in eine Mischung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure einlaufen, so scheidet sich die Hippursäure in schönen, weissen Krystallen aus. Nur wenn ein etwas grösserer Theil der Säure unverbunden blieb, ist dieselbe nach der Präcipitation noch etwas gelblich gefärbt. Bei grösseren Mengen der zu umkrystallisirenden Säure ist diese Operation etwas zeitraubend, selbst wenn man dem Zink einen kleinen Zusatz eines elektronegativen Metalls, als metallisches Platin oder Blei u. s. w. zugefügt hat. Bei grösseren Mengen, welche man der Reinigung zu unterwerfen wünscht, neutralisire ich die Säure, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit kohlen-saurem Natron, setze zu dieser Auflösung einen kleinen Ueberschuss von reinem Zinkvitriol, koche kurze Zeit mit Thierkohle und filtrire die Flüssigkeit in eine mit Wasser verdünnte Mischung von Salzsäure, wodurch die Hippursäure in farblosen Krystallen ausgeschieden wird. Ein kleiner Ueberschuss von Soda bei der anfänglichen Neutralisation der rohen Säure schadet nicht, im Gegentheil, das beim Zusatze von Zinkvitriol sich ausscheidende basisch-kohlensaure Zinkoxyd hält einen Theil des Farbstoffs gebunden und trägt somit zur leichteren Entfärbung bei. Will man die Hippursäure direct aus dem Harn mittelst dessen Concentration gewinnen, so kann ich folgendes ähnliche Verfahren empfehlen. Man versetzt den frischen Harn mit einem Ueberschusse von Zinkvitriol, dampft ihn, sammt dem beim Zusatze des Zinksalzes entstandenen Niederschlage von phosphorsaurem und basisch-kohlensaurem Zinkoxyde bis auf  $\frac{1}{6}$  oder  $\frac{1}{8}$  des anfänglichen Volumens ein, filtrirt schnell, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit etwas heissem Wasser aus, und zersetzt das Filtrat vom hippursäuren Zinkoxyde mittelst verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Die ganze Flüssigkeit erstarrt nach dieser Operation zu einem weissen Brei von Hippur-

säure, in welcher Reinheit ich die Säure nach keiner der bekannten Methoden bis jetzt erhalten konnte. Man sammelt denselben auf einem Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, so lange, als die durchlaufenden Tropfen noch gelblich gefärbt sind, und trocknet ihn mittelst der Presse zwischen mehreren Lagen von Fliesspapier. Man hat nach diesem Verfahren nur nöthig, die Säure nochmals umzukrystallisiren, wenn man sie in grossen Krystallen zu besitzen wünscht. Da es nicht immer möglich ist, so grosse Quantitäten von Harn zu erhalten, dass man den Letzteren, frisch, gelassen schnell verarbeiten kann, so fand ich es rathsam, namentlich in der wärmeren Jahreszeit, denselben in steinerne, mehr hohe als weite Krüge einzugiessen, in welche eine Auflösung von Zinkvitriol in Wasser oder nach der ersten Methode verdünnte Salzsäure in nicht zu kleinen Antheilen gegeben ist. Auf diese Weise wird einer Zersetzung des Harns leichter vorgebeugt und die Zeit der Gewinnung abgekürzt, im andern Falle man sonst immer genöthigt ist, die erhaltenen Portionen einzeln zu verarbeiten.

---

## XLIV.

### N o t i z e n .

#### 1) *Detonirende Eigenschaft des schwammförmigen Silictums.*

Von Chenot.

(*Compt. rend. t. XL, No 17. 1855, pag. 969.*)

Nichts liess bisher vermuthen, dass auch Metalle detonirende Eigenschaften besitzen, d. h. dass sie unter starkem Druck oder Schlag explodiren können. Indessen habe ich Folgendes beobachtet.

Als ich Metalle, insbesondere Eisen, durch Pressung ihrer Schwämme in Formen verdichtete, wurden unter Begleitung eines gewissen scharfen Schalls die Matrizen

zerschmettert, obschon die Letzteren eine grössere als die für diesen Druck nothwendige Stärke besassen. Dasselbe geschah, als ich auf Silicium einen Druck einwirken liess, und zwar mit den entschiedensten Erscheinungen einer Explosion. Weniger als 3 Grm. Silicium im schwammförmigen Zustande detonirten bei einer ungefähr 300 Atmosphärendruck gleichkommenden Pressung mit dem den Fulminaten eigenthümlichen Geräusche und mit der Wirkung von oben nach unten und zwar mit einer Gewalt, welche mit der des Blitzes verglichen werden kann.

Die heftige Detonation hatte keine unglücklichen Folgen für ungefähr 15 um die Presse stehende Personen. Nach einem Augenblick wieder zu uns gekommen, sahen wir, dass durch die comprimierten Schwämme alle unterhalb liegenden Gegenstände zertrümmert waren, und dies in einer Art, welche ich nur als Zerschmetterung bezeichnen kann. Wir überzeugten uns, dass Stahlsplitter der Form bis zur Tiefe von einigen Millimetern in das Gusseisen eingetrieben waren, dass endlich der 20 Centim. dicke Cylinder der hydraulischen Presse zersprungen, obwohl das Sicherheitsventil frei war. Es beweist dies, wie augenblicklich und gewaltig der Stoss geschah. Keiner der über dem Metall befindlichen Gegenstände hatte Schaden gelitten. Der zur Aufnahme des zu pressenden Metalls dienende eiserne Ring war an 2 Punkten durchschnitten, ohne verbogen zu sein, wie wenn er von einem sehr schnellen und sehr harten Wurfgeschoss in diesen 2 Punkten getroffen worden wäre. Man konnte auf den 2 Bruchflächen eine Spur eines schwarzen Rauches, die einzigen Ueberbleibsel des comprimierten Metalls, erkennen.

---

## 2) Ueber borsaures Kali und Ammoniak.

Da die bisher bekannten Verbindungen der Borsäure mit Kali und Ammoniak nicht übereinstimmen, so hat Rammelsberg (Poggend. Ann. XCV, 199) neue Untersuchungen darüber gemacht.

Das einfach borsaure Kali  $\bar{K}\bar{B}$  ist nach Schabus zwei- und eingliedrig, das Salz  $\bar{K}\bar{B}_2 + 5\bar{H}$  nach Laurent rhomboëdrisch,  $\bar{K}\bar{B}_3 + 8\bar{H}$  zweigliedrig,  $\bar{K}\bar{B}_4 + 10\bar{H}$  zweigliedrig, später hat Laurent noch  $\bar{K}_3\bar{B}_{24} + 43\bar{H}$  und ein entsprechendes Ammoniaksalz beschrieben.

Von den Ammoniaksalzen hat Rammelsberg früher (Poggend. Ann. XC, p. 20)  $\bar{N}\bar{H}_4\bar{B}_2 + 4\bar{H}$  viergliedrig und  $\bar{N}\bar{H}_4\bar{B}_4 + 7\bar{H}$  zweigliedrig gefunden.

Lässt man eine kochend mit Borsäure gesättigte Kallösung erkalten, so scheiden sich zweigliedrige Krystalle aus, die mit Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure zersetzt folgende Zusammensetzung lieferten:

				Berechnet.
$\bar{B}$	(59,32)			59,42
$\bar{K}$	16,02	16,16		16,06
$\bar{H}$	24,66			24,52

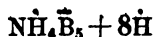
entsprechend der Formel  $\bar{K}\bar{B}_3 + 8\bar{H}$ . Der Verf. ist der Ansicht, dass dieses Salz dasselbe sei, welches Laurent als  $\bar{K}\bar{B}_4 + 10\bar{H}$  und  $\bar{K}_3\bar{B}_{24} + 43\bar{H}$  beschreibt.

Dieses Salz hat dieselbe Krystallform, wie das vom Verf. früher beschriebene  $\bar{N}\bar{H}_4\bar{B}_4 + 7\bar{H}$  und er machte daher von Letzterem eine neue Analyse, indem er dasselbe theils für sich, theils im Gemenge mit Bleioxyd glühte, theils mit Natronlauge destillirte und das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmte.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

				Berechnet.
$\bar{B}$	63,13	63,20		64,03
$\bar{N}\bar{H}_4$	—	—	10,21	9,55

Daraus ergibt sich dass das Salz der Formel



entspricht und dass die früheren Untersuchungen, welche die Formel  $\bar{N}\bar{H}_4\bar{B}_4 + 7\bar{H}$  ergeben hatten, unrichtig waren.

3) *Untersuchung oxalsaurer Salze.*

In einer krystallographischen Arbeit über die oxalsauren Salze hat Rammelsberg (Poggend. Ann. XCV, pag. 177) für mehre derselben die chemische Analyse mitgetheilt, welche theils bekannte bestätigt, theils berichtigt, theils neue umfasst und wir theilen daher den chemischen Theil nachstehend mit.

*Oxalsaures Antimonoxyd-Natron* erhält man durch Kochen des zweifach-oxalsauren Natrons mit überschüssigem Antimonoxyd in glänzenden Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

	Sauerstoff,
Ē 39,11	26,07
Na 16,41	4,20
Sb 30,39	4,76
H 13,21	13,13 11,74

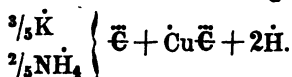
entsprechend der Formel  $5\text{Na}\ddot{\text{E}} + 2\text{Sb}\ddot{\text{E}}_3 + 15\text{H}$ . Das Salz wird durch Wasser unter Abscheidung von Antimonoxyd zersetzt.

*Oxalsaures Kupferoxyd-Kali.* A. Das Salz  $\text{K}\ddot{\text{E}} + \text{Cu}\ddot{\text{E}} + 2\text{H}$  wurde durch Auflösen von  $\text{Cu}\ddot{\text{E}}$  im  $\text{K}\ddot{\text{E}}$  dargestellt und krystallisirt in blauen eingliedrigen Prismen, die durch Wasser zerlegt werden. Die Analyse ergab bei diesem wie beim folgenden Salz Zahlen, die mit denen Vogel's nahe übereinstimmen.

B. Das Salz  $\text{K}\ddot{\text{E}} + \text{Cu}\ddot{\text{E}} + 4\text{H}$  setzt sich oft nach dem vorigen ab, und zwar in nadelförmigen nicht messbaren Krystallen.

*Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak* stimmte ebenfalls mit Vogel's Zusammensetzung  $\text{NH}_4\ddot{\text{E}} + \text{Cu}\ddot{\text{E}} + 2\text{H}$ , bildet blaue luftbeständige eingliedrige Prismen.

Eine isomorphe Mischung des Kali- und Ammoniakdoppelsalzes hatte die Zusammensetzung:





Auch das Natrondoppelsalz  $\text{Na}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{C}}\text{u}\ddot{\text{C}} + 2\dot{\text{H}}$  stimmte mit Vogel's Angabe.

*Oxalsaures Zinnoxidul*, dessen Zusammensetzung Hausmann und Löwenthal (s. dies. Journ. LXI, pag. 183) unentschieden gelassen, ist wasserfrei. Die Doppelsalze mit Kali und Ammoniak bestehen aus  $\dot{\text{K}}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{S}}\text{n}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{H}}$  und  $\text{N}\dot{\text{H}}_4\ddot{\text{C}} + \dot{\text{S}}\text{n}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{H}}$ . Neben dem Letzteren bilden sich bei Krystallisationen in der Kälte ohne Zusatz von Alkohol feine Nadeln,  $\text{N}\dot{\text{H}}_4\ddot{\text{C}} + \dot{\text{S}}\text{n}\ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}}$ .

*Oxalsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak* erhält man durch Auflösen frisch gefällten Kadmiumoxydhydrats in neutralem oxalsauren Ammoniak. Es krystallisirt undeutlich, ist schwer in Wasser löslich und hatte die Zusammensetzung  $4\text{N}\dot{\text{H}}_4\ddot{\text{C}} + \dot{\text{C}}\text{d}\ddot{\text{C}} + 8\dot{\text{H}}$ , in 100 Th.

	Berechnet.			
$\ddot{\text{C}}$	41,87	43,66		42,90
$\dot{\text{C}}\text{d}$	—	15,84		15,19
$\text{N}\dot{\text{H}}_4$	—	—	25,01	24,78
$\dot{\text{H}}$	—	—	—	17,13

*Oxalsaures Kobaltoxydul-Kali* scheidet sich aus einer Lösung des  $\dot{\text{C}}\text{o}\ddot{\text{C}}$  in  $\dot{\text{K}}\ddot{\text{C}}$  in kleinen rothen rhombischen Prismen aus, die unzersetzt in Wasser löslich sind und aus  $\dot{\text{K}}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{C}}\text{o}\ddot{\text{C}} + 6\dot{\text{H}}$  bestehen.

Ein ganz gleiches Nickeloxydulsalz erhält man auf dieselbe Art in undeutlichen Krystallen,  $\text{N}\dot{\text{i}}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{K}}\ddot{\text{C}} + 6\dot{\text{H}}$ .

Die Analysen für beide ergaben die Zahlen;

	Berechnet.		Berechnet.	
$\ddot{\text{C}}$	33,40	34,18	34,04	34,18
$\dot{\text{C}}\text{o}$	18,37	17,79	$\dot{\text{N}}\text{i}$ 17,98	17,82
$\dot{\text{K}}$	21,13	22,38	22,23	22,38
$\dot{\text{H}}$	—	25,65	—	25,62

## 4) Vorkommen eines lithionhaltigen Feldspaths.

In der Gegend von Radeberg kommen nach Dr. G. Jenzsch (Poggend. Ann. XCV, p. 304) Dioritgänge im Granit vor, welche Gneisschollen mit Quarzgängen durchsetzen. In dem weissen Quarz findet sich röthlichweisser Lithionglimmer und Turmalin in eine grünliche, specksteinähnliche Masse verwandelt. In der Nähe des Dioritganges der Hempelmühle finden sich ausserdem Ausscheidungen eines blass smalteblauen bis milchweissen Feldspaths (Pegmatolith) und eines weissen Albits von spec. Gewicht 2,613, begleitet von dem röthlich weissen Lithionglimmer.

Der blaue Pegmatolith giebt weissen Strich, hat 2,548 spec. Gewicht und folgende Zusammensetzung in 100 Th.

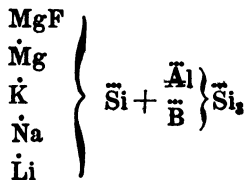
Si	67,35
Al	18,11
Mg	0,84
K	12,36
Na	0,28
Li	0,71
F B	} 0,52 als Glühverlust
	100,35

Von der Gegenwart des Fluors und Bors überzeugte sich der Verf. vor dem Löthrohr, indem er zur Erkennung des Erstern das Mineral mit Phosphorsalz in einer offenen Glasröhre, zur Erkennung des Letztern mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Flussspath behandelte.

Im Uebrigen wandte der Verf. bei der Analyse die Methoden Deville's an und die Alkalien ermittelte er nach einem Verfahren, worüber er später Mittheilungen machen will.

Die nach der Analyse gefundenen Sauerstoffmengen geben die Relation  $\ddot{S}i : \ddot{R} : \ddot{R} = 12 : 3 : 1$ , namentlich wenn man mit Neumann sich dazu entschliessen will, die Borsäure als Basis zu betrachten.

Die Formel würde sein:



einfacher  $\bar{\text{R}}\bar{\text{Si}} + \bar{\text{R}}\bar{\text{Si}}_3$ , also die Formel des Orthoklases.

Vor dem Löthrohr und vor dem Knallgasgebläse geschmolzen bleibt das Mineral Natron- und Lithion-Reaction. Im Glaskölbchen liefert es kein Wasser und darum meint der Verf., dass der gesammte Glühverlust in der Weissgluth als Bor und Fluor anzunehmen sei.

##### 5) Ueber das schwefelsaure Jodchinn.

hat W. Bird Herapath (Phil. Mag. IX. No. 60, p. 366) zu seinen frühern Mittheilungen (s. dies. Journ. LXI, pag. 82. LXII, p. 367) noch genauere Beschreibung der optischen Eigenschaften und anderweitigen chemischen Verhaltens hinzugefügt. Wir theilen über Letzteres Nachstehendes mit:

Die Verbindung hat bei 15,5° C. ein spec. Gewicht = 1,895, ist sehr schwach in Aether, Terpentinöl oder Wasser löslich; siedendes Wasser löst davon  $\frac{1}{1000}$  auf, Chloroform gar nichts. Alkohol von 0,837 spec. Gew. löst bei 13,9° C.  $\frac{1}{600}$  und in der Siedhitze  $\frac{1}{50}$ , Essigsäure von 1,042 spec. Gewicht löst bei 15,5° C.  $\frac{1}{150}$  und im Sieden  $\frac{1}{60}$ , bei längerem Kochen verflüchtigt sich Jod.

Verdünnte Schwefelsäure von 1,0682 löst bei gewöhnlicher Temperatur nichts, aber in der Wärme. Schwefelsäure von 1,845 spec. Gewicht löst die Verbindung schnell.

Verdünnte Salzsäure wirkt nur schwach, concentrirte röthet die Verbindung und bildet siedend damit eine gelbe Lösung, aus welcher kleine, matte, strahlige Nadeln sich ausscheiden.

Salpetersäure zersetzt die Verbindung auch in der Kälte sogleich, beim Erwärmen verflüchtigt sich Jod, dann entweichen rothe Dämpfe.

Schwefelwasserstoff, in die alkoholische oder essigsaure Lösung geleitet, zersetzt die Verbindung unter Ausscheidung von Schwefel.

Alkalien und alkalische Erden, in Wasser gelöst, entziehen der Verbindung die Schwefelsäure und hinterlassen einen gelben Rückstand, welcher Chinin und einen Theil des Jods enthält. In ammoniakalischen Flüssigkeiten bildet sich ein lösliches Jodchinin.

6) *Ueber die chemische Zusammensetzung und optischen Eigenschaften der Glimmer von Dublin, Wicklow und der Carlow-Granite.*

Bekanntlich theilt man den Glimmer in verschiedene Gruppen. Rammelsberg unterscheidet Kali-, Lithion- und Magnesia-Glimmer; in Bezug auf sein Verhalten gegen das Licht unterscheidet man optisch zweiaxigen und einaxigen (?) und zwar ist der Winkel der optischen Axen in der einen Gruppe  $44-75^\circ$ , in der anderen  $5-20^\circ$ , in der dritten  $5-0^\circ$ . Zu der ersten von den drei letztgenannten zählt man die Kali- und Lithionglimmer, zu den beiden andern den Magnesiaglimmer, welchen letztern man wiederum in Phlogopit (opt. Axe  $5-20^\circ$ ) und Biotit (opt. Axe  $5-0^\circ$ ) zerfällt.

Nach Rammelsberg (Handwörterb. Supplem. 4. p. 75) ist die Formel für die Kali- und Lithionglimmer  $m\ddot{R}\ddot{S}i + n\ddot{R}\ddot{S}i$ , die Formel für den Magnesiaglimmer  $m\dot{R}_2\ddot{S}i + n\ddot{R}\ddot{S}i$  und  $m\dot{R}_2\ddot{S}i + n\ddot{R}\ddot{S}i$ . In den Kaliglimmern stellt  $m = 1$  und  $n = 2$  die Formel des Margarodits,  $m = 1$  und  $n = 3$  oder  $4$  die des Muscovits (gewöhnlichen Kaliglimmers) dar.

Die Glimmer von Dublin, Wicklow und den Carlow-Graniten, welche Sam. Haughton (Philos. Mag. (4) IX, No. 59, p. 272) untersucht hat, gehören zur Gattung Margarodit und enthalten 2 At. Wasser. Die Resultate der Analyse sind folgende:

I. Glimmer von dem Dreifelsengebirge, Grösch. Dublin, grau, durchsichtig, mit Flecken eines bronzefarbigem oder schwarzen Glimmers.

II. Glimmer aus dem Glendalough-Thal, Grafschaft Wicklow, grau, silberglänzend, durchsichtig; spec. Gewicht = 2,793.

III. Glimmer vom Leinster-Berg, Grfsch. Carlow, grau, silberglänzend, durchsichtig.

Zusammensetzung in 100 Th.:

	I	II	III	Mittel.	Atome.
Si	43,47	44,71	44,54	44,27	3
Al	31,42	31,13	30,18	30,91	} 2
Fe	4,79	4,69	6,35	5,27	
Ca	1,38	1,09	—	0,82	} 1
Mg	1,13	0,90	0,72	0,92	
K	10,71	9,91	12,40	11,01	
Na	1,44	1,27	Spur	0,90	
Glühverlust (H)	5,43	6,22	5,32	5,66	2
	99,77	99,92	99,61		

Aus vorstehendenn Zahlen ergibt sich die Formel  $\dot{R}\ddot{S}i + 2\ddot{R}\ddot{S}i + 2\dot{H}$ , von welcher die Basen  $\dot{R}$  in I. etwas abweichen wegen der Beimengung des schwarzen Glimmers, der sich auch in dem Granit jenes Fundorts reichlich vorfindet.

Die beschriebenen Glimmer krystallisiren trimetrisch und zwar in platten, geraden, rhombischen Prismen mit Winkeln von 6° und 120° oder in tafelförmigen sechsseitigen Prismen mit abgestumpften spitzen Seitenkanten, so dass die Winkel des Sechsecks = 120° sind.

Die Winkel zwischen den optischen Axen betragen:

in I. 53° 8'  
 „ II. 70° 4'  
 „ III. 72° 18'

ausserdem in dem Glimmer von Lough Dan 70° 0'

„ „ „ „ „ Glenmalure 67° 11'

Die bedeutende Abweichung in dem Winkel von I. kommt auf Rechnung des beigemengeten schwarzen Glimmers. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der platten Spaltungsfläche und halbirt die spitzen Winkel des Rhombus oder durchschneidet senkrecht zwei der Seiten des Sechsecks. Im Granit des südöstlichen Irlands

findet sich kein Glimmer, dessen optische Axen in der kürzern Diagonale des Rhombus lägen.

Die obigen Analysen sprechen dafür, dass der Margarodit eine bestimmte Species wasserhaltigen Glimmers sei und nicht blos ein Zersetzungsprodukt des gewöhnlichen Glimmers (Muscovits).

### 7) Die Siedepunkte der Benzolreihe.

Als A. H. Church (Phil. Mag. (4) IX. No. 59, p. 256) völlig wasserfreies Toluol mit Natrium erwärmte, wurde Letzteres glanzlos und entwickelte Gas. Nachdem die Einwirkung aufgehört hatte und das Natrium ferner nicht blind wurde, destillirte man das Toluol und das Destillat hatte von Neuem die Eigenschaft, Natrium anzugreifen. Bei genauerer Prüfung stellte sich heraus, dass das Toluol jedesmal eine theilweise Oxydation erleidet, wenn die Retortenwand oberhalb der Flüssigkeit über den Siedepunkt der Letztern erhitzt wird. Im Chlorcalciumbade destillirtes Toluol bleibt auf Natrium ohne Wirkung. Das mit Natrium behandelte Toluol erleidet keine Veränderung seines Siedepunkts.

Der Kochpunkt des *Toluols* wurde in einer Retorte im Chlorcalciumbade ermittelt; in der Retorte lag Platindraht und das feine bis 200° C. genau geprüfte Thermometer reichte mit seiner Kugel gerade bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Von dem auf gewöhnliche Art gereinigten Toluol gingen zwischen 103° und 104°  $\frac{2}{10}$  über, und dieser Theil hatte bei erneuter Destillation den constanten Siedepunkt von 103,6° bei 757 Mm. Barom. Dies gilt sowohl vom Toluol aus Steinkohlenöl als auch von dem aus Toluylsäure bereiteten.

Auf dieselbe Weise wurde *Benzol*, aus Benzoësäure und aus Steinkohlenöl bereitet, geprüft. Beide haben denselben Siedepunkt.

Von dem *Xylol* aus Steinkohlenöl und aus Holzgeist wurde das bei 128° übergegangene Destillat gewählt. Nach der Reinigung mit Kali, Schwefelsäure, Chromsäure, Baryterde und Natrium hatte sich der Siedepunkt etwas erniedrigt.

Eben so wurde *Cumol* (aus Cuminsäure und Steinkohlenöl) und *Cymol* (aus Kümmelöl und Steinkohlenöl) gereinigt.

Die Siedepunkte der genannten Körper bei 760 Mm. Barom. sind folgende:

		Siedep.	Differenz.
Benzol	$C_{12}H_6 = C_6 \cdot 3 \cdot C_2H_2$	80,8°	—
Toluol	$C_{14}H_8 = C_6 \cdot 4 \cdot C_2H_2$	103,7°	22,9°
Xylol	$C_{16}H_{10} = C_6 \cdot 5 \cdot C_2H_2$	126,2°	22,5°
Cumol	$C_{18}H_{12} = C_6 \cdot 6 \cdot C_2H_2$	148,4°	22,2°
Cymol	$C_{20}H_{14} = C_6 \cdot 7 \cdot C_2H_2$	170,7°	22,3°

Da der Siedepunkt des Toluols so bedeutend von dem der bisherigen Beobachtungen (Gerhardt 114°, Mansfield 113°, Deville; Pelletier, Walter 108°, Noad 109,5°, Wilson 110°, Glenardt Boudault 106°) abwich, so analysirte der Verfasser die Verbindungen  $C_{14}H_8 \cdot SO_2 \cdot BaS$  und  $C_{14}H_8 \cdot SO_2 \cdot NO_4 \cdot BaS$  und fand die Zahlen völlig übereinstimmend mit der Theorie.

So wie man durch Behandlung des Nitrotoluols mit rauchender Schwefelsäure die Nitrosulphotoluolsäure erhält, so bilden sich auf dieselbe Art die entsprechenden Säuren des Benzols, Xylols und Cumols, aber nicht des Cymols, da das Nitrocymol bis jetzt noch nicht bekannt ist. Dagegen erhält man leicht Nitrosulphocymolsäure, wenn Sulphocymolsäure in rauchender Salpetersäure gelöst wird. Die Salze der genannten Nitrosulphosäure verpuffen beim Erhitzen.

Digerirt man Toluol mit Natrium in verschlossenen Gefässen 14 Tage lang, so erhält man zwei Körper, einen von 97°, den andern von 112° Siedepunkt. Ueberhaupt bilden sich beim Erhitzen der genannten Kohlenwasserstoffe unter Druck isomere Verbindungen von andern Siedepunkten.

Unter den Destillationsprodukten des *nelkensäuren* (eugensäuren) Baryts mit überschüssiger Baryterde befindet sich eine Flüssigkeit von ungefähr 142° Siedepunkt, welche nach ihrer Nitroverbindung mit dem Cumol isomer zu sein scheint. Demnach würde man drei Körper von der Formel  $C_{18}H_{12}$  haben: Cumol (Siedep. 148,4°), Mesitilol (Siedep. 155°) und Kohlenwasserstoff aus der Nelkensäure (Siedep. 142°).

## XLV.

Untersuchungen über die Stibamyle und einige ihrer Verbindungen, nebst einer vergleichenden Zusammenstellung der wichtigeren Eigenschaften der organischen Metallradikale.

Von

**Ferdinand Berlé.**

Die Radikaltheorie konnte erst dann alle übrigen Ansichten über die Constitution der organischen Körper vollständig widerlegen, als es gelang, wirklich Radikale zu isoliren. Gay-Lussac und Bunsen haben das unsterbliche Verdienst sich erworben, durch Darstellung des Cyans und Kakodyls, zweier Prototype sowohl elektronegativer als elektropositiver Natur, die Existenz zusammengesetzter Radikale unzweifelhaft bewiesen zu haben, und seit dieser Zeit ist es das Bestreben vieler Chemiker gewesen, theils die Radikale bereits bekannter Verbindungen abzuscheiden, theils neue Radikale zu finden. Frankland und Kolbe haben uns durch eine Reihe schöner Arbeiten mit den Radikalen der Aethylgruppe bekannt gemacht; aber es wurde von den Gegnern der Radikaltheorie vielfach in Abrede gestellt, dass die von ihnen dargestellten Aethyle, Methyle etc. wirklich die Radikale des Weingeistes, des Holzgeistes etc. seien, da sie nicht die im Voraus erwarteten Eigenschaften zeigen. Den andern Weg, neue Radikale aus den sogenannten vier organischen Elementen und solchen Elementen, die bisher in der organischen Chemie noch keine Rolle gespielt hatten, zu erzeugen, betrat mit dem grössten Erfolge Löwig, und wir sind seit der 1849 stattgefundenen Entdeckung des Stibäthyls durch seine eigenen, wie seiner Schüler Arbeiten in den Besitz einer grossen Reihe neuer Körper gelangt, die, an der Grenze der organischen und unorganischen Verbindungen



stehend, deswegen ein besonderes Interesse verdienen, und gewiss, wenn ihre Zahl erst noch vervollständigt und sie nach allen Seiten hin genauer erforscht sein werden, uns nähere Aufschlüsse über das Wesen der organischen Körper geben und unsere Kenntniss über den Unterschied zwischen organischen und unorganischen Körpern insbesondere erweitern werden.

In der organischen Chemie finden wir nun durchgängig das Gesetz, dass von zwei zusammengesetzten Körpern stets derjenige die stärkere elektrochemische Affinität zeigt, welcher die einfachste Zusammensetzung hat. Körper mit hohen Atomgewichten, wie Pektin, Eiweiss, Salicin etc., die sich nicht als Substitutionsprodukte einfacher Typen ansehen lassen, sind meist indifferent, oder zeigen nur sehr schwache Verwandtschaftsgrade; das dem Cyan ähnliche Mellon steht jenem an chemischer Anziehungskraft bei weitem nach; die Säuren der Formel  $C_{2n}H_{2n+1}O_3$  nehmen an der Fähigkeit, Verbindungen einzugehen, in demselben Maasse ab, als  $n$  wächst; die Alkohole niederen Grades geben ohne Schwierigkeit eine grosse Reihe von salzartigen Körpern, während die Verbindungen des Cetylalkohols nur auf sehr umständlichem Wege erhalten werden können. Da die äthyl- und methylhaltigen Metallradikale bereits ziemlich vollständig bekannt sind, so lag es nahe, auch andere Aetheradikale mit Metallen zu paaren, und zu untersuchen, in wie weit die neuen Verbindungen mit den schon bekannten in dieser Beziehung übereinstimmen oder von ihnen abweichen.

Die Amylreihe hat nun in ihrem chemischen wie physikalischen Verhalten so viel Abweichendes von den anderen Aetherreihen, dass eine Untersuchung ihrer Metallradikale wünschenswerth und interessant erschien. Auf Herrn Prof. Löwig's Veranlassung stellte ich mir deswegen die Aufgabe, die Verbindungen des Antimons mit dem Amyl darzustellen und ihre Eigenschaften zu studiren.

Zur Bereitung desselben diente Jodamyl und Antimonkalium. Da es schwer hält, nach den bereits bekannten Methoden grössere Mengen von Jodamyl darzustellen, die Darstellung der Stibamylverbindungen aber grössere Quan-

titäten von Jodamyl in Anspruch nimmt, so halte ich es für nicht unangemessen, wenn ich die Art und Weise, vermittelst derer ich mehrere Pfunde Jodamyl erhielt, hier näher beschreibe.

Da das specifische Gewicht, wie das Aequivalent des Fuselöls ein ziemlich hohes ist, so wendet man gleiche Gewichtsmengen Amylalkohol und Jod an. Der Amylalkohol muss, wenn man anders reine Verbindungen erhalten will, selbst chemisch rein sein. Der von mir angewandte war von Herrn Prof. Baumert durch mehrfache fractionirte Destillation aus einer grossen Menge rohen Fuselöls erhalten worden. Von seiner Reinheit war ich durch mehrfache Elementaranalysen desselben von Herrn Dr. Grimm überzeugt. Es ist nun gut, diesen reinen Alkohol durch so viel Wasser zu verdünnen, als er auflösen kann, ohne milchig zu werden; man erspart dadurch ein allzuhäufiges Abkühlen während des Verlaufs der Operation. Man löst zuerst eine nicht allzugrosse Menge Jod in dem anzuwendenden Amylgeist auf, welcher sich in einem Glaskolben befindet, den er bis zu  $\frac{2}{3}$  erfüllt, erwärmt bis auf 50—60° C. und giebt alsdann ungefähr eine halbe Unze Phosphor in den Kolben. Dieser schmilzt, und schüttelt man nun die Lösung mit dem geschmolzenen Phosphor, so wird sie, nachdem sie erst eine hellbraune, dann aber eine rothe Färbung angenommen hat, zuletzt ganz farblos. Sie wird nun sorgfältig in einen zweiten Kolben, der mit dem ersten gleiche Grösse hat, abgegossen, darin wiederum mit Jod gesättigt und abermals in dem ersten Kolben mit dem Phosphor bis zur Entfärbung geschüttelt. Erwärmt sich beim Auflösen des Jods die Flüssigkeit so stark, dass man sie nicht mehr gut in der Hand halten kann, so muss man sie abkühlen; geringere Erwärmung ist nicht schädlich. Es ist namentlich darauf zu achten, dass der Phosphor weder in dem einen, noch in dem andern Kolben mit ungelöstem Jod in Berührung komme; ein grosser Verlust an nicht mehr in die Verbindung eingehendem Jod würde die unausbleibliche Folge davon sein. Hat man auf diese Weise mit der gehörigen Vorsicht gearbeitet, so reicht stets die

angewandte Menge Phosphor aus, wenn auf die halbe Unze Phosphor acht Unzen Jod genommen worden sind; nur in dem eben gedachten Falle hat man während des Processes noch mehrmals Phosphor hinzuzufügen. Nach der Verarbeitung der ganzen Menge Jod erhält man zuletzt eine braune, in Wasser untersinkende, stark rauchende Flüssigkeit. Man verschliesst sie gut und lässt sie 24 Stunden ruhig stehen. Sie hat sich alsdann nach Verlauf dieser Zeit gewöhnlich entfärbt, raucht nicht mehr und kann destillirt werden. Es geht dabei eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit über. Dieselbe, welche stets noch viel phosphorige Säure so wie Jodwasserstoff enthält, wird nochmals mit so viel Jod versetzt, als sie bei längerem Stehen im Tageslichte zu entfärben im Stande ist, dann abermals destillirt, mit Wasser gewaschen und davon getrennt, zum letzten Male mit eingesenktem Thermometer destillirt, und die bei 144 — 149° C. übergegangenen Portionen für sich aufgefangen. Dieselben sind für unsere Zwecke hinlänglich rein. Des Trocknens über Chlorcalcium ist man des hohen Siedepunktes des Jodamyls wegen enthoben, wenn man die Scheidung desselben vom Wasser im Scheidetrichter nach dem Waschen nur recht sorgfältig vorgenommen hat. Auf diese Weise habe ich im Durchschnitt auf acht Unzen Jod zehn Unzen Jodamyl erhalten und mehrere Pfunde Jod verarbeitet.

Antimonkalium wird auf die von Prof. Löwig schon vor langer Zeit publicirte Methode bereitet. Gleiche Gewichtsmengen gereinigten Weinstein und Antimons werden, innig gemengt, in einem hessischen Tiegel einer sich allmählich steigenden Hitze eines gut ziehenden Windofens ausgesetzt, bis der Weinstein verkohlt ist. Ist der Inhalt des Tiegels alsdann zusammengesunken, so giebt man starke Roth- bis Weissglühhitze, bis er eine ruhig fließende homogene metallische Masse darstellt. Der Process ist nun beendet; man schliesst den Ofen und lässt den Tiegel langsam erkalten. Nach 24 Stunden ist der Ofen so weit abgekühlt, dass man den Tiegel herausnehmen und zerschlagen kann. Hat man gut und schnell gearbeitet, so findet sich auf der Oberfläche des Regulus

nur wenig einer weissen Schlacke, die zum grossen Theil aus antimonsaurem und kohlensaurem Kali besteht. Dieselbe wird bei jeder folgenden Darstellung mit Nutzen wieder zugegeben. Die Legirung stellt eine graue, stark metallglänzende, spröde, feinblättrige, leicht zu pulverisierende Masse dar, welche in Wasser geworfen augenblicklich sehr lebhaft Wasserstoffgas entwickelt. An der Luft zieht sie begierig Wasser an, und zerfliesst damit unter Zurücklassung eines grauen Pulvers von metallischem Antimon; in grössere Stücke jedoch zerschlagen, lässt sie sich, mit trockenem Sande bedeckt, in gut schliessenden Gefässen lange Zeit hindurch unverändert aufbewahren. Sie enthält 12 p. C. Kalium auf 78 p. C. Antimon, was einer Zusammensetzung  $Sb_2K$  entspricht. Sie scheint demnach eine feste chemische Verbindung zu sein.

### Darstellung des Stibtriamyls.

Die Darstellung der zu untersuchenden Verbindungen geschieht nach derselben Methode, welche bei der Bereitung des Stibäthyls, der Arsenäthyle so wie der übrigen Metallkohlenwasserstoffe in Anwendung gekommen ist. Man stösst in einem trocknen eisernen Handmörser gegen 5—6 Loth der Legirung zu einem feinen Pulver und giebt während des Stossens ungefähr das halbe Volumen trockenen Sandes nach und nach hinzu. Die Anwendung von mehr Sand ist nicht vortheilhaft, weil die Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium bei weitem nicht so lebhaft ist, als die des Jodäthyls. Man hat sehr darauf zu achten, dass die Legirung so fein als möglich gestossen wird; die entstehende Verbindung löst sich nämlich nicht auf und umgiebt die gröbereren Theilchen an der Oberfläche, wodurch sie die weitere Reaction verhindert. Das Gemenge wird nun in ein Kölbchen mit kurzem Halse gebracht, welches es bis zu  $\frac{2}{3}$  anfüllen muss, und mit so viel Jodamyl übergossen, dass die Masse durch und durch feucht wird. Man hat nicht zu viel Sand genommen, und ist derselbe warm angewandt worden, so findet, namentlich wenn das Jodamyl etwas freies Jod auf-

gelöst enthält, in kurzer Zeit, meist aber erst nach einigem Erwärmen, eine heftige Einwirkung unter so starker Temperaturerhöhung statt, dass das überschüssige Jodamyl entweicht. Man setzt deswegen auf das Kölbchen eine Gasentwicklungsröhre, lässt diese in eine Vorlage münden und fängt hierin das übergehende Jodamyl auf; die Vorlage braucht dabei nicht abgekühlt zu werden. Dieselbe Operation, der Reihe nach mit 6—7 Kölbchen wiederholt, giebt eine hinlängliche Ausbeute zur Untersuchung der Verbindung. Die Einwirkung hat aufgehört, wenn kein Jodamyl mehr überdestillirt, und wenn sich im Halse der Kölbchen ein weisser Rauch ansammelt. Man nimmt alsdann die Destillationsröhre weg, verkorkt die Kölbchen gut und lässt sie sich ruhig abkühlen. Ihr Inhalt stellt jetzt eine graue, pulverig-zusammenhängende Masse dar, die mit dem ursprünglich angewandten Gemenge von Antimonkalium und Sand keine Aehnlichkeit mehr hat. Es wäre daher leicht möglich, dass man nicht unmittelbar das neue Radikal erhielte, sondern dass erst eine Verbindung desselben mit Antimon etwa oder Jodkalium entstünde, und erst durch die nachfolgende Behandlung mit Aether das Radikal isolirt würde. Es hat dies um so mehr Wahrscheinlichkeit für sich, als beim nachherigen Uebergiessen des Inhaltes der Kölbchen mit Aether derselbe unter starker Wärmeentwicklung ins Kochen geräth, selbst wenn alles Antimonkalium so weit zersetzt ist, dass eine Probe desselben, in Wasser geworfen, kein Wasserstoffgas mehr entwickelt.

Man weicht nun, nachdem die Kölbchen erkaltet sind, das Gemenge zuerst mit etwas Wasser auf und bringt es alsdann in einen geräumigen, mit Kohlensäure gefüllten Cylinder. In demselben zieht man die Masse so lange mit Aether aus, als die ätherische Lösung noch gelb erscheint und beim Verbrennen einer Probe derselben noch ein weisser Rauch von Antimonoxyd sichtbar ist. Nach dreimaligem Ausziehen ist der Rückstand gewöhnlich erschöpft. Man bringt nun die Lösung, nachdem sie sich so weit abgesetzt hat, dass sie eine klare, durchsichtige, gelbe Flüssigkeit darstellt, in einen grossen, mit Kohlen-

säure vollständig gefüllten Kolben, setzt etwas Wasser hinzu und destillirt vorsichtig den ganzen Aether ab. Das Zurückbleibende ist alsdann die reine Verbindung, welche unter Wasser befindlich, vor der Einwirkung der Luft geschützt ist.

### Eigenschaften des Stibtriamyls.

Das reine Stibtriamyl stellt eine durchsichtige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar. In der Kälte, bis über 20° C. ist sie sehr zähflüssig; bei höherer Temperatur dagegen fliesst sie leicht. Mit atmosphärischer Luft in Berührung raucht es sehr stark, aber ohne sich zu entzünden, zersetzt sich und lässt dabei ein weisses Pulver niederfallen. Sein Geruch ist eigenthümlich aromatisch, sein Geschmack bitter, etwas metallisch und lange nachhaltend. Bringt man einen Tropfen davon auf ein Stück Fliesspapier, so erwärmt dieser dasselbe bei seiner Oxydation, wegen der grossen Vertheilung auf der Oberfläche und in den Poren des Papiers, so stark, dass die Faser verkohlt, nicht aber entzündet wird. Es ist merkwürdig, dass eine Verunreinigung von 2 p. C. Amylgeist oder Jodamyl hinreichend ist, ihm diese Eigenschaft zu nehmen; es zersetzt sich zwar alsdann noch, aber ohne zu rauchen und ohne sich merklich zu erwärmen. Es ist in Wasser unlöslich und lässt sich daher gut unter Wasser aufbewahren; in absolutem Alkohol ist es schwer, in Aetheralkohol leichter, in Aether sehr leicht löslich. Dagegen theilt es Geruch und Geschmack einer jeden Flüssigkeit mit, welche nur kurze Zeit mit ihm in Berührung gewesen ist. Sein spec. Gew. ist bei 17° C. gleich 1,1333. Bei der Elementaranalyse verbrennt es ziemlich leicht und ruhig; bei allen Analysen hatte aber das Wasser in der Chlorcalciumröhre den Geruch und den Geschmack des Bittermandelöles.

Mit Jodmyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade erhitzt, zeigte es auch nach acht Tagen noch nicht die geringste Spur einer Vereinigung mit demselben. Die dem Stibäthylum entsprechende Verbindung scheint also beim Amyl nicht zu existiren, so wie wir überhaupt aus den bisher aufgezählten Eigenschaften entnehmen

können, dass weder seine Entstehung mit derselben Vehemenz vor sich geht, wie beim Stibäthyl, noch auch seine Zersetzbarkeit und Verwandtschaft zum Sauerstoff der Luft so energisch ist, wie bei diesem.

Seine Zusammensetzung erhellt aus folgenden Analysen:

I.	0,470	Grm. Subst.	gaben	0,923	CO <sub>2</sub>	=	53,55	p. C. C.
				0,424	HO	=	10,00	„ H.
II.	0,438	„	„	0,844	CO <sub>2</sub>	=	52,56	„ C.
				0,397	HO	=	10,00	„ H.
III.	0,542	„	„	1,024	CO <sub>2</sub>	=	51,66	„ C.
				0,489	HO	=	10,00	„ H.

oder aber:

		Berechnet.		Gefunden.		
1	At. Antimon	129	37,72			
30	„ Kohlenstoff	180	52,63	53,55	52,56	51,66
33	„ Wasserstoff	33	9,65	10,00	10,00	10,00
		352	100,00			

Neben der Analogie des Radikals in der Entstehung und in den Eigenschaften mit dem Stibäthyl, scheinen mir diese Elementaranalysen desselben hinreichend genau, um die nur sehr schwierig ausführbare Antimonbestimmung überflüssig zu machen. Seine chemische Formel ist daher



sein Atomgewicht 352, und es dürfte passend *Stibtriamyl* zu benennen sein.

Nicht immer jedoch erhält man das Stibtriamyl auf dem angegebenen Wege so rein, dass es bei der Analyse übereinstimmende Resultate gäbe; oft ist es nicht einmal zur directen Darstellung seiner Verbindungen zu gebrauchen. Der gewöhnliche Weg, es in seinen Verbindungen durch Krystallisation zu reinigen, ist hier nicht anwendbar, weil von seinen sämtlichen Salzen nur ein einziges, und auch dieses nur sehr schlecht krystallisirt; ich habe mich daher anderer Mittel bedient. Die Verunreinigung kann eine doppelte sein: es kann entweder noch freien Amylgeist — wenn das Jodamyl durch längeres Stehen am Lichte zu viel Jod abgeschieden und in Folge dessen freien Amylgeist gebildet hat — oder noch unzersetztes Jodamyl

enthalten — wenn die Temperatur bei der Einwirkung des Jodamyls auf das Antimonkalium nicht hoch genug gewesen ist. In beiden Fällen kann man jedoch reine Verbindungen aus dem unreinen Radikale darstellen.

Man bedient sich am besten zu diesem Zwecke der Silberverbindungen, die den Vorzug haben, leicht lösliche und gut krystallisirende Salze neben absolut unlöslichen Haloïdverbindungen zu bilden. Man kann sie daher sehr rein erhalten. Als ich daher ein Stibtriamyl erhielt, welches durch Amylgeist verunreinigt war, wie ich durch seine verminderte Fähigkeit, an der Luft zu rauchen, und durch die Elementaranalyse erkannte, verwandelte ich dasselbe in die Bromverbindung durch Hinzufügen einer alkoholischen Bromlösung. Es ist leicht, auf diesem Wege vollkommen neutrale Brom- und Jodverbindungen darzustellen. Giesst man im Anfange eine stärkere Brom- resp. Jodlösung zu dem in Aetheralkohol gelösten Radikal, und nimmt man allmählich eine verdünntere, so kann man bei nur geringer Uebung eben so leicht die Grenze der Entfärbung des Jods oder Broms treffen, als wir bei alkalmischen Versuchen im Stande sind, den Uebergang aus der weinrothen Färbung in die zwiebelrothe zu beobachten und uns darnach zu richten. Beim Zugiessen von viel Wasser fiel die Bromverbindung, welche in demselben unlöslich ist, nieder, während der grösste Theil des freien Amylalkohols schon in dem dadurch entstandenen sehr verdünnten Alkohol gelöst blieb. Derselbe wurde von der Verbindung durch Dekantation getrennt, und diese mittelst einer Suspension von frisch gefälltem Silberoxyd in Weingeist in das Oxyd übergeführt. Dieses wurde, nachdem es von dem dabei entstandenen Bromsilber aus dem überschüssigen Silberoxyde abfiltrirt worden war, ebenfalls mit Wasser niedergeschlagen, verlor dabei abermals einen Theil des verunreinigenden Amylalkohols, so dass die durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure aus Weingeist und abermaliges Niederschlagen durch Wasser erhaltene Chlorverbindung von demselben gänzlich befreit war und nur noch einiges Wasser enthielt. Um dieses nun auch wegzubringen, wurde sie längere Zeit im Wasserbade er-

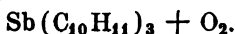


hitzt und über Chlorcalcium getrocknet. Sie war nun vollständig rein.

Eben so und auf ähnliche Weise konnte auch das durch Jodamyl verunreinigte Radikal in eine reine Verbindung übergeführt werden.

### Stibtriamyloxyd.

Löst man Stibtriamyl in Aether auf und lässt denselben langsam verdunsten, so erhält man als Rückstand eine graulich gelbe, sehr zähe, harzige Masse, die in der Wärme etwas leichter beweglich wird, in hoher Temperatur aber sich leicht zersetzt. Ihr Geschmack ist dem des Stibtriamyls selbst ähnlich, desgleichen ihr Geruch; nur ist dieser noch aromatischer. Sie ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in wässrigem Alkohol und in Aether, leicht in absolutem Alkohol. Die schweren Metalloxyde werden von einer alkoholischen Lösung derselben aus ihren Salzen niedergeschlagen. In den Sauerstoff- wie in den Wasserstoffsäuren löst sie sich leicht auf; die entstandenen Verbindungen können durch Wasser aus der alkoholischen Lösung niedergeschlagen werden. Sie stellt das Oxyd des Stibtriamyls dar und hat die Zusammensetzung:



### Stibtriamylchlorür.

Man stellt diese Verbindung am besten durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure dar. Sie zeigt sich dann als eine gelbliche, bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssige, in höherer Temperatur dagegen leichter flüssige, nicht durchsichtige, sondern nur durchscheinende Flüssigkeit. Ihr spezifisches Gewicht ist grösser als das des Wassers. In Weingeist und Aether ist sie löslich; am besten in absolutem Alkohol. Wasser schlägt sie aus ihren alkoholischen Lösungen nieder; jedoch haften an der Verbindung immer etwas Wasser und Alkohol an, welche nur durch stundenlanges Kochen im Wasserbade und langes Trocknen über Chlorcalcium sich von ihr entfernen lassen. Geruch und Geschmack sind eigenthümlich, aber ähnlich denen des Radikales. Sie lässt sich unverän-

dert nicht destilliren, sondern zersetzt sich bei über  $160^{\circ}$  C. Die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte lösen aber alsdann etwas von ihr auf und führen es mit über. Die Zusammensetzung erhellt aus folgenden Analysen:

## I. Chlorbestimmung.

0,268 Grm. Sbstz. gaben 0,915 ClAg = 16,83 p. C. Cl.

## II. Elementaranalysen.

0,335 Grm. Sbstz. gaben 0,548  $\text{CO}_2$  = 44,59 p. C. C.

0,250 HO = 8,27 „ H.

0,397 „ „ „ 0,635  $\text{CO}_2$  = 43,63 „ C.

0,322 HO = 9,00 „ H.

oder aber:

	Berechnet.		Gefunden.		
1 At. Antimon	129	31,23			
30 „ Kohlenstoff	180	43,69	44,59	43,63	
33 „ Wasserstoff	33	8,09	8,27	9,00	
2 „ Chlor	70	16,99			16,83
	412	100,00			

Die rationelle Formel ist also analog dem Stibäthylchlorür:



das Atomgewicht gleich 412.

## Stibtriamyljodür.

Man erhält diese Verbindung genau wie die vorige, durch Auflösen des Oxydes in Jodwasserstoffsäure und Ausfällen mit Wasser, oder aber auch durch so langes Zusetzen von Jod zum Radikale, als noch Entfärbung eintritt. Auch in den physikalischen Eigenschaften stimmen die beiden Verbindungen überein. Die Jodverbindung gab bei den Analysen folgende Resultate:

## I. Jodbestimmung.

0,423 Sbstz. gaben 0,313 AgJ = 40,00.

## II. Elementaranalysen.

0,382 Sbstz. gaben 0,410  $\text{CO}_2$  = 29,28 p. C. C.

0,210 HO = 6,10 „ H.

oder aber:

	Berechnet.		Gefunden.
1 At. Antimon	129	21,65	
30 „ Kohlenstoff	180	30,20	20,28
33 „ Wasserstoff	33	5,54	6,10
2 „ Jod	254	42,61	40,00
	596	100,00	

### Stibtriamylbromür.

Seine Entstehung ist dieselbe, wie die des Chlorürs und des Jodürs. In den Eigenschaften der drei Verbindungen zeigen sich keine merklichen Verschiedenheiten.

Bei den Analysen ergab sich:

#### I. Brombestimmung.

0,522 Grm. Substanz	gaben	0,396 Grm. AgBr	=	32,27	
					p. C. Br.
0,310 „	„	0,235 „	=	32,30	
					p. C. Br.

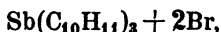
#### II. Elementaranalyse.

0,416 Grm. Substanz	gaben	0,409 Grm. CO <sub>2</sub>	=	36,04	
					p. C. C.
		0,253 „	=	6,75	
					p. C. H.

oder aber:

	Berechnet.		Gefunden.	
1 At. Antimon	129	23,35		
30 „ Kohlenstoff	180	36,54	36,04	
33 „ Wasserstoff	33	6,71	6,75	
2 „ Brom	160	32,92	32,27	32,30
	502	100,00		

Die Formel des Stibamylbromürs ist demnach:



sein Aequivalent 502.

### Salpetersaures Stibtriamyloxyd.

Wenn man Chlor- oder Jodstibtriamyl mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt, so erhält man in dem Filtrat eine Emulsion, aus der sich nach einigem Stehen in der Wärme zwei Flüssigkeiten absondern: eine hellgelbe, leicht bewegliche, und ein tief ponceaurothes Oel, welches sich am Boden des Gefässes

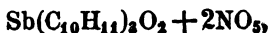
ansammelt. Giesst man nun die obere Flüssigkeit ab und lässt sie langsam verdunsten, so scheiden sich nach einiger Zeit feine, dünne, sternförmig gruppirte, weisse, seiden-glänzende Krystalle aus. Um sie rein zu erhalten, muss man sie wiederum in verdünntem Weingeist lösen, umkrystallisiren, zwischen Fliesspapier pressen und endlich unter der Luftpumpe trocknen. Das dunkelrothe Oel löste sich bei Zusatz von viel wässrigem Weingeist ebenfalls auf und schied alsdann nach längerem Stehen ebenfalls Krystalle ab. Dieselben schmolzen nämlich schon bei sehr niederer Temperatur, bei ungefähr  $20^{\circ}$  C. und lösen sich in geschmolzenem Zustande nicht so leicht in Weingeist auf, wie wenn sie mit demselben in Krystallform in Berührung gebracht werden. Ihr eigentliches Lösungsmittel ist wässriger Weingeist; in Wasser und Aether sind sie unlöslich. Ihr Geschmack ist eigenthümlich metallisch. Von allen Verbindungen des Stibtriamyls sind sie die einzige krystallisirbare.

Eine Analyse derselben wurde in der Weise angestellt, dass eine gewogene Quantität derselben längere Zeit mit  $\ddot{C}\ddot{B}a$  in Berührung war. Man muss dabei den Alkohol nicht zu stark nehmen, da der sich bildende  $\ddot{N}\ddot{B}a$  in Weingeist unlöslich ist, und die weitere Einwirkung sonst verhindern würde. In der darauf mit Wasser verdünnten Lösung wurde der Baryt mittelst Schwefelsäure bestimmt und hieraus die Menge der vorhandenen Salpetersäure berechnet.

0,423 Substanz gaben 0,204  $SO_3, BaO = 22,39$  p. C  $NO_5$   
oder:

		Berechnet.	Gefunden.
1 At.	Antimon	129	25,54
30	„ Kohlenstoff	180	38,63
33	„ Wasserstoff	33	7,08
2	„ Sauerstoff	16	6,45
2	„ Salpeters.	180	22,30
		<hr/>	<hr/>
		4,66	100,00

Die Formel des Salpetersäuresalzes ist also:



sein Atomgewicht gleich 466.

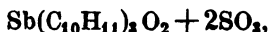
### Schwefelsaures Stibtriamyloxyd.

Vermischt man gleiche Aequivalente einer Haloidverbindung des Stibtriamyls mit schwefelsaurem Silberoxyde, so erhält man in der weingeistigen Lösung das schwefelsaure Salz, während Jod- oder Chlorsilber niederfällt. Die Verbindung krystallisirt nicht, sondern bildet ein dem geschmolzenen salpetersauren Salze ähnliches Oel. Beide Salze haben in ihren übrigen Eigenschaften gleichfalls viel Aehnlichkeit und lassen sich nur durch chemische Reagentien von einander unterscheiden. Die Analyse des schwefelsauren Salzes ergab:

0,381 Substanz gaben 0,200  $\ddot{S}Ba = 18,03$  p. C.  $SO_2$ ,  
oder:

	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Antimon	129	27,19
30 „ Kohlenstoff	180	41,09
33 „ Wasserstoff	33	7,54
2 „ Sauerstoff	16	5,92
2 „ Schwefels.	80	18,26
	<hr/>	
	438	100,00

Die rationelle Formel des schwefelsauren Salzes ist nach dieser Analyse



das Atomgewicht gleich 438.

Die Salze des Stibtriamyls stimmen also hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit denen des Stibäthyls vollkommen überein.

### Basisches Stibtriamylantimonoxyd.

Wenn Stibamyl an der Luft steht, so lässt es, während es zugleich heftig raucht, ein weisses Pulver niederfallen. Dasselbe ist in Aether, Alkohol und Wasser unlöslich und kann deswegen auf einem Filter gesammelt und mit Aether-Alkohol ausgewaschen werden. Diese Operation dauert sehr lange, weil es sich nur schwierig von dem ihm stets anhängenden Stibtriamyloxyd befreien lässt. Bei  $100^\circ$  getrocknet stellt es alsdann ein weisses, blättriges Pulver dar, welches sich in der Reibschale nicht weiter zerkleinern lässt, ohne sich an die Wände derselben so fest anzu-

schmieren, dass man es davon nicht wieder losmachen kann. In Salzsäure löst es sich nicht, in rauchender Salpetersäure nur sehr unvollständig auf; Salpetersalzsäure löst es zwar, doch ist dazu sehr lange Zeit erforderlich. Im Anfange scheiden sich dabei schwarze kohlige Körper aus, die jedoch nach längerem Digeriren ebenfalls verschwinden. Es ist sehr beständig; in höherer Temperatur bleibt es lange unverändert; erst in der Rothglühhitze zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle; an dem kälteren Theile des Glasröhrchens, worin man es erhitzt, zeigt sich dabei ein Antimonspiegel. Aus der Analogie seiner Entstehung mit der des von Löwig entdeckten Stibäthylantimonoxyd  $(\text{SbAe}_3)\text{O}_2 + 2\text{SbO}_3$  muss man schliessen, dass es die entsprechende Verbindung, das basische Stibtriamylanlimonoxyd:  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_3\text{O}_2 + 2\text{SbO}_3$  ist. Diese Vermuthung wird durch die Zusammensetzung seiner Zersetzungsprodukte mit Schwefelwasserstoff bestätigt. Da ich nur sehr wenig von der Verbindung hatte, so zog ich vor, dieselbe zur Darstellung der folgenden Verbindung zu benutzen, anstatt sie zu analysiren.

#### Basisches Schwefelstibtriamylantimonsalhydr.

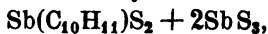
Leitet man längere Zeit Schwefelwasserstoff durch die eben beschriebene, in Weingeist suspendirte Verbindung, so bemerkt man, dass sich beinahe momentan ein weisses Pulver abscheidet, welches erst nach einiger Zeit anfängt gelb, und später orangefarben zu werden. Sobald keine Gasblasen mehr absorbirt werden, ist die Reaction beendet und der Inhalt des Glases stellt dann eine orangerothe, breiartige Masse dar, die sich nicht filtriren lässt. Erst bei Zusatz einer grossen Menge von Weingeist und Aether und längerem Stehen in der Wärme schied sich ein orangerother, flockiger Niederschlag ab, der jetzt beim Filtriren von der Papierfaser zurückgehalten wurde. Getrocknet zeigte er sich dann als ein braungelbes, in Aether, Alkohol und Wasser unlösliches Pulver. Es zersetzt sich ebenfalls erst in sehr hoher Temperatur und zeigt dabei dieselben Erscheinungen, wie das bereits abgehandelte Stibtriamylantimonoxyd, nur dass mit dem Antimon

noch Schwefel sublimirt. Mit rauchender Salpetersäure übergossen, entzündet sich die Verbindung und brennt mit ebendemselben prächtigen, fahlen, intensiven Lichte, wie man es bei der Verbrennung von feinvertheiltem Antimon in Sauerstoffgas wahrnimmt. Es scheidet sich dabei ein schwarzer Körper ab, der sich aber nach 24stündigem Digeriren mit Königswasser ebenfalls auflöst. In dieser Lösung befindet sich aller Schwefel als Schwefelsäure und kann daher, nachdem die Flüssigkeit mit Weinsäure und Wasser verdünnt worden, durch  $\text{ClBa}$  ausgefällt und bestimmt werden. Auf diese Weise ist eine Schwefelbestimmung ausgeführt worden. Ich erhielt aus

0,1715 Grm. Substanz 0,2293 Grm.  $\text{SBa} = 18,38$  p.C. S,  
oder:

3 At. Antimon	387	51,92	
30 „ Kohlenstoff	180	24,72	
33 „ Wasserstoff	33	5,77	
8 „ Schwefel	128	17,59	18,38
	728	100,00	

Es existirt also auch beim Stibamyl eine Verbindung, die den beim Stibäthyl und Wismuthäthyl dargestellten Schwefelverbindungen analog zusammengesetzt ist. Ihre Formel ist nach dieser Analyse



ihr Atomgewicht gleich 728.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn durch eine alkoholische Lösung des Stibtriamyloxydes längere Zeit Schwefelwasserstoff geleitet wird, während man doch erwarten sollte, dass die Verbindung  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_3 + \text{S}_2$  sich bilde.

### Darstellung des Stibiamyls.

Da sowohl das Stibäthyl, als auch das Stibmethyl, so wie alle dem Ammoniak analogen Metallkohlenwasserstoffe flüchtig sind, und vermittelt dieser Eigenschaft durch Destillation erhalten werden können, so lag die Vermuthung nahe, dass ein Gleiches auch beim Stibamyl stattfinden würde. Als ich daher zuerst Stibamyl darzustellen versuchte, destillirte ich das Gemenge von Antimonkalium,

Jodamyl und Stibtriamyl, in der Hoffnung, auf diesem einfachen Wege leicht zur Isolirung meines Radikales gelangen und das zeitraubende und umständliche Extrahiren mit Aether umgehen zu können. Die auf die Kölbchen aufgesetzte Destillationsröhre mündete, ohne abgekühlt werden zu müssen, in ein Fläschchen, welches in einem grossen, mit Kohlensäure angefüllten und während der Operation von Kohlensäure durchströmten Cylinder stand. Man konnte an der im Destillationsrohre frei werdenden Wärme deutlich erkennen, wie lange noch Jodamyl überging; von dem Augenblicke an, wo der Metallkohlenwasserstoff allein überdestillirte, wurde dieselbe plötzlich kalt, die metallhaltigen Radikale binden nämlich beim Uebergang aus dem tropfbarflüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand nur sehr wenig Wärme, und können daher bei dem umgekehrten Prozesse nur sehr wenig Wärme in Freiheit setzen. Sobald dieser Zeitpunkt des Erkaltens der Destillationsröhre nun eintrat, wurde durch eine Drehung des Cylinders die Mündung der Destillationsröhre über ein anderes Kölbchen gebracht, welches bereits mit etwas fein gepulvertem Antimonkalium und Quarzsand angefüllt war. Alsdann musste man gewöhnlich auch anfangen, die Kölbchen, welche Anfangs nur sehr schwach erwärmt wurden, nach und nach einer stärkeren Hitze auszusetzen, die sich zuletzt bis zur dunklen Rothglühhitze steigerte. Wenn der Inhalt als ein staubiges, trockenes Pulver erschien, und man auch beim stärksten Erhitzen kein Uebergehen einer Flüssigkeit mehr wahrnehmen konnte, wurde die Destillation jedesmal unterbrochen und ein anderes Kölbchen derselben unterworfen. Um die letzten mit übergegangenen Reste von Jodamyl nun ebenfalls noch in Metallradikal zu verwandeln, wurde die ganze Flüssigkeit abermals über Antimonkalium destillirt, und ich konnte nun überzeugt sein, dass unzersetztes Jodamyl in der Flüssigkeit nicht mehr enthalten war. Ich analysirte dieselbe und erhielt aus

0,377 Grm. Substanz 0,559 CO<sub>2</sub> = 40,44 p. C. C,

0,263 HO = 7,70 „ H.

Die berechnete Formel des Stibtriamyls verlangt 52 p. C.



Kohlenstoff und 9,6 p. C. Wasserstoff. Der auf diese Weise erhaltene Körper konnte also kein Stibtriamyl sein. Näher stand das Ergebniss der Analyse schon der Formel eines Stibbiamyls, welche 44,3 p. C. Kohlenstoff und 8,1 p. C. Wasserstoff erheischt. Aber auch hier war der Unterschied zu gross, um innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen zu können.

Von drei Elementaranalysen, die ich mit der grössten Sorgfalt anstellte, gelang mir nur eine einzige; bei den ersten zweien explodirte mir die Verbrennungsröhre mit grosser Heftigkeit, sobald ich anfang, die Kügelchen zu erhitzen, worin die zu untersuchende Flüssigkeit befindlich war. Bei der dritten Analyse, deren Ergebnisse ich hier mitgetheilt habe, und welche ich mit der grössten Sorgfalt ausführte, bemerkte ich deutlich, wie sich bei nur sehr gelindem Erwärmen der Stellen, wo die Kügelchen lagen, in denselben mit grosser Vehemenz aus der Substanz ein Gas entwickelte, welches die Kügelchen alsbald mit einer kleinen Detonation zersprengte. Zu gleicher Zeit folgten die Blasen im Kaliapparate mit grosser Schnelligkeit und Unregelmässigkeit aufeinander, so dass ich befürchtete, die Lauge würde mir aus dem Apparate herausgeschleudert werden; nach Verlauf von 1—2 Minuten jedoch war diese heftige Entwicklung beendigt, und die Analyse konnte sehr ruhig und bequem zu Ende geführt werden. Ich kam deswegen auf den Gedanken, dass meine in Rede stehende Substanz nicht eine einfache Verbindung, sondern ein mechanisches Gemenge zweier chemischen Verbindungen sei. Meine Aufgabe war also jetzt, die beiden von einander zu trennen, und ich glaubte dies am ersten durch fractionirte Destillation erreichen zu können. Und in der That entwickelte die Flüssigkeit, als ich sie in Wasser von ungefähr 80° stellte, mit grosser Regelmässigkeit eine Menge kleiner Gasbläschen, welche von Wasser nicht absorbirt wurden und daher über demselben gut aufgefangen werden konnten. Sie stellten nun ein farbloses, eigenthümlich riechendes, an den Geruch des Stibtriamyls nur schwach erinnerndes Gas dar. Da die Menge desselben zu gering war, um eine vollständige eudiometrische

Analyse von demselben ausführen zu können, ich auch kaum im Stande gewesen wäre, dies zu thun, so begnügte ich mich damit, die qualitative Zusammensetzung desselben wenigstens zu erfahren. Ich glaubte auf dieselbe aus folgenden Thatsachen schliessen zu dürfen. An der Luft entzündet, brennt das Gas mit der stark leuchtenden Flamme eines kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffgases unter Ausstossung eines weissen Rauches von Antimonoxyd. Als ich es ungefähr 8 Wochen hindurch über Wasser aufbewahrt hatte, zeigte es beim Verbrennen diesen Antimongeruch nicht mehr; es brannte blos noch mit stark leuchtender nicht russender Flamme. Im Innern der kleinen Glocke, worin es sich diese Zeit über befunden hatte, war jedoch ein weisser Beschlag deutlich sichtbar; mit Salzsäure und Weinsäure geschüttelt, verschwand er, und die Flüssigkeit zeigte hernach alle Reactionen des Antimons. Das Gas bestand demnach aus Antimon, Kohlenstoff und Wasserstoff. Da ich bei der oben angeführten Analyse mehrere Procente Kohlenstoff und Wasserstoff zu wenig erhielt, so musste es jedenfalls sehr reich an Antimon sein: es stellte vielleicht die Verbindung  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})$  dar; jedoch lässt sich nichts Bestimmtes darüber angeben.

### Eigenschaften des Stibiamyls.

Das von dem Gase befreite Radical zeigte sich nun als eine grünlich-gelbe, eigenthümlich aromatisch riechende und bitter schmeckende, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Dieselbe ist in Wasser unlöslich; mit starkem Alkohol und mit Aether jedoch lässt sie sich in allen Verhältnissen mischen. An der Luft raucht sie nicht; auf Papier gebracht, entzündet sie dieses weder, noch verkohlt sie es. Angezündet verbrennt sie mit stark leuchtender Flamme, unter Ausstossung eines weissen Rauches von Antimonoxyd. In reinem Sauerstoffgase erhitzt, explodirt sie auf das Heftigste. Rauchende Ralpetersäure zersetzt sie unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung. In Wasser sinkt sie unter; sie ist also specifisch schwerer, als dieses. Bei der Elementaranalyse verbrannte sie sehr ruhig und ohne Schwierigkeiten.

Ihre Zusammensetzung zeigen folgende Analysen:

I. 0,349	Grm. Sbstz.	gaben	0,578	Grm. CO <sub>2</sub>	=	45,13	p.C. C.
			0,273	"	HO	=	8,88 " H.
II. 0,2595	"	"	0,4117	"	CO <sub>2</sub>	=	43,30 " C.
			0,2138	"	HO	=	9,01 " H.
III. 0,2426	"	"	0,1946	"	HO	=	8,60 " H.
IV. 0,4160	"	"	0,728	"	CO <sub>2</sub>	=	44,83 " C.

oder aber:

	Berechnet.		Gefunden.		
1 At. Antimon	129	47,6			
20 " Kohlenstoff	120	44,3	45,13	43,30	44,83
22 " Wasserstoff	22	8,1	8,80	9,01	8,60
	<hr/>				
	271	100,0			

Der Körper hat also die Zusammensetzung



Sein Atomgewicht berechnet sich demnach auf 271; sein Name ist *Stibbiamyl*.

#### Kohlensaures Stibbiamyl.

Versucht man durch Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung von Stibbiamyl das Oxyd zu erzeugen, so findet man bei der Analyse stets einige Procente Kohlenstoff zu viel. Uebergießt man dann die ätherische Lösung dieses Oxydes mit Säuren, so braust es lebhaft auf und entwickelt Kohlensäure. Als ich, um die letzten Spuren von Alkohol aus dem Radikale zu entfernen, es längere Zeit im Wasserbade erhitzte, während ich einen Strom von Kohlensäure darüber leitete, fand ich nach Beendigung der Operation kein Radikal mehr vor, sondern es war Alles in die kohlensaure Verbindung übergegangen. Auf diese Weise ist sie dann auch dargestellt worden.

Ihre Eigenschaften weichen nur wenig von denen des Radikales ab. Farbe, specifisches Gewicht, Geruch und Geschmack, Löslichkeit in Aether und Alkohol, Unlöslichkeit in Wasser sind dieselben; nur dass das kohlensaure Salz eine sehr zähflüssige, kaum bewegliche Masse darstellt, die sich namentlich nicht aus einem Gefässe in das andere überfüllen lässt. Erst bei höherer Temperatur, gegen 70—80° C. wird es so leichtflüssig, dass man es

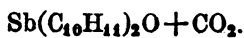
in Kügelchen zur organischen Elementaranalyse einfüllen kann. Folgende Kohlenstoffbestimmung zeigt seine Zusammensetzung:

0,2426 Grm. Sbstz. gaben 0,3765 Grm.  $\text{CO}_2 = 42,19$  p. C. C.

Dies entspricht:

		Berechnet.	Gefunden.
1 At.	Antimon	129	43,71
21	„ Kohlenstoff	126	41,52
22	„ Wasserstoff	22	7,00
3	„ Sauerstoff	24	7,97
		<hr/>	
		301	100,00

Hieraus ergibt sich als seine Formel:



Die Salze des Stibbiamyls stimmen also mit denen des Arsenbiäthyls hinsichtlich der Zusammensetzung überein.

Von den andern Verbindungen dieses Radikales habe ich noch die Chlorverbindung, das schwefelsaure und salpetersaure Salz dargestellt. Die Haloïdverbindungen scheinen alle unkrystallirte, klebrige Flüssigkeiten von den Eigenschaften des kohlen-sauren Salzes zu bilden. Die Sauerstoffsalze dagegen scheinen feste, amorphe, pulverförmige Körper darzustellen, welche durch Wasser aus ihren weingeistigen Lösungen ebenfalls zwar schleimig niedergeschlagen werden, aber nach längerem Stehen sich filtriren lassen und auf den Filtern zu Körpern der oben- genannten Eigenschaften eintrocknen. Ihr Geruch und Geschmack ist durchgängig beinahe derselbe. Sie lösen sich nicht in Wasser und verdünntem Alkohol, nur sehr schwierig in Aether, dagegen ist absoluter Alkohol ihr eigentliches Lösungsmittel. Ich hatte nicht mehr Material genug, um so viel von diesen Körpern darzustellen, dass es für eine Analyse hinreichend gewesen wäre; es lag mir auch mehr daran, ihre physikalischen Eigenschaften zu studiren, da ihre Zusammensetzung, namentlich nach der Analyse des kohlen-sauren Salzes, keinem Zweifel mehr unterliegen kann. Sie stimmt, wie schon erwähnt, mit der einen Verbindungsweise des Kakodyls und der des Arsenbiäthyls überein. Es ist jedoch im höchsten Grade un-wahrscheinlich, dass Verbindungen, entsprechend der

Formel  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_2\text{O}_3 + \text{MO}$  existiren, da die beschriebenen Salze durchaus keine Neigung zeigen, sich zu zersetzen und anderweitig zu verbinden.

### Vergleichende Zusammenstellung der wichtigeren Eigenschaften der bis jetzt entdeckten organischen Metallradikale.

Die organischen Metallradikale zerfallen in zwei Gruppen. Die der einen derselben angehörig Körper enthalten ein Atom Metall auf ein oder mehr Atome des organischen Paarlings; die der andern Gruppe angehörig enthalten mehre Atome Metall. Während die Radikale der ersten Gruppe einen mehr oder weniger stark ausgesprochenen Charakter eines einfachen Metalles besitzen, und in ihren Oxyden stark basisch sind, schliessen sich die Körper der andern Gruppe näher an die Kohlenwasserstoffe der Aetherreihe an. Wir kennen nur das Bleiäthyl, die Zinnäthyle und Zinnamyle, welche diese Gruppe bilden, und es ist bis jetzt noch nicht zu ermitteln, welches der innere Grund davon ist, dass Zinn und Blei so manichfache Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffen eingehen, welche denen der anderen Metalle so vollständig heterogen sind, da ja das Zinn in seinen gewöhnlichen und ursprünglichen chemischen Eigenschaften sich so eng an das Arsen und Antimon, das Blei aber dem Wismuth anschliesst. Wir müssen daher die Entscheidung dieser Frage der Zukunft überlassen, und wir können uns jetzt allein darüber zu verständigen suchen, worin die Verschiedenheit der Eigenschaften der Radikale der ersten Gruppe begründet ist, und wovon der mehr oder minder entschiedenen ausgesprochene basische Charakter abhängt.

Man hat bis jetzt nur von drei Aetherarten Metallverbindungen dargestellt, vom Aethyl, vom Methyl und vom Amyl; es ist aber kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass die dazwischen liegenden Glieder Propyl und Butyl nicht ähnliche Verbindungen einzugehen im Stande wären.

Mit diesen verbinden sich nun zu neuen Radikalen folgende Körper, die zum Theil anerkannte Metalle oder Metalloide sind, zum Theil aber auch hinsichtlich ihrer Stellung die Ansichten der Chemiker in zwei Parteien theilen:

Zn, Sn, Pb, Bi, Mg, Sb, As, Te, Se, P, S, N.

Von diesen bilden aber nur die zuerst genannten wirklich entschiedene Radikale. Das Tellur ist das letzte in der Reihe, dessen Verbindung mit dem Aethyl noch vollständig mit den Verbindungen der vorhergehenden übereinstimmt. Die des Phosphors sind nur unvollständig erforscht; bei Selen und Schwefel ist es noch nicht ausgemacht, ob die Verbindungen mit Aethyl in diese Kategorie gehören. Dagegen unterliegt es keinem Zweifel, dass die von Hofmann und Wurtz entdeckten Basen sich an diese Gruppe anschliessen, da sie in ihren wesentlichen Eigenschaften mit dem Stibäthyl und dessen Verbindungen übereinstimmen. Alle diese Radikale, ausser den blei- und zinnhaltigen, lassen sich unter folgende vier Schemata einreihen, wenn M das Metall, H den Kohlenwasserstoff vorstellt:



Es ist nun natürlich, dass die chemischen Eigenschaften jedes dieser Körper von drei Faktoren zunächst abhängig sind, nämlich:

- 1) hat die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs einen Einfluss,
- 2) ist das Metall verbindungsbestimmend,
- 3) ist der Typus des Radikals (wenn es erlaubt ist, an Dumas' Terminologie mich anzuschliessen) massgebend.

Betrachten wir nach diesen drei Richtungen hin dasjenige Radikal, dessen Eigenschaften namentlich gut erforscht sind, und dessen Entdeckung den ersten Impuls zu der Untersuchung beinahe der meisten dieser Körper gab, und vergleichen wir es der Reihe nach mit Körpern, die je in einer der drei Richtungen, in der wir es untersuchen wollen, von ihm abweichen.

Das von Löwig entdeckte Stibäthyl\*) also hat, wie bekannt, die Zusammensetzung  $Sb+3Ae$ . Als seine charakteristischen Eigenschaften giebt Löwig an: Es ist unverändert destillirbar; an der Luft entzündet es sich von selbst und verbrennt mit glänzender Feuererscheinung; bei langsamer Oxydation bildet es ein weisses Pulver von basischem Stibäthylantimonoxyd. Seine binären Verbindungen sind nach dem Schema  $(SbAe_2)O_2$ , seine quaternären nach dem Schema  $(SbAe_2)O_2 + 2SO_2$  zusammengesetzt. Letztere sind meist gut krystallisirbare Salze. Es ist weder isolirt, noch in seinen Verbindungen giftig, noch wirkt es brechennerregend. Antimon lässt sich durch die gewöhnlichen Reagentien darin nicht nachweisen. Seine Entstehung erfolgt augenblicklich beim Uebergiessen von Antimonkalium mit Jodäthyl, ohne dass eine Erwärmung nothwendig wäre. Mit Jodäthyl zusammengebracht, bildet es leicht ein neues Radikal.

Stellen wir hiemit zuerst die Eigenschaften der andern Radikale des Antimons zusammen, des Stibmethyls\*\*) von Landolt und des Stibamyls\*\*\*), so haben wir denselben Typus, dasselbe Metall, aber andere Kohlenwasserstoffe in den Verbindungen.

Wenn ein Atom eines Körpers sich mit einem Atom eines andern, ein Atom desselben Körpers aber sich mit mehreren Atomen eines dritten Körpers unter vollständig gleichen Bedingungen bei der Entstehung des neuen Körpers verbindet, so muss die Verwandtschaft des ersten und dritten Körpers grösser sein, als die des ersten und zweiten.

Wir nehmen an, dass die Elemente einer Verbindung grössere Verwandtschaft zu einander haben, wenn zerstörende Reagentien, wie Wärme u. s. w. weniger zer-

---

\*) Mittheil. der Züricher naturforsch. Gesellsch. No. 45 und 51, so wie Jahresberichte 1850, pag. 470, so wie in allen chemischen Zeitschriften. D. Journ. XLIX, 385 und L, 321.

\*\*) Mittheil. der Züricher naturforsch. Gesellsch. No. 61. Jahresberichte 1851, pag. 501 und alle chemischen Zeitschriften. Dieses Journal LII, 385 und LVII, 129.

\*\*\*) Siehe diese Abhandlung pag. 389 u. ff.

setzend auf sie einwirken, als auf die Elemente einer andern Verbindung.

Es ist ferner eine auch in der anorganischen Chemie sich bestätigende Thatsache, dass von zwei Verbindungen diejenige ihre Elemente am stärksten an einander gebunden enthält, welche die grössten chemischen Affinitäten zeigt.

Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet zeigen unsere Antimonradikale nun folgende charakteristische Eigenschaften:

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antimonkalium entsteht meist nur Stibmethylium,  $SbMe_4$  und wenig Stibtriamyl,  $SbMe_3$ ; Jodäthyl giebt mit Antimonkalium nur wenig Stibäthylium,  $SbAe_4$  und vorwiegend Stibäthyl,  $SbAe_3$ ; Jodamyl erzeugt dagegen mit Antimonkalium gar kein Stibamylum,  $SbAm_4$ , sondern nur Antimontriamyl,  $SbAm_3$ . Die Einwirkung erfolgt bei Anwesenheit von Methyl und Aethyl sehr schnell und ohne dass eine Unterstützung der Reaction durch Erwärmen nothwendig wäre; die Entstehung des Stibamyls dagegen erfolgt immer erst nach einiger Zeit und niemals ohne vorausgegangene Erwärmung des Gemisches der Kolben, wenn nicht durch heftiges Stossen und Anwendung warmen Sandes die Masse schon ohnedies heiss ist.

$SbMe_3$  vereinigt sich schon in der Kälte mit Jodmethyl zu Stibmethylium,  $SbMe_4$ ; bei  $SbAe_3$  ist das Hinzukommen von längerem Erwärmen nöthig, um mit Jodäthyl Stibäthylium,  $SbAe_4$ , zu bilden;  $SbAm_3$  giebt unter keiner Bedingung mit Jodamyl Stibamylum,  $SbAm_4$ .

Sowohl Stibmethyl- als Stibäthyl oxyd sind starke Salzbasen und geben schöne krystallisirbare Salze; von den Salzen des Stibamyls dagegen krystallisirt nur ein einziges und auch dieses nur schlecht.

Stibmethyl und Stibäthyl lassen sich sehr gut unverändert destilliren, während das Stibamyl sich bei der Destillation zersetzt.

Ferner zeigt das Stibamyl die charakteristische Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit nicht mehr, und selbst auf Fließpapier gebracht, entzündet es dieses nicht, sondern verkohlt es nur. Es hat dies seinen Grund in Fol-



gendem: Wenn das Stibäthyl mit der Luft nur langsam in Berührung kommt, so oxydirt es sich zu Stibäthylantimonoxyd; wir müssen daher annehmen, dass es auch bei plötzlichem Zusammentreffen mit einer grösseren Luftmenge im Anfange nur das genannte Oxyd erzeuge, dass aber bei diesem Prozesse eine so grosse Temperaturerhöhung stattfinde, dass das noch nicht oxydirte Stibäthyl in Flammen ausbrechen muss. Das Stibamyl dagegen hat keine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff; es zersetzt sich zwar ebenfalls unter bedeutender Wärmeentwicklung, aber ohne dass die Temperatur bis zur Entzündung sich steigere. Der Grund der Selbstentzündlichkeit des Stibäthyls liegt also nicht etwa darin, dass die einzelnen Atome des Stibäthyls schwächer an einander gebunden wären, als die des Stibamyls, sondern es hängt einzig und allein von der grösseren Verwandtschaft des Stibäthyls zum Sauerstoff der Luft ab.

Dass dies wirklich der Fall ist, dass das Stibäthyl eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als das Stibamyl, ersehen wir auch daraus: Wenn wir Stibäthyl sich auch noch so langsam an der Luft oxydiren lassen, so erhalten wir trotzdem niemals das reine Oxyd; es enthält immer etwas basisches Stibäthylantimonoxyd beigemengt. Dagegen ist es kaum möglich, auf directem Wege diese letztere Verbindung bei dem Stibamyl zu erhalten; selbst beim Durchziehen eines Luftstromes durch Stibamyl erhielt ich stets ein Gemenge von Stibamylloxyd mit basischem Stibamylantimonoxyd. Beim Stibmethyl sind alle diese Erscheinungen noch viel auffälliger und entschiedener sichtbar, als beim Stibäthyl.

Frankland\*), so wie Cahours und Riche\*\*), welche ebenfalls amyhaltige organische Metallradikale untersucht haben, fanden bei der Vereinigung des Amyls mit den Metallen verschiedenster Art grössere Schwierigkeiten, als

\*) *Philos. transact.* f. 1852. Jahresberichte 1852, pag. 569 und in chem. Zeitschriften. D. Journ. LIX, 208 und LXV, 22.

\*\*) *Compt. rend.* XXXVI, 1001. Jahresberichte f. 1853, pag. 482 und in chem. Zeitschriften. D. Journ. LX, 355.

bei der Einwirkung des Aethyls unter gleichen Umständen. Sie geben gleichfalls an, dass die Metallamylverbindungen nicht dieselbe Entschiedenheit in ihren Eigenschaften zeigen, wie die entsprechenden der Aethyl- und Methylreihe.

Fassen wir ferner den Umstand ins Auge, dass Grimm\*) bei der Einwirkung von Jodamyl auf Zinnnatrium nur fünf Radikale erhalten konnte, während Löwig sieben Zinnäthyle unter gleichen Umständen erhielt, so scheint es mir hinreichend gerechtfertigt, dass ein organisches Metallradikal um so entschiedener Verbindungscharaktere anzeigt, je niedriger das Atomgewicht des Kohlenwasserstoffes ist, der hiervon einen Bestandtheil bildet. Es folgen sich also hierin der Reihe nach Methyl, Aethyl und Amyl.

Da das Amyl schon eine so bedeutende Abnahme der Verwandtschaft zu den Metallen zeigt, so ist es im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass der von Canizarro entdeckte Capron- oder der von Buis zuerst dargestellte Caprylalkohol überhaupt ihre Radikale an Metalle abtreten werden.

Untersuchen wir jetzt, ob die Eigenschaften des in dem organischen Radikale vorkommenden Metalls ebenfalls einen Einfluss ausüben, oder ob dieselben allein von dem gepaarten Kohlenwasserstoffe abhängig sind. Wir wählen wieder das Stibäthyl und wir können es zunächst mit dem Arsenäthyl\*\*) vergleichen.

Während das Stibäthyl sich an der Luft leicht entzündet, ist bei dem Arsenäthyl ein Erwärmen nothwendig, oder es muss sich, auf Fliesspapier getropft, in dem Zustande feiner Vertheilung befinden. Seine Verbindungen zeigen dieselben Eigenschaften, wie die des Stibäthyls: sie lassen sich aber weniger leicht darstellen; die Chlorverbindung z. B. wurde noch gar nicht erhalten. Nur das salpetersaure Salz ist krystallisirbar, und auch dieses nur in geringem Maasse. Wenn man Arsenäthyl darstellt,

\*) Siehe dessen Inauguraldissertation: Ueber Jodamyl und dessen Einwirkung auf Zinnnatrium. Breslau 1854. Ds. Journ. LXII, 385.

\*\*) Inauguraldissert. Untersuchung über die Arsenäthyle von Herrn Landolt. Breslau 1853. Jahresberichte f. 1853, pag. 487, in allen chem. Zeitschriften. D. Journ. LX, 385 und LXIII, 283.

indem man die Radikale durch Destillation zu erhalten sucht, so erhält man meist Arsentriäthyl; extrahirt man aber mit Aether, so ist der grösste Theil der Verbindung Arsenbiäthyl. Hieraus geht hervor, dass wahrscheinlich Arsenbiäthyl zuerst gebildet wird, und aus diesem durch Unterstützung der Verwandtschaft durch Erwärmen erst Arsentriäthyl entsteht, während doch die Verwandtschaft des Antimons zum Aethyl eine so grosse ist, dass unmittelbar Stibriäthyl erzeugt wird, die Verbindung Stibbiäthyl aber bis jetzt überhaupt noch nicht dargestellt werden konnte. Dagegen vereinigt sich das Arsentriäthyl ebenfalls leicht mit einem weiteren Atome Aethyl zu Arsenäthylum.

Wenn wir als die charakteristischen Eigenschaften des Stibäthyls die Fähigkeit betrachten können, sich für sich allein mit einem stark elektronegativen Körper, wie Sauerstoff, Schwefel etc. überaus leicht zersetzen zu können, in Verbindungen aber einmal mit diesen gebracht, von grosser Feständigkeit zu sein und in diesen starke elektrochemische Eigenschaften zu besitzen: so ersehen wir aus alle dem Angeführten, dass die ihm entsprechende Arsenverbindung diese Eigenschaften zwar in hohem Grade theilt, aber doch nicht in demselben Maasse besitzt, wie das Stibäthyl. Da nun der Typus der Zusammensetzung wie das organische Radikal in beiden Körpern dieselben sind, so kann der Grund dieser Erscheinung einzig und allein an der schwächeren Verwandtschaftskraft des Arsens zu Aethyl liegen, und es wäre daher jetzt zu untersuchen, ob dieselben Erscheinungen sich auch bei den übrigen Verbindungen dieser Art des Arseniks und des Antimons zeigen.

Cahours und Riche\*) haben durch Uebergiessen von Arsennatrium mit Jodmethyl auf dieselbe Weise das Kakodyl erhalten, wie Landolt das Arsenbiäthyl. Es ist bis jetzt noch nicht geglückt, die Verbindung Stibbimethyl oder Stibbiäthyl zu erhalten. Die Verwandtschaft des

\*) *Compt. rend. XXXIX, p. 541* und *dies. Journ. LXIV, p. 196.*

Antimons zu den niederen Aetherradikalen ist so gross, dass augenblicklich die dem Ammoniak entsprechenden Verbindungen entstehen. Es liesse sich aber hiernach erwarten, dass, wenn es gelänge, Stibbimethyl aus Stibbiäthyl darzustellen, das Erstere in seinen Eigenschaften dem Kakodyl ziemlich gleich kommen, das Letztere es aber in der grossen Verwandtschaft zu allen Elementen noch überreffen müsste.

Landolt hat nicht so viele Verbindungen des Arsenäthyliums dargestellt, dass wir ein vollständiges Urtheil über dieselben haben könnten. Vergleichen wir jedoch seine Angaben über die Salze desselben mit denen von Raimund Löwig\*) über die Stibäthylumverbindungen, so fällt es sogleich auf, dass Letztere sich durch eine bedeutend grössere Krystallisationsfähigkeit vor den Arsenäthylumverbindungen auszeichnen, und dass also auch hier wieder der ausgesprochene Charakter der Antimonverbindung an das Licht tritt.

Dies stimmt auch überein mit der, wie es scheint, grösseren Verwandtschaft des Antimons als des Arsens zu dem Wasserstoff. Obgleich nämlich Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff in ihren Eigenschaften eine so grosse Aehnlichkeit zeigen, dass es schwer hält, sie von einander zu unterscheiden, so zeigen doch die Beobachtungen von Ruhland wie von Marchand\*\*), dass noch ein zweiter Antimonwasserstoff existirt, welcher wahrscheinlich von der Formel  $SbH$ , selbstentzündlich ist, während bei dem Arsen kein diesem entsprechender bekannt ist.

Ausser dem Arsen und dem Antimon ist es allein noch das Wismuth, welches eine Verbindung von der Zusammensetzung des Ammoniaks eingeht. Das Bleiäthyl,  $PbAe_2$ , ist noch sehr wenig untersucht. Das Wismuth scheint die Grenze der Metalle zu bilden, welche überhaupt mit Aethylen Verbindungen dieser Art bilden. Die

---

\*) Ueber das Stibäthylum und seine Verbindungen. Inauguraldissertation. Breslau 1854, und dies. Journ. LXIV, p. 415.

\*\*) Dies. Journ. XXXIV, p. 381.

ihm nahe stehenden Zink und Cadmium geben schon Verbindungen von anderen Eigenschaften. Das Bistriäthyl\*) zeichnet sich durch seine sehr geringe Beständigkeit aus. Es zersetzt sich für sich schon bei 50—60° C., an der Luft zerfällt es augenblicklich in Wismuthoxyd und wahrscheinlich Aethylgas, während es stark raucht. Auch seine Verbindungen zersetzen sich und hinterlassen nach einiger Zeit meist nur Wismuthoxyd, während gasförmige Körper entweichen; auch sie sind sehr unbeständig. Mit Amyl würde das Wismuth keineswegs mehr eine Verbindung, BiAm<sub>3</sub>, eingehen, da seine Verwandtschaft zum Aethyl schon eine so geringe ist.

Ob Zinknatrium, Quecksilbernatrium ebenfalls Verbindungen des Schemas MAe<sub>3</sub> mit Jodäthyl geben würden, ist noch nicht untersucht; es ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Lassen wir nämlich Jodmethyl auf metallisches Arsenik einwirken\*\*), so erhalten wir das Arsenäthylum; das schwächere Jodäthyl giebt das Arsentriäthyl. Dagegen findet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zink, Quecksilber\*\*\*) u. s. w. stets nur die Verbindung ZnAe, Hg<sub>2</sub>Ae u. s. w. gebildet; niemals aber kommen dabei mehr als ein Atom Aethyl auf ein Atom Metall. Da nun unter gleichen Umständen dort AsAe<sub>3</sub>, hier ZnAe etc. entsteht, so müssen wir annehmen, dass auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinknatrium wahrscheinlich nur ein ZnAe gebildet werden würde. Wir sehen hieraus, von welcher Bedeutung die Beschaffenheit des Metalles auf die Bildung eines solchen Radikales ist, und dass von ihr namentlich auch der Typus desselben abhängig ist. Es folgen sich also nach ihren Verwandtschaftsgraden das Antimon, das Arsenik, das Wismuth, sodann in gleicher Linie stehend

---

\*) Breed: Ann. d. Ch. u. Ph. LXXXII, p. 106, so wie Jahresberichte 1852. Ausführlicher Dünhaupt: Untersuchungen über Wismuthäthyl und Quecksilberäthyl. Inauguraldissert. Breslau, 1854; sodann dies. Journ. LXI, 399.

\*\*) Cahours und Riche: *Compt. rend.* XXXIX, pag. 541. Dies. Journ. LXIV, pag. 198.

\*\*\*) Frankland: *Phil. Transact.* f. 1852. Jahresberichte f. 1852.

Zink, Cadmium, Quecksilber. Eine Gruppe für sich allein bilden Zinn und Blei, und es ist wahrscheinlich, dass an diese sich Gold und Platin anschliessen.

Was nun den Typus der Radikale anbelangt, so sind diejenigen Radikale, welche auf ein Atom Metall vier Atome Kohlenwasserstoff enthalten, dem Ammonium in hohem Grade ähnlich; die mit drei Atomen Kohlenwasserstoff dem Ammoniak. Man sollte nun glauben, dass die in die Gruppe der von Frankland hauptsächlich untersuchten Verbindungen\*), welche ein Atom Metall auf ein Atom Aethyl enthalten, den Imiden entsprächen. Es ist dies jedoch eben so wenig der Fall, als das Kakodyl, das Arsenbiäthyl, das Stibbiamyl sich an das ihnen analoge Amid anschliessen. Sie bilden vielmehr dem Stibäthyl ähnliche Radikale; ihre Oxyde, Haloïd- und Schwefelverbindungen reihen sich an die des Stibäthyls; ihre Salze krystallisiren gut. Es wäre interessant, gerade bei diesen Körpern höhere Verbindungsstufen darzustellen um die Frage zu entscheiden, ob die Aufnahme jedes Atoms Kohlenwasserstoffes mit der Zunahme der basischen Eigenschaften verbunden ist, oder ob dies allein bei dem vierten Atome der Fall ist.

Aus alle diesem können wir ersehen, dass die besprochenen Körper sich ganz ähnlich den Metallen, ihre Verbindungen den Metallsalzen verhalten. Trotzdem hat Frankland angenommen, sie seien keine selbstständigen Radikale, sondern er hat sie mit den unorganischen Verbindungen  $\text{SnO}$ ,  $\text{SbO}_2$ ,  $\text{AsO}_2$  etc. in eine Kategorie gestellt. Von der Erscheinung geleitet, dass bei einigen derselben die Summe der Kohlenwasserstoffatome und der mit den Radikalen sich verbindenden Atome Sauerstoff, Chlor etc. eine constante, und zwar der Summe der Sauerstoffatome der Oxydationsstufen der betreffenden Metalle gleiche ist, glaubt er, dass die Metalläthyle nur Substitutionsformen dieser Oxyde, aber keine organischen Radikale seien. Wenn wir die Wahrheit dieser Ansicht prüfen wollen, so haben

---

\*) Jahresbericht 1849, pag. 418. Jahresbericht 1852, pag. 569.

wir uns zunächst darüber zu einigen, was ein Radikal ist, welches seine wesentlichen Eigenschaften sind, und dann zu untersuchen, ob die hier in Rede stehenden Körper diesen Anforderungen genügen, oder nicht.

Ein organisches Radikal ist nun ein zusammengesetzter kohlenstoffhaltiger Körper, der dieselben elektrochemischen Eigenschaften besitzt, wie irgend ein Element; d. h. er muss eben solche Verbindungsreihen zu bilden im Stande sein, wie dieses, und diese Verbindungen müssen je nach der Natur des Körpers, mit welchem das Radikal zusammengetreten ist, wiederum eine Stelle in der elektrochemischen Spannungsreihe einnehmen können. Es ist also nothwendig, dass die wesentlichen chemischen wie physikalischen Eigenschaften der es zusammensetzenden einfachen Stoffe in ihm aufgehoben sein müssen, und dieselben dürfen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht in ihm nachgewiesen werden können, ohne dass seine gänzliche Zerstörung erfolgt.

Alle diese Voraussetzungen werden von den hier zur Sprache gekommenen Verbindungen erfüllt. Fassen wir z. B. das Kakodyl näher ins Auge. Dasselbe bildet mit Sauerstoff zwei Reihen von Verbindungen, welche abermals mit den ihnen elektrisch entgegengesetzten Körpern zusammentreten, genau so wie wir bei dem Chrom z. B. ein basisches und ein saures Oxyd kennen.

Das Arsenik hat die Eigenschaft, innerlich genommen, mit den Wänden des Magens und der Eingeweide spröde Verbindungen zu bilden, und auf diese Weise giftig zu wirken. Das Kakodyl ist zwar ebenfalls ein im höchsten Grade heftiges Gift, aber es stellen sich bei ihm Symptome der Entzündung ein, keineswegs aber die ebengenannten Wirkungen.

Mit Schwefelwasserstoff weder, noch durch irgend ein anderes Reagens auf Arsenik lässt sich dieses im Kakodyl nachweisen; man erhält bei der Anwendung derselben stets nur die betreffenden Kakodylverbindungen.

In gleicher Weise lässt sich bei sämmtlichen Radikalen, welche Metalle enthalten, diese Uebereinstimmung mit der Definition des Radikals nachweisen, wie dies wohl

schon aus dem an andern Orten dieser Schrift Gesagten ersehen worden sein wird.

Der einzige Grund, worauf Frankland seine Ansicht basirt, besteht, wie schon gesagt, in der Regelmässigkeit der Zusammensetzung dieser Körper. Abgesehen aber davon, dass wir niemals eine Theorie allein nach der Zusammensetzung eines Körpers aufstellen dürfen, sondern stets und hauptsächlich die chemischen Eigenschaften mit in Betracht ziehen müssen, hat dieses Gesetz durchaus keine allgemeine Bestätigung erfahren, sondern es ist nur eine Regel für einige der hierher gehörigen Stoffe.

Wenn Frankland auch einwerfen sollte, dass die von Löwig entdeckten Zinnäthyle, wie die von Grimm dargestellten Zinnamyle nicht als Gegenbeweisgrund dienen können, da sie in ihrer Zusammensetzung, wie in ihren Eigenschaften mehr den Kohlenwasserstoffen als den dem Ammoniak sich anschliessenden organischen Metallverbindungen gleichen, so muss er doch jedenfalls zugestehen, dass das von ihm selbst entdeckte Zinkäthyl, wie das Zinkmethyl und Zinkamyl nicht nur dasselbe Schema der Zusammensetzung, sondern auch ein ähnliches Verhalten zeigen, wie Zinnäthyl, Quecksilberäthyl etc. Es ist aber bis jetzt in der unorganischen Chemie noch kein Körper bekannt, welcher auf ein Atom Zink zwei Atome Sauerstoff enthielte. Wenn daher die Ansicht von Frankland die richtige wäre, dass die Metalläthylverbindungen nur Substitutionsformen der unorganischen zusammengesetzten Körper seien, so müsste das Zinkäthyloxyd  $\text{Zn} \begin{Bmatrix} \text{Ae} \\ \text{O} \end{Bmatrix}$  einem Zinkbioxyd  $\text{Zn} \begin{Bmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{Bmatrix}$  entsprechen, welches nicht existirt. Nun kommen allerdings in der Chemie Verbindungen vor, von denen wir sicher wissen, dass sie Substitutionskörper eines andern, uns zur Zeit noch unbekanntem Körpers sind; aber es sind dies dann immer sehr complicirte Verbindungen, die nur schwierig und auf Umwegen zu erhalten sind. Wenn jedoch eine dem Zinkäthyloxyde entsprechende Zinkbioxyd- oder Zinksulphidreihe existirte, so könnten wir sicher sein, dieselbe schon lange erhalten zu haben.



Es wäre ferner im höchsten Grade auffallend, dass das Arsenbiäthyloxyd und das Arsentriäthyloxyd mehr Aehnlichkeit zu einander hätten, als das Arsentriäthyloxyd und das Arsenäthylumoxyd, während doch das Arsentriäthyloxyd und das Arsenäthylumoxyd einen gleichen, die erstgenannten beiden Körper aber verschiedene Grundkörper haben, deren Substitutionen sie sein sollen. Wir finden doch sonst durchgängig, dass zwei Körper, die analoge Zusammensetzung haben, bei sonst gleichen Bedingungen, wie sie hier ja stattfinden, einander ähnlicher sind, als Körper, die verschiedenen Typen angehören.

Die Antimonsäure besitzt ganz bestimmt ausgesprochene elektronegative Eigenschaften. Eine Grundbedingung bei jeder Substitution ist aber, dass der elektrochemische Charakter einer Verbindung bei derselben zwar in geringem Maasse geschwächt, nie aber in den vollständig entgegengesetzten übergeführt werden darf. Das Stibtriäthyloxyd wie das Stibäthylumoxyd sind nun stark basische Oxyde. Die Antimonsäure wäre also durch Substitution von drei resp. vier Sauerstoffatomen durch Aethylatome in eine starke Basis umgewandelt worden: eine Annahme, die der Substitutionstheorie vollständig widerspricht.

Wir müssen immerhin den Grund dieser Regelmässigkeit so lange unerklärt lassen, bis vielleicht weitere Untersuchungen uns das Gesetz derselben aufdecken; keineswegs aber sind wir berechtigt, eine Theorie darüber aufzustellen, welche alle sonstigen Eigenschaften dieser Körper unberücksichtigt lässt und ihnen geradezu entgegengesetzt ist.

Es gereicht mir zur besonderen Genugthuung, am Schlusse dieser Abhandlung Herrn Prof. Löwig öffentlich meinen Dank für die freundliche Güte aussprechen zu können, mit welcher er mich nicht nur mit seinem Rathe, sondern auch bei der Ausführung meiner Arbeiten thätig unterstützt hat.

Breslau, am 12. Juni 1855.

## XLVI.

Ueber die Wurzel der *Ononis spinosa*.

Von

Dr. **Heinrich Hlasiwetz**,  
Professor der Chemie zu Innsbruck.

(A. d. Ber. d. k. k. Akad. zu Wien. Bd. XV.)

Die Untersuchungen ganzer Pflanzen und Pflanzentheile werden in dem Maasse wünschenswerther, als durch die vorliegenden Arbeiten in dieser Richtung, so fragmentarisch sie sein mögen, es doch schon gelungen ist, gewisse allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen, von denen man bei dem Entwurfe eines pflanzen-chemischen Systems wird ausgehen müssen. Das in den folgenden Zeilen Mittheilende über die Bestandtheile der *Ononis spinosa* mag hierzu ein kleiner Beitrag sein. Die Wurzel enthält ausser den allen Pflanzen gemeinsamen Hauptbestandtheilen zwei einer näheren Beschreibung werthe, krystallisirbare Stoffe, einen dem Glycyrrhizin sehr verwandten Körper und Citronensäure.

*O n o n i n.* ●

Ueber diesen Körper hat zuerst Reinsch (Buchner's Repertorium. Bd. XXVIII, S. 18) einige Mittheilungen gemacht. Er giebt zu seiner Bereitung eine Vorschrift, die jedoch nach meinen Erfahrungen ein mit einer anderen Substanz gemischtes Präparat giebt, weshalb ich sie nicht weiter benutzt habe. Er lässt die weingeistige Tinctur der Wurzel abdestilliren, bis sich Krystallnadeln ausscheiden. (Diese gehören einer wachsartigen Substanz an, die ich später beschreiben werde.) Ohne diese zu entfernen, dampft er dann bis zur Syrupsdicke ein, wäscht das Extract mit Wasser, und erhält dadurch eine zähe, unlösliche Masse und eine darüber stehende trübe, süsse Flüssigkeit. Die braune Masse digerirt er mit Aether, giesst die ätherische Tinctur ab und zieht endlich den Rückstand von dieser

Behandlung mit 60 p. C. Alkohol aus. Hierbei bleibt ein hellbraunes Pulver ungelöst, welches er sammelt und trocknet. Durch wiederholtes Digeriren mit kaltem Alkohol, um noch die Reste des braunen Extracts zu entfernen, dann Lösen in siedendem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle erhielt er den Körper in farblosen Krystallnadeln als vierseitige Prismen.

Nach wiederholten Versuchen, ein gleichförmiges, unvermisches und unzersetztes Präparat zu erhalten, bin ich bei folgender Bereitungsweise stehen geblieben: Die Wurzel wird mit Wasser etwa eine Stunde lang gekocht; das Decoct, nachdem es durch Absitzen etwas klarer geworden, mit Bleizuckerlösung gefällt und davon ein kleiner Ueberschuss zugefügt.

Man filtrirt den schmutzig lichtbraunen Niederschlag ab; er enthält ausser einer gerbsäure-ähnlichen Substanz und einem glycyrrhizinartigen Körper, eine kleine Menge Citronensäure und stickstoffhaltige Nebenbestandtheile. Er ist nicht mit Vortheil weiter verwendbar.

Aus der abgelaufenen Flüssigkeit wird nun der Ueberschuss des zugesetzten Bleizuckers mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Schwefelblei gesammelt, ausgewaschen und in gelinder Wärme schnell getrocknet, dann zerrieben und mit starkem Alkohol 3—4 Mal ausgekocht.

Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten werden abdestillirt und der Rest zum Krystallisiren hingestellt.

Sie sind mehr oder weniger braun und lassen zuerst etwas Schwefel in kleinen Nadeln herausfallen, den man entfernt. Beim Stehen erhält man dann bald krümlige, warzige, gelbgefärbte Massen, die das rohe Ononin darstellen.

Von der grössten Menge des, sie verunreinigenden braunen, harzigen Körpers können sie durch kalten Alkohol befreit werden, den man in einem Verdrängungstrichter durch sie hindurch sickern lässt.

Man krystallisirt dann 4—5 Mal um und entfärbt mit Thierkohle. Das Ononin hat eine Neigung, aus Alkohol in Warzen und Körnern zu krystallisiren. Diese sind oft mit freiem Auge nicht als Krystalle zu erkennen, er-

scheinen aber unter dem Mikroskop als Prismen. Es gelingt schwer, es auf diese Weise ganz deutlich krystallisirt und blendend weiss zu erhalten.

Das Ononin ist selbst in starkem Weingeist nur bei längerem Kochen, in Wasser sehr wenig löslich.

Es kann aber, wie manche andere schwerlösliche organische Substanzen, nach längerem Kochen mit Wasser auch von mässig starkem Weingeist aufgenommen werden. Wenn man es in einem Kolben mit Wasser übergiesst, und nach einige Minuten langem Kochen nach und nach starken Alkohol hinzufügt, so erhält man eine nur schwach gefärbte Lösung, die beim Erkalten die grösste Menge des Körpers in Flocken, die aus kleinen, ganz farblosen Prismen bestehen, fallen lässt.

Krystallisirt man dann noch einmal um, so kann man denselben als völlig rein betrachten.

Aus dem, mit Bleizucker entstandenen Niederschlage kann, wenn man ihn in Schwefelblei verwandelt, und dieses eben so behandelt wie das vorige, noch eine kleine Menge Ononin gewonnen werden; allein die Ausbeute steht selten im Verhältniss zu dem Aufwand an Zeit und Alkohol.

Ueberhaupt giebt diese Bereitungsweise vielleicht nicht die ganze in der Wurzel enthaltene Menge dieses krystallisirbaren Körpers, und ich habe aus alkoholischen Auszügen der Wurzel bei abgeändertem Verfahren mehr davon erhalten, allein in diesem Falle waren die Substanzen bei anscheinend äusserer Reinheit immer sehr wechselnd in ihrer Zusammensetzung, davon ich den Grund darin sehe, dass ihnen theils etwas von einem zweiten krystallisirbaren Körper beigemischt war, der durch blosses Umkrystallisiren nicht entfernt wird, und dass vielleicht anderntheils durch die längere Behandlung mit Alkohol, wobei meistens die Bildung von etwas Essigsäure statthat, ein kleiner Theil zersetzt wurde; denn, wie ich zeigen werde, ist dies durch Säuren leicht zu bewirken.

Darum schien mir die angeführte Bereitungsweise die schonendste für die Constitution des Körpers, und diejenige, bei welcher die Beimengung der zweiten Substanz, die

sich in dem wässrigen Decoct wegen ihrer Unlöslichkeit nicht finden kann, ganz vermieden wird.

Uebrigens habe ich, nachdem ich die Hauptreactionen und Zersetzungen des Ononins an meinem Präparat studirt hatte, dieselben mit einer Substanz wiederholt und weiter verfolgt, die ich aus einem chemischen Etablissement bezogen hatte, als ich mich leicht überzeugen konnte, dass für die Darstellung der wichtigsten Zersetzungsprodukte des Ononins diese kleinen Verunreinigungen ohne Belang sind, und identisch mit denen, die mir das Präparat eigener Bereitung geliefert hatte.

Herr H. Trommsdorff in Erfurt, an den ich mich deshalb gewendet hatte, war so gütig, mir seine Darstellungsmethode mitzutheilen:

„Die trockene Wurzel wurde mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist von der erhaltenen Tinctur abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser behandelt. Der nicht im Wasser gelöste Theil wurde in Weingeist gelöst, mit Bleiglätte gekocht und filtrirt, das Filtrat bis auf  $\frac{1}{8}$  abdestillirt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Ononin durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt. Ferner wurden die durch Behandeln des alkoholischen Extracts mit Wasser erhaltenen Flüssigkeiten mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei getrocknet, mit Weingeist mehrmals ausgekocht, die Tinctur abdestillirt, und der getrocknete, zurückbleibende Stoff durch Krystallisiren gereinigt; er schien dem ersten gleich zu sein.“

Das reine Ononin besitzt folgende Eigenschaften:

Es ist ganz farblos, stickstofffrei, und besteht aus prismatischen Nadeln oder Blättchen. Diese lösen sich in kaltem Wasser nicht, in siedendem zum kleinsten Theil. Die siedende Lösung trübt sich beim Erkalten; es scheiden sich mikroskopische, büschelförmig vereinigte Nadeln ab. Aether löst es fast gar nicht, siedender Alkohol nach und nach vollständig. Es ist geruch- und geschmacklos. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst es sich mit rothgelber Farbe, die nach einiger Zeit kirschroth wird.

Betropft man auf einem Uhrglase einige Krystalle mit Schwefelsäure und fügt ein wenig Braunstein hinzu, so erscheint sogleich eine prächtig carminrothe Färbung, die für den Körper etwas Charakteristisches hat. Sie ist übrigens nicht beständig. Das käufliche Präparat giebt bei dieser Behandlung nicht selten eine violette Farbe; diese rührt dann von einem Zersetzungsprodukt her, von dem ich später sprechen werde.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt das Ononin und verbrennt weiterhin mit Flamme. Der Geruch des sich in der Hitze zersetzenden Ononins ist der stickstoffreier Substanzen überhaupt.

Die Kohle verbrennt leicht, ohne Rückstand.

Die Temperatur eines Oelbades, in welchem sich das Ononin in einem papierdünnen Porzellannäpfchen schwimmend befand, musste bis auf 235° C. gesteigert werden, um es zum Schmelzen zu bringen. Schon vor dem Schmelzen aber bräunt es sich, und verbreitet den Geruch sich zersetzender Substanzen.

Die geschmolzene bräunliche Masse erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Sie hatte 2,65 p. C. an Gewicht verloren, ein Verlust, der jedoch nicht bloß als Wasser angenommen werden kann. Die geschmolzene Masse blieb geschmacklos und zeigte die Löslichkeitsverhältnisse wie zuvor.

Die Reaction mit Braunstein und Schwefelsäure war noch dieselbe. Salpetersäure löst das Ononin beim Kochen mit dunkelgelber Farbe; dabei bildet sich Oxalsäure.

Kalte Salzsäure ist ohne sichtbare Wirkung; damit in einer Proberöhre bis zum Sieden erhitzt, löst es sich auf, sofort aber trübt sich die Flüssigkeit von kleinen, mikroskopischen, zu Flocken vereinigten Nadeln, die einem neuen Körper angehören. Wird weiter gekocht, so wird die Flüssigkeit etwas missfarbig und der krystallinische Niederschlag bekommt eine schwachviolette Färbung. In dem Filtrat kann man nach dem Sättigen mit Natronlauge Zucker nachweisen. Kalilauge, und leichter noch Barytwasser, lösen das Ononin beim Kochen. Selbst von viel heisser Ammoniakflüssigkeit wird es nicht aufgenommen.

Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge; nur Bleiessig fällt weisse Flocken.

Mit Eisenchlorid entsteht keine wesentliche Farbveränderung. Chlorwasser verändert das Ononin nicht.

Die Analysen des Ononins haben mir gezeigt, dass es schwer ist, den Körper von vollkommener Reinheit zu erhalten. Sie können ohne Weiteres nicht zur Aufstellung einer Formel dienen, und es musste daher nur allein durch die Zersetzungsprodukte eine solche zu erhalten gesucht werden, zumal dasselbe keine brauchbaren salzartigen Verbindungen eingeht.

Ich bemerke betreffs der folgendenden Zahlen, dass zur Verbrennung immer Substanzen verschiedener Bereitung dienten.

Sie waren alle bei 100° getrocknet, bei welcher Temperatur das Ononin nichts an Gewicht verliert.

Zur Verbrennung wurde immer chromsaures Bleioxyd und vorne eine Schicht Kupferoxyd verwendet. Alle in dieser Abhandlung aufgeführten Analysen sind so gemacht; wurde anders verfahren, so ist es angemerkt.

I.	0,2564	Grm.	Substanz	gaben	0,548	Grm.	CO <sub>2</sub>	und	0,126	Grm.	HO.
II.	0,274	"	"	"	0,588	Grm.	CO <sub>2</sub>	und	0,136	Grm.	HO.
III.	0,312	"	"	"	0,672	Grm.	CO <sub>2</sub>	und	0,154	Grm.	HO.
IV.	0,3365	"	"	"	0,7315	Grm.	CO <sub>2</sub>	und	0,170	Grm.	HO.
V.	0,2395	"	"	"	0,525	Grm.	CO <sub>2</sub>	und	0,119	Grm.	HO.
VI.	0,3662	"	"	"	0,8235	Grm.	CO <sub>2</sub>	und	0,1867	Grm.	HO.
VII.	0,355	"	"	"	0,7911	Grm.	CO <sub>2</sub>	und	0,1828	Grm.	HO.
VIII.	0,3162	"	"	"	0,716	Grm.	CO <sub>2</sub>	und	0,1619	Grm.	HO.
IX.	0,3664	"	"	"	0,8135	Grm.	CO <sub>2</sub>	und	0,1900	Grm.	HO.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	58,28	58,54	58,61	59,28	59,78	61,32	60,77	61,75	60,55
H	5,45	5,51	5,48	5,61	5,52	5,66	5,72	5,68	5,76
O	35,27	35,95	35,91	35,11	34,70	33,02	33,51	32,75	33,69
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

- I—V sind eigene Präparate, VI—IX käufliche, die mehrmals durch Umkrystallisiren gereinigt worden waren.

II ist mit CuO verbrannt; zuletzt wurde Sauerstoff durch die Röhre geleitet.

VI und VIII gaben mit Braunstein und Schwefelsäure eine violette Reaction, alle anderen eine schön rothe.

Von den Zersetzungen, die am meisten die Constitution des Ononins aufzuklären geeignet sind, muss besonders die mit Barytwasser hervorgehoben werden.

Unter dem Einflusse dieses Reagens zerfällt dasselbe in eine Säure, die an Baryt gebunden erhalten wird, und in einen neuen Körper, der in der Reihe der gepaarten Kohlenhydrate seinen Platz findet. Die Säure ist Ameisensäure, das Glucosegenid ist ein bisher unbekanntes, das ich als „Onospin“ weiter beschreiben will.

Wenn man Ononin mit Barytwasser in einem Kolben längere Zeit kocht, so löst es sich zuletzt ganz auf.

Die letzten Antheile verschwinden langsam, und erst beim Zugeben neuer Mengen Barytwasser. Die Flüssigkeit ist klar und von reingelber Farbe. Meistens bemerkt man während des Kochens einen schwach aromatischen Geruch.

Beim Auskühlen, und besonders wenn man sie ins Eis stellt, trübt sich die Flüssigkeit; es fällt neben etwas BaO.CO<sub>2</sub> ein kleiner Theil des neugebildeten Körpers heraus.

Sie wurde, um diesen seiner übrigen Menge nach zu erhalten, in ein hohes Glasgefäß gebracht und so lange Kohlensäure hindurch geleitet, bis das starke Schäumen ganz aufgehört hatte. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser nachgewaschen, hierauf noch feucht



vom Filter genommen und wiederholt mit Wasser ausgekocht.

Die filtrirte heisse Flüssigkeit trübte sich sogleich milchig, und nach dem völligen Erkalten war sie zu einem Brei von kleinen schuppigen Krystallen erstarrt, die einzeln stark lichtbrechend sind. Sie wurden nach dem Abtropfen auf einem Filter 3—4 Mal aus Wasser umkrystallisirt. Um sie völlig farblos zu erhalten, wurde zuletzt Thierkohle angewendet.

Sie halten eine grosse Menge Wasser zurück, und ein volles Filter schwindet nach dem Trocknen zu einer glänzenden Haut zusammen, die leicht vom Papier abgelöst werden kann.

Sie lösen sich auch leicht in Weingeist und krystallisiren daraus in concentrisch gruppirten Nadeln.

Es ist gut, den Barytniederschlag mit einigen Tropfen ganz verdünnter Schwefelsäure anzurühren (gerade nur so viel, dass die Flüssigkeit kaum merkbar sauer reagirt), und dann erst mit heissem Wasser auszuziehen.

Dies bezweckt eine Barytverbindung zu zersetzen, die das Onospin, das sich wie eine schwache Säure verhält, eingeht, und die von der  $\text{CO}_2$  nur langsam zersetzt wird.

Ich habe mehrfach bemerkt, dass, wenn der durch  $\text{CO}_2$  erzeugte gemischte Niederschlag abfiltrirt und die klare Flüssigkeit über Nacht in einer dem Gefrierpunkt nahen Temperatur hingestellt wurde, sich ein bernsteingelber, harzig aussehender Absatz gebildet hatte, der beim Trocknen ein gesprungenes, gummiähnliches Aussehen annahm.

Er ist, von der Flüssigkeit getrennt, in Weingeist leicht löslich und besteht aus Baryt und Onospin in wechselnden Verhältnissen. Die weingeistige Lösung, freiwillig verdunstet, fängt nach tagelangem Stehen an, Krystallpunkte zu bilden. Schwefelsäure zersetzt die weingeistige Lösung, die von  $\text{BaO.SO}_3$  abfiltrirte Flüssigkeit giebt wieder krystallisirtes Onospin. — Wenn es sich überhaupt nicht darum handelt, auch die in der Flüssigkeit vorhandene, an Baryt gebundene Säure zu erhalten, so zersetzt man eben so gut gleich anfangs statt mit  $\text{CO}_2$  mit  $\text{SO}_3$ . —

Nur ist jeder auch geringe Ueberschuss dieser Säure zu vermeiden, weil sie beim Kochen das Onospin zersetzt.

Wurde die von dem durch  $\text{CO}_2$  entstandenen gemischten Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so fiel unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung noch ein Antheil Baryt heraus, der durch die überschüssige  $\text{CO}_2$  gelöst war.

Es wurde nun, nachdem auch dieser entfernt war, im Wasserbade wieder eingedampft.

Beim Auskühlen der so concentrirten Flüssigkeit bemerkte man nur noch geringe Ausscheidungen, die entfernt werden mussten.

War endlich die Flüssigkeit bis auf ein ganz kleines Volumen gebracht, so dass sie eine ölige Consistenz hatte, so bildeten sich in ihr nach 1—2 Tagen harte, körnige, zu Gruppen vereinigte Krystalle eines Barytsalzes.

Dasselbe hat sich als *ameisensaurer Baryt* erwiesen.

Es bestand aus kleinen Prismen, löste sich leicht in Wasser und war in Alkohol unlöslich. Von der anhängenden gelben Mutterlauge konnte es, zerrieben, zuerst durch Waschen mit Alkohol, dann mit ganz wenig eiskaltem Wasser befreit werden; es war dann ganz weiss. Der Geschmack ist bitter, etwas salzig.

Charakteristisch ist der Geruch nach verbranntem Zucker, den es beim Erhitzen ausstösst. Dabei wird es braun, bläht sich auf, und die Gase brennen mit Flamme. Der Rückstand brennt sich langsam ganz weiss. — In Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, konnte mit dem Filtrat sogleich beim Kochen die Reduction einer Silberlösung bewirkt werden. — Ich habe, um ganz sicher zu sein, ameisensauren Baryt dargestellt, und mich überzeugt, dass die Art seines Krystallisirens in kleinen Mengen, wobei die Flüssigkeit sehr mit eingedampft werden muss, in solchen Krystallanhäufungen ganz dieselbe ist. Das aus Ononin erhaltene Salz erwies sich in jeder Weise damit identisch.

Endlich bestätigt dies die Analyse des bei  $100^\circ$  getrockneten Salzes.

- I. 0,6294 Grm. Substanz gaben 0,250 Grm. CO<sub>2</sub> und  
0,060 Grm. HO.
- II. 0,5592 „ „ „ 0,570 BaO + SO<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

		Berechn.	Gefunden.
C <sub>2</sub>	12	10,56	10,83
H	1	0,88	1,05
O <sub>2</sub>	24	21,12	21,15
BaO	76,6	67,44	66,97
	113,6	100,00	100,00

Die Bildung von Ameisensäure beim Kochen des Ononins mit Barytwasser kann auch leicht wahrgenommen werden, wenn man die Barytflüssigkeit statt mit Kohlensäure mit Schwefelsäure zersetzt, wie vorhin angegeben. Zu dem Ende wurde diese Zersetzung durch Schwefelsäure mit grösster Vorsicht ausgeführt, indem fortwährend mit Reagentien der Punkt aufgesucht wurde, wo die Flüssigkeit weder Baryt, noch Schwefelsäure mehr enthielt. Als dies erreicht war, reagirte die Flüssigkeit noch stark sauer. Um die in ihr noch enthaltenen letzten Antheile Onospin herauskrystallisiren zu lassen, wurde sie über Nacht in Eis gestellt.

Das Filtrat wurde nun destillirt.

Mit dem Destillat, welches einen schwachen Geruch nach Essigsäure hat und sauer reagirt, ist es leicht, die Reductionsversuche der Ameisensäure zu wiederholen.

Im Rückstand von der Destillation fanden sich nur noch Spuren von Onospin, die sich leicht als solche erkennen liessen; seine Farbe war von kleinen Mengen zersetzter Substanz etwas bräunlich.

### *O n o s p i n.*

Der auf die vorhin beschriebene Weise erhaltene Körper erscheint nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen weiss, trocknet auf dem Filter zu einer glänzenden Haut ein, und besteht aus kleinen, unter dem Mikroskop tafelförmig ausgebreiteten Krystallen. Sie lassen sich aus ihrer verfilzten Form nur durch Zerreiben mit den Fingern bringen und werden dabei etwas elektrisch.

In siedendem Wasser lösen sie sich in jeder Menge, die Lösung ist wasserklar und erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei.

Weingeist löst die Krystalle leicht. Sie schiessen daraus in strahlig gruppirten Prismen wieder an.

In Aether sind sie fast unlöslich.

Kaustische Alkalien und Ammoniak lösen sie leicht, Säuren fällen sie wieder. Aus der letzteren Lösung krystallisirten sie nach freiwilligem Verdampfen des Ammoniaks unverändert. Mit concentrirter Schwefelsäure auf einem Uhrglase übergossen, lösen sie sich mit rothgelber Farbe; einige Körnchen Braunstein dazu gebracht, verändern diese in ein schönes Dunkelcarminroth.

Die Reaction ähnelt der durch Schwefelsäure aus Salicin erzeugten, nur ist die Farbe intensiver.

Salpetersäure oxydirt den Körper unter Oxalsäure-Bildung. Die wässrige Lösung giebt ausser mit Bleiessig, mit andern Metallsalzen keine Niederschläge.

Salpetersaures Silberoxyd wird auch beim Kochen davon nicht reducirt. Auf Platin erhitzt, schmilzt das Onospin und verbrennt, weiter erhitzt, mit Flamme und einem etwas an Zucker erinnernden Geruch ohne Rückstand.

In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt ein ganz kleiner Theil. Der Schmelzpunkt liegt bei 162°. Die Temperatur konnte aber bis 200° gesteigert werden, ohne dass eine Zersetzung bemerkbar war. Es erstarrte gummiähnlich zu einer gesprungenen Masse und verlor nichts an Gewicht.

Die geschmolzene Masse wird beim Zerreiben sehr elektrisch, ist etwas hygroskopisch und wird opak, und während die Krystalle fast geschmacklos sind, bemerkt man nach dem Schmelzen einen bitterlich adstringirenden Geschmack. Siedendes Wasser löst das geschmolzene Onospin wieder auf, und es scheidet sich wie früher krystallinisch aus.

Eine sehr empfindliche Reaction giebt Eisenchlorid mit der wässrigen und weingeistigen Lösung.

Es ist eine dunkel kirschrothe Färbung, die der durch Phloridzin erzeugten fast ganz gleich ist.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen beim Erhitzen das Onospin. Es löst sich zunächst auf, und hierauf fallen sogleich Krystalle heraus, die sich an den Glaswänden hinaufziehen. Die Flüssigkeit davon abfiltrirt und neutralisirt, zeigt sehr entschiedene Zuckerreactionen, sowohl nach Trommer's als nach Pettenkofer's Methode.

Das Onospin als solches reducirt eine alkalische Kupferoxydlösung nicht.

Die zur Analyse dienenden Substanzen waren von verschiedener Bereitung und bei 100° getrocknet; dabei war ihr Gewicht nach achtstündigem Trocknen unverändert geblieben.

I.	0,329	Grm. Substanz	gaben	0,727	Grm. CO <sub>2</sub>	und	0,180	Grm. HO.
II.	0,277	„	„	0,615	Grm. CO <sub>2</sub>	und	0,150	Grm. HO.
III.	0,311	„	„	0,6846	Grm. CO <sub>2</sub>	und	0,1686	Grm. HO.
IV.	0,3522	„	„	—	Grm. CO <sub>2</sub>	und	0,190	Grm. HO.
V.	0,303	„	„	0,664	Grm. CO <sub>2</sub>	und	0,1674	Grm. HO.
VI.	0,2402	„	„	0,5291	Grm. CO <sub>2</sub>	und	0,134	Grm. HO.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	60,26	60,54	60,03	—	59,72	60,07
H	6,08	6,01	6,02	5,9	6,13	6,19
O	33,66	33,45	33,95	—	34,15	33,74
	100,00	100,00	100,00	—	100,00	100,00

I—IV ist aus Wasser krystallisirt; V ist geschmolzene Substanz (scheint dabei ein wenig zersetzt); VI aus Alkohol krystallisirt, zerrieben, und bei 100° getrocknet.

Das Onospin ist ein sogenanntes Glucosegenid, ein gepaartes Kohlehydrat. Ich habe sorgfältig verglichen, und die gefundene Zusammensetzung bestätigt es, dass es nicht identisch ist mit einem der bereits bekannten ähnlich constituirten Körper. Seinem Verhalten nach

schliesst es sich einerseits an das Salicin, zum andern an Phloridzin. Unter dem Einflusse von Schwefelsäure oder Salzsäure zerfällt es leicht in seine Paarlinge. Den einen derselben will ich, um der gewählten Nomenclatur zu folgen, *Ononetin* nennen.

Die Formeln des Onospins sowohl, als die des Ononetins suchte ich auf demselben Wege festzustellen, der die des Phloridzins und Quercitrins constatiren half, durch eine quantitative Bestimmung des Zuckers.

Dem Resultate dieser Versuche will ich jedoch die Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften des Ononetins, und die Art, den Zucker zu gewinnen, vorausschicken.

### *O n o n e t i n .*

Als das beste Verfahren, diesen Körper rein zu gewinnen, fand ich, das Onospin in etwa dem zehnfachen Gewicht Wasser vertheilt in einem Kolben auf dem Sandbade zu erhitzen, bis es klar aufgelöst ist, dann mässig verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zuzusetzen, bis eine kleine Trübung constant zu bleiben anfängt. Wenn man nun die Flüssigkeit in einer, dem Sieden nahen Temperatur erhält, so bemerkt man bald, wie sich in derselben eine Menge kleiner, klarer Tröpfchen bilden, die sich vermehren, und am Boden zu einer schwach gelbgefärbten schweren, öligen Masse von geschmolzenem Ononetin sammeln.

Die überstehende Flüssigkeit wird endlich wieder klarer, und die Zersetzung ist dann vollendet. Nach dem Erkalten erstarrt das Ononetin zu einer krystallinischen Masse, von der man die Flüssigkeit abgiesst und die man aus starkem Alkohol, worin es sich leicht löst, umkrystallisirt.

Die Krystalle sind strahlige, oder bündelförmig vereinigte, oft sehr lange, spröde Prismen, die bei grösseren Mengen auch eine beträchtliche Dicke erreichen, und stark lichtbrechend sind. Häufig treten sie auch federförmig gruppirt auf.

Um mich ihrer Reinheit ganz zu versichern, habe ich sie zerrieben, mit Salzsäure, die mit sehr wenig Wasser verdünnt war, erhitzt, mit Wasser gut abgewaschen, und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Sie sind nach einigem Umkrystallisiren farblos.

Es hat keine Vortheile, concentrirte Säure zur Zersetzung des Onospins anzuwenden, indem hierbei eine theilweise Zersetzung erfolgt. Erhitzt man kleine Mengen Onospin in einer Proberöhre mit starker Salzsäure, so löst es sich auf; gleich nachher erfüllt sich die Flüssigkeit mit kleinen Krystallen von Ononetin, die bräunlich sind, während auch die Flüssigkeit eine röthliche Farbe annimmt. In grösseren Mengen schmilzt bei dieser Zersetzung das Ononetin gleichfalls zu grossen, schweren Tropfen, die daher auch stark gefärbt sind. Es ist dann schwer, das Produkt durch blosses Umkrystallisiren zu reinigen; auch Thierkohle entfärbt es nur sehr wenig. Verfäahrt man dagegen wie angegeben, so erscheint das geschmolzene Ononetin höchstens weingelb, die darüber stehende Flüssigkeit bleibt ganz wasserhell.

Diese Flüssigkeit enthält Zucker, der leicht zu erhalten ist. Ich habe sie mit frisch gefälltem reinen, kohlen-sauren Bleioxyde versetzt, bis alle saure Reaction verschwunden war, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, um eine Spur Blei daraus zu entfernen, und im Wasserbade eingedampft. Wenn sie etwas concentrirt wird, fallen wohl noch einige Krystalle von Ononetin heraus; denn dieses ist im Wasser nicht ganz unlöslich. Davon nochmals abfiltrirt und in gelinder Wärme verdampft, hinterbleibt ein sehr süsser, gährungs- und krystallisationsfähiger Syrup, über dessen Natur alle Zuckerreactionen, die er aufs Prägnanteste giebt, keinen Zweifel lassen. Von der Analyse dieses Zuckers musste ich abstehen, weil ich die, nach einigen Tagen entstandenen krümlichen Krystalle nicht trocken erhalten konnte. Sie schmolzen im Wasserbade zu einem zähen Syrup, der selbst nach tagelangem Trocknen weich blieb. —

Das Ononetin zeigt folgendes Verhalten:

Aus Alkohol krystallisirt, ist es in Wasser fast unlöslich. Wenn man es aber unmittelbar gefällt, z. B. aus alkalischer Lösung durch Salzsäure, mit viel Wasser erhitzt, so löst sich ein Theil auf, der nach dem Erkalten als stark glänzende, verfilzte Nadeln die Flüssigkeit erfüllt. Im warmen Aether löst es sich in kleiner Menge. Am leichtesten lösen es Alkalien. Die ammoniakalische Lösung nimmt beim Stehen an der Luft nach und nach eine schöne, dunkelgrüne Farbe an, die einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Lösung gleicht. Versetzt man eine solche grüne Flüssigkeit mit Salzsäure, so fällt ein dunkelrother, flockig harziger Körper heraus, der sich in Alkohol mit prächtig rother Farbe löst.

Aehnliche rothe, harzartige Zersetzungsprodukte sind auch von Saligenin, Phloretin und Olivil bekannt.

Unter den Metallsalzen fällt nur basisch-essigsäures Bleioxyd eine Lösung von Ononetin. Das Ononetin schmilzt bei  $120^\circ$  ohne Zersetzung und erstarrt strahlig, krystallinisch. Vorher bei  $100^\circ$  getrocknet, wobei es nichts an Gewicht verlor, zeigte es nach dem Schmelzen einen Verlust von 1,86 p. C. Wasser.

Auf Platinblech erhitzt, stösst es einen zum Husten reizenden Dampf aus, brennt dann mit Flamme und hinterlässt eine leicht verbrennliche Kohle. Es ist nicht sublimirbar.

Mit Schwefelsäure und Braunstein zeigt es die, schon beim Ononin und Onospin erwähnte rothe Reaction, nur ist sie hier wo möglich noch empfindlicher. Ohne Zweifel verdanken die beiden genannten Körper dieselbe Farbensecheinung dem Ononetin, die es als Paarling enthalten. Eben so prägnant ist die dunkelrothe Reaction mit Eisenchlorid. Mit Salpetersäure erhitzt, schmilzt das Ononetin wie ein Harz, und wird dann unter Verbreitung eines heftig zu Thränen reizenden Geruches oxydirt. In der Flüssigkeit befindet sich Oxalsäure und, wie es scheint, Pikrin- oder Oxypikrinsäure.

Die Analysen der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:



I.	0,3834	Grm. Substanz gaben	0,9734	Grm. CO <sub>2</sub> und
				0,197 Grm. HO.
II.	0,310	„ „ „	0,788	Grm. CO <sub>2</sub> und
				0,156 Grm. HO.
III.	0,371	„ „ „	0,9446	Grm. CO <sub>2</sub> und
				0,197 Grm. HO.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	69,24	69,32	69,43
H	5,71	5,59	5,88
O	25,05	25,09	24,54
	100,00	100,00	100,00

Jede Probe war von anderer Bereitung; III. war etwas gefärbt.

Als der sicherste Anhaltspunkt zur Feststellung der Formeln für die drei bisher beschriebenen Körper, die sämmtlich im innigsten Zusammenhange stehen, musste offenbar die Ermittlung des Zuckers erscheinen, den die beiden enthalten. Das Onospin, als der am leichtesten rein zu erhaltende, dessen Zersetzung ohne alle Schwierigkeit erfolgt, schien dazu am geeignetsten.

Ich bediente mich für diesen Zweck nach dem Verfahren von Fehling einer alkalischen Kupferoxydlösung, wovon 10 C. C. 0,05 Grm. Traubenzucker entsprachen.

Die gewogenen Mengen Onospin wurden in kleinen Kölbchen in siedendem Wasser gelöst, und zu beiläufig 10 C. C. der Lösung 20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 SO<sub>2</sub> : 8 HO) gesetzt, hierauf, als die Zersetzung durch Bildung von ölarzig geschmolzenem Ononetin eingeleitet war, dieselbe auf dem Sandbade bei circa 90° vollenden lassen, wo die Mischung 1½ Tage lang digerirte.

Der grösste Theil des Ononetins war als geschmolzener Tropfen am Boden, ein kleiner Theil befand sich krystallinisch in der Flüssigkeit.

Es wurde nun abfiltrirt, und bis zum Aufhören der sauren Reaction ausgewaschen. Die Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und bis auf 200 C. C. verdünnt. 10 C. C. der CuO-Lösung mit 40 C. C. Wasser befanden sich, zum Sieden erhitzt, in einer Schale, die Zucker-

lösung wurde aus der Bürette so lange eingetragen, bis die Reaction in einer Blutlaugensalzlösung, die mit HCl angesäuert war, aufhörte.

- I. 0,303 Grm. Onospin gaben 0,0917 Zucker ( $C_{12}H_{12}O_{12}$ )  
 = 30,2 p. C.
- II. 0,316 " " " 0,0952 Zucker ( $C_{12}H_{12}O_{12}$ )  
 = 30,1 p. C.
- III. 0,290 " " " 0,0854 Zucker ( $C_{12}H_{12}O_{12}$ )  
 = 29,4 p. C.
- IV. 0,289 " " " 0,0862 Zucker ( $C_{12}H_{12}O_{12}$ )  
 = 29,8 p. C.

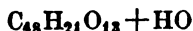
Diese Bestimmungen weisen also im Mittel 29,9 p. C. Zucker aus. Ich glaube nicht zu fehlen, wenn ich als runde Zahl 30 annehme. Geht man, wie bei allen ähnlich constituirten Verbindungen von der Annahme aus, dass 1 Aeq. Zucker gebildet worden sei, so entsprechen die, in 30 p. C. Zucker enthaltenen 12 Theile Kohlenstoff 12 Aeq. Kohlenstoff.

Für das Ononetin bleibt dann im Onospin: 60,27—12 = 48,27 Theile Kohlenstoff.

Wenn nun 12 Theile Kohlenstoff 12 Aeq. entsprechen, so entsprechen 48 Theile  $4 \times 12 = 48$  Aeq. Kohlenstoff. Daraus folgt, dass das Ononetin in seiner Formel 48 Aeq. C enthält. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich dieselbe zu  $C_{48}H_{22}O_{13}$ . Diese verlangt in 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.		
C <sub>48</sub>	288	69,56	69,24	69,43	69,32
H <sub>22</sub>	22	5,31	5,71	5,88	5,59
O <sub>13</sub>	104	25,13	25,05	24,54	25,09
	414	100,00	100,00	100,00	100,00

Es hatten ferner 0,280 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,005 Wasser verloren = 1,86 p. C. Die Formel



verlangt 2,17 p. C.

Die Bestimmung des Ononetins bei der Zersetzung des Onospins quantitativ auszuführen, gelingt wegen der theilweisen Löslichkeit desselben im Wasser nicht. Die Rechnung ergibt 69,5 p. C.; gefunden wurde zwischen 60 und 65 p. C.

Das Onospin seinestheils müsste nun weiter eine Formel mit  $48 + 12 = 60$  C. besitzen. Mit den gefundenen Procenten übereinstimmend, ergibt sich:



In 100 Theilen:

	Berechn.		Gefunden.				
C <sub>60</sub>	360	60,60	60,26	60,54	60,03	60,07	—
H <sub>34</sub>	34	5,72	6,08	6,01	6,02	6,19	5,9
O <sub>25</sub>	200	33,68	33,66	33,45	33,95	33,74	—
	594	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Hiernach ist das Zerfallen des Onospins durch Säuren in folgender Weise ausdrückbar:



Berücksichtigt man endlich, dass die Muttersubstanz des Ononins, neben dem Onospin beim Behandeln mit BaO-Wasser Ameisensäure geliefert hat, so scheint es geboten, in der Formel desselben 62 Aeq. Kohlenstoff anzunehmen, und nur auf diesem Umwege wird sich aus den mitgetheilten Analysen die richtige Zusammensetzung herausfinden lassen. Es scheint mir, dass dieselbe sich nach der Formel:  $C_{62}H_{34}O_{27}$  regelt, welche in 100 Th. verlangt:

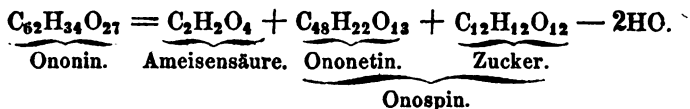
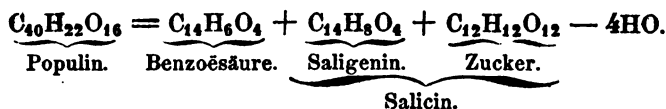
	Berechnet.		Gefunden.		Mittel a. 9 Versuchen.
C <sub>62</sub>	372	59,80	59,28	59,78	59,87
H <sub>34</sub>	34	5,46	5,61	5,52	5,60
O <sub>27</sub>	216	34,74	35,11	34,70	34,53
	622	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Zersetzungen durch Alkalien sind bekanntlich meistens von Wasseraufnahme begleitet; auch hier wird angenommen werden müssen, dass die Spaltung des Ononins in dieser Weise vor sich geht:



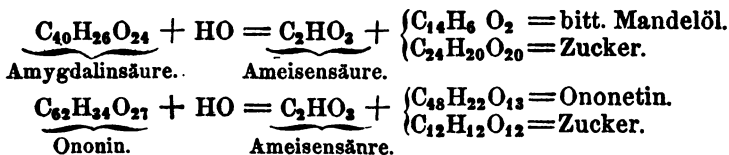
Nach dieser Anschauung hat das Ononin seinen nächsten Verwandten in dem Populin, für welches Piria die rationelle Zusammensetzung fand\*):

\*) Ann. d. Ph. Bd. LXXXI, S. 246 und dies. Journ. LV., p. 391.



Welcher näheren Deutung die Formel des Ononetins unterliegt, die ich bloß als empirische anführen kann, muß ich mir vorbehalten, in der Folge zu ermitteln. Sie ist vorläufig eben so unbestimmt, als die des Phloretins, Quercetins, Arctuvins, Saligenins etc., die wohl alle noch einer Auflösung gewärtig sein müssen.

Es läßt sich, bis zu einem gewissen Grade, das Ononin auch vergleichen mit der Amygdalinsäure, der Verbindung von Ameisensäure, Zucker und Bittermandelöl.



Das Ononin ist indifferent. Die Amygdalinsäure ist eine der schwächsten Säuren, ihre Salze sind nicht krystallinisch.

Mit Zugrundelegung dieser Thatsachen, denen ich in den mitgetheilten Formeln keinen Zwang angethan zu haben glaube, wird es nun auch leicht sein, die Zersetzung zu erklären, die das Ononin mit Säuren (HCl oder SO<sub>3</sub>) erfährt.

Heisse Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure löst das Ononin völlig auf. Sehr bald aber erfüllt sich die Flüssigkeit mit flockigen Krystallen eines neuen Körpers, die beim längeren Erwärmen oder Kochen blaviolett gefärbt erscheinen. Man muß hierbei den Inhalt des Kolbens fortwährend in einer kreisenden Bewegung erhalten, weil sonst da, wo die Glaswände heisser werden,

besonders bei Anwendung von Schwefelsäure, sich derselbe mit rother Farbe zersetzt.

Die Flüssigkeit schäumt ein wenig, und nach einigem Sieden hat sich das, früher deutlich krystallinische Ononin in einen flockigen Brei verwandelt, der nur unter dem Mikroskop als krystallinisch erkannt werden kann. Es wurde alles auf ein Filter gebracht, und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Die Farbe der Masse zieht ins Röthliche oder Violette, die durchlaufende Flüssigkeit ist meistens gelb gefärbt.

Ich habe den Körper theils durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Alkohol, worin er nicht leichter löslich ist, als Ononin selbst, theils so gereinigt, dass ich ihn in Ammoniak auflöste, die klar filtrirte Lösung mit Salzsäure nur so viel versetzte, dass die grösste Menge der Substanz herausfiel, während die Flüssigkeit noch alkalisch reagirte.

In dieser alkalischen Flüssigkeit bleibt der färbende Theil, der durch theilweise Zersetzung der Substanz durch die Säure entstanden ist, gelöst, und kann ausgewaschen werden, während der Niederschlag der Substanz rein weiss, aufgequollen und gallertartig erscheint, wie Thonerde.

Nachdem er mit Wasser, worin er unlöslich ist, gehörig ausgewaschen war, wurde er zwischen Papier abgepresst und aus starkem Alkohol umkrystallisirt. Er fällt schnell aus der heissen alkoholischen Lösung in kleinen Krystallen heraus.

Die von dem rothen Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthält wieder Zucker. Es genügt anzuführen, dass er ganz auf die, beim Onospin beschriebene Weise erhalten worden war, und vollständig dieselben Eigenschaften zeigte.

Die gebildeten Krystalle jedoch sind nicht, wie man vielleicht vermuthen könnte, Ononetin, aber dasselbe kann doch wieder daraus dargestellt werden. In der That entspricht die Zusammensetzung derselben der, nach den früheren Erörterungen nahe liegenden Ansicht, dass sie das Ameisensäure gebende Atom mit dem Ononetin verbunden enthalten.

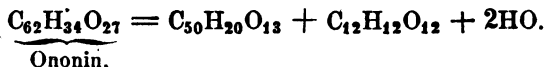
Ihre Analyse hat ergeben:

- I. 0,2872 Grm. Substanz gaben 0,7474 Grm. CO<sub>2</sub> und  
0,125 Grm. HO.  
II. 0,339 " " " 0,880 Grm. CO<sub>2</sub> und  
0,150 Grm. HO.

In 100 Theilen:

	Berechnet.			Gefunden.	
				I.	II.
C	50	300	70,75	70,79	70,97
H	20	20	4,71	4,91	4,83
O	13	104	24,54	24,30	24,20
		424	100,00	100,00	100,00

Die Substanz war bei 100° getrocknet; I. ist mit Kupferoxyd und Sauerstoff, II. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Die Formel: C<sub>50</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub>, die ich darauf berechnet habe, erklärt das Zerfallen des Ononins mit Säure ohne Schwierigkeit. Unter HO-Ausscheidung bildet sich Zucker und der neue Körper:

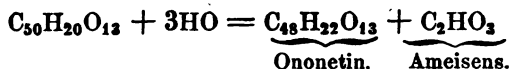


Die Richtigkeit dieser Ansicht ganz zu beweisen, müsste unter passender Behandlung C<sub>50</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub> wieder Ononetin und Ameisensäure liefern.

Und wirklich genügt es, den Körper eine Zeit lang mit Barytwasser zu kochen, worin er sich leicht auflöst, und dann zu verfahren, wie ich es schon früher angegeben habe, so erhält man einen, durch die CO<sub>2</sub> abgeschiedenen, zusammen backenden Niederschlag, der (besonders auf Zusatz von sehr wenig Schwefelsäure, um allen Baryt zu entfernen) mit Alkohol sehr leicht eine Lösung giebt, aus der Ononetin krystallisirt, während in der Flüssigkeit ameisenaurer Baryt enthalten ist, der beim vorsichtigen Abdampfen gleichfalls krystallinisch zu erhalten ist.

Ich hatte von diesen Substanzen nicht Mengen zur Verfügung, die mir erlaubt hätten, diese beiden Produkte anders als qualitativ zu bestimmen, allein es ist sehr leicht, sich ihrer Identität durch alle bisher aufgeführten Reactionen zu versichern.

Die Spaltung von  $C_{50}H_{20}O_{13}$  könnte in folgender Weise vor sich gehen, wobei wieder HO gebunden wird:

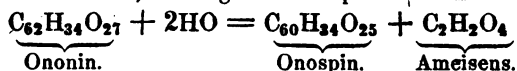


Dieser Körper, den man hiernach *Formonetin* nennen könnte, ist ausgezeichnet durch eine prächtig violette Reaction, die er (am besten auf einem Uhrglase) mit  $SO_2$  und  $MnO_2$  giebt. Sie erscheint etwas langsamer als die rothe des Ononetins und Onospins, ist aber nichts desto weniger eben so empfindlich.

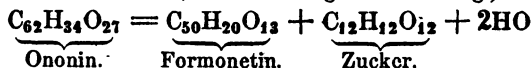
Er löst sich kaum in Wasser und Aether, völlig nur in kochendem Alkohol, ist geschmacklos, giebt keine Niederschläge mit Metallsalzen und keine Reaction mit Eisenchlorid; Alkalien lösen ihn leicht und zersetzen ihn beim Kochen. Ammoniak verändert seine Zusammensetzung nicht.

Ich will, um den Zusammenhang der mitgetheilten Formeln überschaulich zu machen, dieselben sammt der Art ihrer Spaltungen noch einmal hersetzen:

Ononin mit Barytwasser zersetzt:  
(Aufnahme von HO, Bildung von Onospin und Ameisensäure.)



Ononin mit Säure behandelt:  
(Bildung eines Paarlings von Ononetin und dem Atom der Ameisensäure; der Zucker geht in Lösung.)

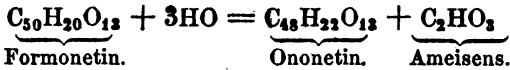


Onospin mit Säure behandelt:  
(Zerfällt in Ononetin und Zucker.)



Formonetin mit Barytwasser zersetzt:

(Bildet wieder Ononetin und Ameisensäure unter Aufnahme von Wasser.)



Je nach ihrem Zusammentreten geben also Zucker, Ameisensäure und Ononetin drei neue Verbindungen von indifferentem oder schwach saurem Charakter.

Wenn man bedenkt, dass die Formeln des Zuckers und des Ononetins selbst wieder einer weiteren Auflösung fähig sein müssen, so gehört das Ononin wohl mit zu den complicirtesten Pflanzensubstanzen, die bis jetzt aufgefunden worden sind.

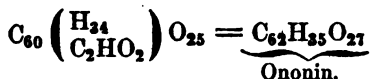
Endlich lässt sich vielleicht für die abgehandelten Verbindungen noch eine andere Auffassung geltend machen, wenn sie auch noch des thatsächlichen Beweises bedarf. Sie sei inzwischen nur mit dem Vorbehalt hergesetzt, in der Folge ihre Rechtfertigung zu versuchen.

Erhöht man dem Wasserstoffgehalt des Ononins, Onospins, Ononetins und Formonetins um ein Aequivalent, was, ohne die Uebereinstimmung der berechneten und gefundenen Resultate zu beeinträchtigen, geschehen kann\*), so

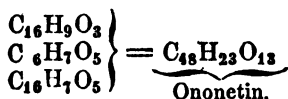
*)			Berechn. Gef. i. Mittel.	
	C <sub>52</sub>	372	59,71	59,87
	H <sub>35</sub>	35	5,61	5,60
	O <sub>27</sub>	216	34,68	34,53
	Ononin	623	100,00	100,00
			Berechn. Gef. i. Mittel.	
	C <sub>48</sub>	288	69,40	69,33
	H <sub>23</sub>	23	5,54	5,72
	O <sub>13</sub>	104	25,06	24,95
	Ononetin	415	100,00	100,00
			Berechn. Gef. i. Mittel.	
	C <sub>50</sub>	360	60,70	60,15
	H <sub>33</sub>	35	5,88	6,04
	O <sub>25</sub>	200	33,42	33,81
	Onospin	595	100,00	100,00
			Berechn. Gef. i. Mittel.	
	C <sub>50</sub>	300	70,58	70,88
	H <sub>21</sub>	21	4,93	4,87
	O <sub>13</sub>	104	24,49	24,25
	Formonetin	425	100,00	100,00



lässt sich das Ononin betrachten als Onospin, in welchem Wasserstoff ersetzt ist durch das Radikal der Ameisensäure:



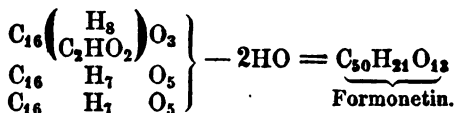
Ferner könnte das Ononetin bestehend gedacht werden aus:



$C_{16}H_9O_3$  wäre =  $C_{14} \left( \begin{array}{c} H_6 \\ C_2H_3 \end{array} \right) O_3$ ; ( $C_{14}H_7O_3 \cdot HO = \text{Saligenin.}$ )

$C_{16}H_7O_5$  „ =  $C_{14} \left( \begin{array}{c} H_4 \\ C_2H_3 \end{array} \right) O_5$ ; ( $C_{14}H_5O_5 \cdot HO = \text{Salicyls.}$ )

Dann bestünde das Formonetin aus:



Das Ononin gehörte somit in die Zimmtreihe der Leguminosen\*).

Die Wurzel der *Ononis spinosa* enthält ausser dem Ononin noch einen zweiten krystallisirbaren Körper, der sehr einfach gewonnen werden kann, und auf dessen Vorhandensein man bei der Darstellung des Ononins Rücksicht nehmen muss, weil er dieses Präparat sonst leicht verunreinigen kann, wie bei zwei der angegebenen Methoden etwa.

Wenn man die Wurzel mit Weingeist auskocht, und die stark braun gefärbte Tinctur abdestillirt, bis der Rückstand die Consistenz eines dünnen Syrups hat, so scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle aus, die von der Flüssigkeit durch ein Leinenfilter getrennt werden können.

Sie sind noch stark gefärbt; durch Pressen zwischen Papier, Waschen mit kaltem Alkohol und Lösen in sie-

\*) Rochleder's Phytochemie. S. 264.

dendem Alkohol lassen sie sich reinigen. Man braucht dazu eine ziemliche Menge, denn sie sind schwer löslich.

Mit Thierkohle entfärbt sich die noch gelbe Lösung beträchtlich, und beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten schießen nadelförmige Krystalle an, die durch wiederholtes Reinigen blendend weiss erhalten werden.

Es sind kleine, zarte Krystallhärchen, verfilzt, die Filter überziehend, beim Trocknen sehr schwindend, schön atlasglänzend, sehr leicht, und bei gelindem Reiben stark elektrisch werdend, geruch- und geschmacklos.

Sie lösen sich in Wasser gar nicht, in Aether sehr wenig, aber völlig in siedendem Alkohol. Eine solche Lösung wird von Wasser reichlich gefällt, und dieses Verhalten kann auch zur Reinigung des Körpers benutzt werden.

Auf Platinblech erhitzt, schmelzen sie farblos, und erstarren krystallinisch. Weiter erhitzt, verbreiten sie einen, entfernt an Weihrauch erinnernden Geruch, brennen mit Flamme und hinterlassen eine leicht verbrennliche Kohle.

Sie sind stickstofffrei. Die alkoholische Lösung reagirt neutral, und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

Salpetersaures Silberoxyd wird beim Kochen nicht reducirt. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit gelblicher Farbe; Braunstein verändert diese nicht. — Von Salzsäure und Kalilauge werden sie auch beim Kochen nicht verändert. In Ammoniak sind sie unlöslich, dagegen leicht löslich in erwärmtem Terpentinöl.

*Analysen der bei 100° getrockneten Substanz.*

- |      |        |               |       |        |                          |
|------|--------|---------------|-------|--------|--------------------------|
| I.   | 0,2415 | Grm. Substanz | gaben | 0,7075 | Grm. CO <sub>2</sub> und |
|      |        |               |       | 0,246  | Grm. HO.                 |
| II.  | 0,304  | „             | „     | 0,891  | Grm. CO <sub>2</sub> und |
|      |        |               |       | 0,3115 | Grm. HO.                 |
| III. | 0,3212 | „             | „     | 0,9387 | Grm. CO <sub>2</sub> und |
|      |        |               |       | 0,326  | Grm. HO.                 |

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	79,89	79,93	79,70
H	11,31	11,36	11,27
O	8,80	8,71	9,03
	100,00	100,00	100,00

Die einfachste Formel, die diesen Zahlen entspricht, ist  $C_{12}H_{10}O$ .

		Berechn. Gef. i. Mittel.	
$C_{12}$	72	80,00	79,84
$H_{10}$	10	11,11	11,31
O	8	8,98	8,86
	90	100,00	100,00

*Verhalten gegen Chlor.* Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Chlor über die Substanz leitet, so wird sie kaum verändert. Befindet sich dieselbe aber in einem Apparate, den man gleichzeitig im Wasserbade erhitzen kann, so beginnt alsbald die Entwicklung von Salzsäure, die Masse bräunt sich ein wenig und nimmt ein krümliges amorphes, geflossenes Ansehen an. Man muss, um die Einwirkung vollständig zu machen, die zusammenbackende Substanz mehrmals herausnehmen, zerreiben, und wieder dem Chlor aussetzen.

Als die Entwicklung von Salzsäure geringer zu werden anfang, wurde die Temperatur des Bades durch Kochsalz erhöht, und als keine Salzsäure mehr fortging, unterbrochen.

Die entstandene harzähnliche Masse war weder in Wasser noch Alkohol, sondern nur in Aether, und zwar in diesem sehr leicht löslich. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb sie als ein amorphes Pulver, das nach dreimaligem Auflösen und Wiederverdunsten weiss erschien.

Es ist in Ammoniak und Kali unlöslich, schmilzt in warmer Salpetersäure, oxydirt sich, und Silberlösung weist in der Flüssigkeit Chlor nach; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird es bräunlich; Braunstein verändert die Farbe nicht. Es schmilzt auf Platin und verbrennt mit harzigem und Salzsäure-Geruch. Die Substanz wurde bei  $100^{\circ}$  getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

0,232 Grm. Substanz-gaben 0,489 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,149  
 Grm. HO.  
 0,281 „ „ „ (mit CaO geglüht) 0,313  
 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

		Berechn.	Gefund.
C <sub>12</sub>	72	57,8	57,4
H <sub>9</sub>	9	7,2	7,1
Cl	35,5	28,4	27,5
O	8	6,6	8,0
	124,5	100,00	100,00

Es ist demnach 1 Aeq. Chlor an die Stelle von 1H getreten. Unterwirft man den reinen Körper mit wasserfreier Phosphorsäure der trocknen Destillation, so erhält man ein Oel von theerartigem Geruch. Es ist gelblich; ich konnte es mir nicht in solcher Menge verschaffen, um es reinigen und analysiren zu können.

Wahrscheinlich ist es ein Kohlenwasserstoff = C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>.

Eigenschaften und Verhalten stellen diese Substanz jenen indifferenten wachsähnlichen Körpern an die Seite, wie man sie z. B. bei der Darstellung des Phloridzins aus der Wurzelrinde der Aepfelbäume gewinnt, und wie man sie als Cerin, Ceroxylin, Cerosin, Myricin u. s. w. aus anderen Pflanzen dargestellt und beschrieben hat.

Grosse Aehnlichkeit hat dieselbe ferner mit dem Betulin von Hess; mit mehreren Harzen, einigen Wacharten, dem Lactucon und dem Wurmsamenöl hat dieselbe eine fast gleiche procentische Zusammensetzung.

Soll sie durch einen eigenen Namen unterschieden werden, so möchte sie vielleicht am besten *Onocerin* heissen.

#### *Citronensäure.*

Sie findet sich an Kalk gebunden, und wurde erhalten, als die Abkochung der Wurzel, die mit Bleizucker ausgefällt war, mit Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit und langsam bis zur Syrupsdicke eingedampft wurde.

Nach langem Stehen setzen sich kleine, geschmacklose Krystalle ab. Auf Leinwand abgetropft, zwischen Papier von dem Syrup abgepresst, mit kaltem Wasser ge-

waschen, in siedendem gelöst und so gereinigt, geben sie nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure eine Lösung, die vom Gyps abfiltrirt nach wochenlangem Stehen harte, stark saure Krystalle liefert. Sie besaßen alle Eigenschaften der Citronensäure.

### *Glycyrrhizin und Zucker.*

Reinsch beschrieb als „Ononid“\*) einen, dem Glycyrrhizin ähnlichen Stoff, der in seinen Eigenschaften diesem sehr nahe kommt, und sich nur durch den, anfangs bitterlichen Geschmack unterscheidet.

Ich habe diesen Körper auch seiner Zusammensetzung nach untersucht und gefunden, dass diese eine ziemlich wechselnde ist; er zeigt Verhältnisse, die es wahrscheinlich machen, dass demselben reines Glycyrrhizin zu Grunde liegt, und dass man es hier nur mit Produkten einer angehenden Oxydation zu thun hat. Solche braune, glycyrrhizinähnliche Substanzen wurden erhalten:

a) Durch Ausfällen des wässrigen Decocts der Wurzel mit Schwefelsäure. Es entsteht ein flockiger, schmutzig brauner Niederschlag, den man absitzen lässt, und im Gefässe selbst durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser auswäscht, bis die saure Reaction aufhört.

Er wird dann getrocknet, in warmem absoluten Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade verdampft.

Man wiederholt dieses Verfahren, so lange der absolute Alkohol noch einen Rückstand beim Auflösen hinterlässt.

b) Wenn man aus dem weingeistigen Wurzelzug das Onocerin auskrystallisiren lässt und der rückständige dunkelbraune Syrup an der Luft verdunstet, so scheidet er sich binnen zwei bis drei Tagen in ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Harz und eine darüber stehende dickliche, honiggelbe, klare, sehr süsse Flüssigkeit.

---

\*) Buchner's Repertorium XXVI und XXVIII.

Diese Letztere enthält neben viel Zucker auch eine gewisse Menge solchen Glycyrrhizins. Wenn man sie mit Wasser verdünnt, wobei sie sich meistens trübt, und dann mit Schwefelsäure versetzt, die Fällung behandelt wie a), so hinterbleibt ein im Aeussern von dem Ersteren nicht verschiedener Körper.

c) Wenn man ferner den harzigen braunen Absatz mit Wasser gut auswäscht, dann in Alkohol löst, die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, und den braunen Niederschlag unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eindampft und wie früher reinigt, so hinterbleiben stets braune, glänzende Extracte, die sich zu einem lichtbraunen Pulver zerreiben lassen, in kaltem Wasser schwer löslich sind, dagegen sehr leicht, wenn dieses nur eine Spur Kali enthält, in Aether sich gar nicht, in heissem Wasser mehr lösen, deren alkoholische Lösung von Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalzen gefällt wird, die in alkalischer Lösung bei langem Kochen etwas Kupferoxyd zu Oxydul reduciren, sich in Schwefelsäure lösen und mit Wasser fällbar sind, von Salpetersäure oxydirt werden, und auf Wasserzusatz einen weissen Niederschlag erzeugen, die mit einem Worte geradezu alle Eigenschaften des Süssholz-Glycyrrhizins zeigen, nur mit dem Unterschiede, dass ihr Geschmack nicht sogleich jene ekelhafte Süßigkeit hat, sondern anfangs bitterlich ist, und erst hinterher anhaltend kratzend süß wird.

Die Substanz klebt anfangs im Munde zusammen wie ein Harz. Sie reagirt sauer, enthält aber keine Spur Schwefelsäure.

In wie weit diese Substanzen mit Glycyrrhizin übereinkommen, mögen die folgenden Analysen zeigen, die auf verschiedene Weise, und aus älterer und jüngerer Wurzel dargestellt sind. Sie waren bei 100<sup>j</sup> getrocknet.

- |     |        |                     |       |                          |
|-----|--------|---------------------|-------|--------------------------|
| I.  | 0,4535 | Grm. Substanz gaben | 1,022 | Grm. CO <sub>2</sub> und |
|     |        |                     |       | 0,259 Grm. HO.           |
| II. | 0,4515 | „ „ „               | 0,988 | Grm. CO <sub>2</sub> und |
|     |        |                     |       | 0,246 Grm. HO.           |

III.	0,4515	Grm. Substanz	gaben	0,9795	Grm. CO <sub>2</sub>
				und	0,2436
					Grm. HO.
IV.	0,352	„	„	gaben	0,7615
					Grm. CO <sub>2</sub>
					und
					0,2025
					Grm. HO.
V.	0,3592	„	„	gaben	0,762
					Grm. CO <sub>2</sub>
					und
					0,2072
					Grm. HO.

I nach c bereitet; II nach a; III nach a von anderer Wurzel; IV nach a von anderer Wurzel; V nach b.

In 100 Theilen:

		I.	
		Berechn. Gefunden.	
C <sub>26</sub>	216	61,7	61,5
H <sub>22</sub>	22	6,3	6,3
O <sub>14</sub>	112	32,0	32,2
	350	100,0	100,0

		II.	
		Berechn. Gefunden.	
C <sub>26</sub>	216	59,7	59,6
H <sub>22</sub>	22	6,0	6,0
O <sub>15,5</sub>	124	34,3	34,4
	362	100,0	100,0

		Berechnet.		Gefunden.	
				III.	IV.
C <sub>26</sub>	216	59,0	59,1	59,1	59,0
H <sub>22</sub>	22	6,0	6,0	6,0	6,4
O <sub>16</sub>	128	35,0	34,9	34,9	34,6
	366	100,0	100,0	100,0	100,0

		V.	
		Berechn. Gefunden.	
C <sub>26</sub>	216	57,6	57,8
H <sub>22</sub>	23	6,1	6,4
O <sub>17</sub>	136	36,3	35,8
	375	100,0	100,0

Nach Lade's Untersuchung ist Glycyrrhizin = C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub> + 2HO. Die analysirten Substanzen verhalten sich demnach wie Oxyde wasserfreien Glycyrrhizins mit Ausnahme des aus dem süßen Syrup b V abgeschiedenen, von dem ich jedoch bemerken muss, dass sein Geschmack kaum bitter war, und sich dem des wahren Glycyrrhizins am meisten näherte.



I.	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>14</sub>
II.	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>15,5</sub>
III. und IV.	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>16</sub>
V.	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>17</sub>

Es ist möglich, dass in der frischen Wurzel, die mir bis jetzt noch nicht zu Gebote stand, wahres Glycyrrhizin enthalten ist, und dass sich dieses erst beim Trocknen und Liegen nach und nach in dieser Weise verändert hat.

Die süsse Flüssigkeit, deren ich oben unter b) erwähnte, enthält ausser dem unter der Analyse V. genannten Glycyrrhizin noch viel Zucker und Kalk, dem das Glycyrrhizin überhaupt seine Löslichkeit verdanken mag.

Sie wurde von dem Ueberschuss der  $\text{SO}_2$  mit kohlensaurem Baryt befreit, und die filtrirte Flüssigkeit wieder eingedampft.

Sie hatte dann die äusseren Eigenschaften des flüssigen Theiles des Bienenhonigs, seinen Geschmack und Geruch, gab natürlich sehr entschiedene Zucker-Reactionen und liess sich mit Hefe leicht in Gährung versetzen. Sie löste sich in Alkohol, konnte aber weder zum Trocknen noch Krystallisiren gebracht werden. Bei langem Stehen an der Luft bekam dieser Syrup einen bitterlichen Geschmack.

*Styphninsäure*. Die bei der Behandlung der Wurzel mit Weingeist erhaltenen harzigen Rückstände gaben beim Oxydiren mit Salpetersäure neben Oxalsäure ziemlich viel Oxypikrinsäure.

Die Masse löst sich mit dunkelrothbrauner Farbe, schäumt sehr stark beim Erwärmen, wird dann orange-gelb, während sich ein Harz von derselben Farbe abscheidet.

Nach  $1\frac{1}{2}$  stündiger Einwirkung wurde abgegossen und abgedampft. Es schieden sich beim Stehen schöne prismatische Krystalle aus, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie waren von gelblicher Farbe, bitterem Geschmacke, in Alkohol und Wasser löslich, in einer Glasröhre schnell erhitzt, verpufften sie und verbreiteten den Geruch nach Bittermandelöl und Blausäure. Aus einer Lösung in Kali schieden sich bald schöne, orangerothe Prismen eines Kalisalzes ab.



Sie wurden unter der Luftpumpe getrocknet und mit vorgelegten Kupferspännen analysirt.

0,4078 Grm. Sbstz. gaben 0,4267 CO<sub>2</sub> und 0,0687 HO.

		Berechn.	Gefund.
C <sub>12</sub>	72	29,4	28,5
H <sub>3</sub>	3	1,2	1,8
N <sub>3</sub>	42	17,2	
O <sub>18</sub>	128	52,2	
	245	100,0	

*Asche.* Dieselbe wurde von Herrn Friedr. Bukeisen in meinem Laboratorium analysirt. Er fand sie bestehend aus:

Kali	15,76
Natron	3,78
Chlornatrium	2,09
Kalk	20,87
Bittererde	13,37
Eisenoxyd	2,49
Manganoxydul	Spuren
Kieselsäure	4,85
Phosphorsäure	7,93
Schwefelsäure	8,88
Kohlensäure	8,60
Kohle und Sand	12,60
	101,22

## XLVII.

### Ueber einige Doppelcyanüre.

Von

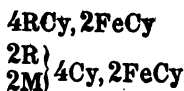
**Franz Reindel,**

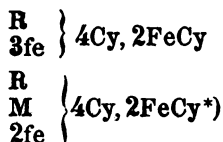
(Assistent am chemischen Laboratorium zu Nürnberg.)

Alle bis jetzt dargestellten Doppelcyanüre, deren Repräsentant das Kaliumeisencyanür:

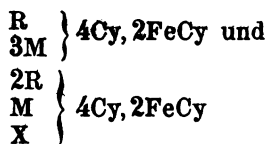


bildet, lassen sich in folgende allgemeine Formeln zusammenfassen:



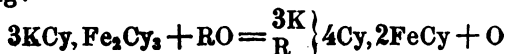


Verfasser dieses stellte sich nun die Aufgabe, solche Verbindungen darzustellen, deren chemischer Ausdruck durch:



gegeben ist, wobei unter R, M und X Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zu verstehen sind.

Die Basis für die Darstellung derartiger Doppelcyanüre bildete die bekannte Reaction zwischen Kaliumeisencyanid und Aetzkali in Gegenwart von einem reducirenden Agens. Es musste dabei nothwendig die Frage entstehen, ob es nicht möglich sei, durch Anwendung von anderen Basen und einem kräftigen Reducionsmittel, wie etwa von Krümelzucker, Kaliumeisencyanür zu erhalten, in welchem ein Theil des Kaliums durch Ammonium, Natrium u. s. w. ersetzt ist. Die Entstehung derselben wäre durch die Gleichung:



dargestellt. In dieser Weise lassen sich nun in der That fast aus allen Doppelcyaniden, welche der Formel des rothen Blutlaugensalzes entsprechen, correspondirende Cyanüre herstellen. In Folgendem sollen einige der schon analysirten beschrieben werden.

*Kalium-Ammonium-Eisencyanür*,  $\begin{array}{l} 3\text{K} \\ \text{NH}_4 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 3\text{K} \\ \text{NH}_4 \end{array}} \right\} 4\text{Cy}, 2\text{FeCy} + 6 \text{aq.}$   
 Uebergiesst man in einer Flasche gepulvertes Kaliumeisen-

\*) Es sind hier die Gerhardt'schen Formeln angenommen, weil sich die Bildungsweise und die chemische Zusammensetzung der unten beschriebenen Cyanüre leichter, ja man könnte fast sagen, nur dadurch erklären lässt.

cyanid und Krümelzucker (ungefähr im Verhältniss von 20 : 1) mit Ammoniak, und lässt die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln mehre Tage stehen, so bemerkt man, dass ihre anfangs dunkle Färbung nach und nach in eine hellere, im Verlauf von 8—14 Tagen rein gelbe übergeht. In den meisten Fällen scheiden sich bei Anwendung grösserer Quantitäten in kurzer Zeit gelbe Krystalle ab. Der Stöpsel der Flasche darf nicht zu fest aufgesetzt werden, weil durch die theilweise gasförmigen Oxydationsprodukte des Krümelzuckers leicht ein Zerspringen derselben hervorgerufen werden könnte. Ueberschüssiges Ammoniak hat nicht den mindesten schädlichen Einfluss, unter allen Umständen wurde stets ein constantes Produkt erhalten. Obwohl das reine Kalium-Ammonium-Eisencyanür sich ohne Zersetzung bis zum Krystallisationspunkte abdampfen lässt, so ändert sich doch dieses Verhalten bei Gegenwart von unzersetztem Krümelzucker und Ammoniak; es ist daher am besten, um das Salz zugleich von den es begleitenden Oxydationsprodukten zu befreien, dasselbe durch Weingeist niederzuschlagen, und dann aus Wasser mehrmals umzukrystallisiren.

So werden hellgelbe quadratische Tafeln erhalten, die leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich sind, zwischen 80—100° C. schon sich theilweise zersetzen und bei höherer Temperatur Blausäure und Cyanammonium entwickeln. Die Niederschläge mit Metalllösungen sind ganz dieselben, wie bei Gebrauch von gewöhnlichem Kaliumeisencyanür; — mit Kali, Natron u. s. w. erhitzt, entwickelt sich Ammoniak, indem entsprechende Cyanüre gebildet werden.

Bei der Analyse dieser Verbindungen wurden zur Bestimmung der Alkalien zwei ganz verschiedene Methoden angewendet. Da Verfasser sich durch Versuche überzeugt hat, dass im Kaliumeisencyanür das Cyan sich mit einer ziemlichen Genauigkeit in der Form von Kupfereisencyanür bestimmen lässt, demnach auch eine vollständige Zersetzung des Doppelcyanürs stattfindet, so wurde in einem Fall die zu untersuchende Substanz durch überschüssiges Chlorkupfer kochend niedergeschlagen, aus dem Filtrat das Cu

durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, im Wasserbad abgedampft und auf gewöhnliche Weise mit Platinchlorid das Kalium und Ammonium bestimmt. Nach der zweiten Methode wurde die Zersetzung der Cyanverbindung nach dem von Bolley angegebenen Wege durch Glühen mit einem Gemenge von schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak bewirkt, der Rückstand mit Aetzammoniak zur Abscheidung des Eisenoxyds digerirt, filtrirt, abgedampft und gewogen.

Die bessern Analysen des Kalium-Ammonium-Eisencyanürs lieferten folgende Resultate:

Substanz.	Kupfereisencyanür.	Cyanproc.
0,265	0,226	38,86
0,622	0,5225	38,58

Aus 0,622 des Cyanürs wurden erhalten 1,481 Kaliumplatinchlorid und Platinsalmiak. Durch Glühen ergab sich als Rückstand 0,949, welcher nach dem vollständigen Auswaschen 0,606 metallisches Platin hinterliess. Der Chlorkaliumverlust betrug also 0,343, welchem 0,180 Ka entsprechen. Die Menge des Kaliums in 100 ist demnach =  $\frac{0,180 \cdot 100}{0,622} = 28,9$ . Nun sind weiter 0,343 KCl in 1,124

Kaliumplatinchlorid enthalten, es ergibt sich daraus  $1,481 - 1,124 = 0,357$  Platinsalmiak. Der Ammoniumgehalt desselben, oder was dasselbe, derjenige in 0,622 Kalium-Ammonium-Eisencyanür beträgt 0,029 oder in 100 =  $\frac{0,029 \cdot 100}{0,622} = 4,65$ .

Das Kalium wurde noch auf dem oben angegebenen Wege neben dem Eisen bestimmt.

I. Substanz.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KO, SO <sub>2</sub>
0,702	0,141	0,458

0,141 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechen 0,0973 Fe. Der Eisengehalt in 100 ist also  $\frac{0,0973 \times 100}{0,702} = 13,86$ .

0,458 KO, SO<sub>2</sub> enthalten 0,206 Kalium oder 100 Kalium-Ammonium-Eisencyanür =  $\frac{0,026 \cdot 100}{0,702} = 29,35$ .

II. Substanz.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KOSO <sub>3</sub>
1,117	0,2215	0,733

0,2215 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechen 0,1548 Fe. Daraus folgt für  
 100 Substanz  $\frac{0,1548 \cdot 100}{1,117} = 13,88$ .

0,733 KO, CO<sub>3</sub> enthalten 0,341 Kalium oder 100 Theile  
 des analysirten Cyanürs  $\frac{0,341 \cdot 100}{1,117} = 30,5$ .

Diese Analysen ergaben also im Mittel:

K	29,58	} 86,87
NH <sub>4</sub>	4,65	
Fe	13,87	
Cy	38,77	
HO	13,13	

Die oben aufgestellte Formel erfordert:

K	29,28	} 86,55
NH <sub>4</sub>	4,48	
Fe	13,94	
Cy	38,85	
HO	13,45	
	100,00	

Kalium-Natrium-Eisencyanür,  $\left. \begin{matrix} 3K \\ Na \end{matrix} \right\} 4Cy, 2FeCy + 7aq$ , wird

erhalten durch Behandeln von Kaliumeisencyanid und Krümelzucker mit Aetznatron, oder durch Erhitzen dieser Basis mit der Auflösung des vorigen Salzes. Zur Abscheidung und Reindarstellung dieser Verbindung bedient man sich ebenfalls des Weingeistes als Fällungsmittel. Man erhält das Kalium-Natrium-Eisencyanür in der Form von glasglänzenden, nicht verwitternden, rhombischen Tafeln, die den quadratischen ziemlich nahe stehen und sowohl in heissem als in kaltem Wasser leicht auflöslich sind. Bei einer Temperatur unter 200° verlieren sie bloss das Krystallwasser.

Die Analysen wurden im Allgemeinen wie im vorigen Falle ausgeführt.

#### I. Wasserbestimmung.

1,455 Substanz verloren bei vollständigem Trocknen im Wasserbade 0,221, dieser Verlust entspricht 15,13 p. C. 1,237 ergaben Gewichtsabnahme: 0,1875, welche für 100 Theile Cyanür 15,15 p. C. beträgt.

## II. Cyanbestimmung.

Substanz.	Kupfereisencyanür.	Cyan.
0,724	0,596	37,84
0,981	0,804	37,71

Da diese Resultate, wie auch theils die bei der Analyse der vorigen Verbindung, zu hoch ausgefallen sind, so scheint daraus hervorzugehen, dass es nicht möglich ist, beim Trocknen im Wasserbade dem Kupfereisencyanür das Wasser vollständig zu entziehen.

## III. Bestimmung der Alkalien und des Eisens.

1,210 Substanz gaben 0,235  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder 0,1635 Fe. Der Eisengehalt für 100 Theile Kalium-Natrium-Eisencyanür beträgt darnach: 13,60. Ausserdem wurden erhalten 0,974  $\text{KO}, \text{SO}_3$  und  $\text{NaO}, \text{SO}_3$ , welche mit  $\text{BaCl}$  gefällt 1,364  $\text{BaO}, \text{SO}_3$  lieferten. In diesem sind 0,468  $\text{SO}_3$  enthalten. Nun muss, wenn die Quantität des schwefelsauren Kalis mit  $x$  bezeichnet wird, nothwendigerweise sein:

$$\frac{40}{87,2} x + \frac{40 (0,974 - x)}{71} = 0,468,$$

woraus:

$$1 = 0,771 \text{ KO}, \text{SO}_3 \text{ und} \\ 0,974 - 0,771 = 0,203 \text{ NaO}, \text{SO}_3.$$

Da diese 0,345 K und 0,0656 Na ergeben, so muss der K- und Na-Gehalt in 100 Theilen 28,51 K und 5,45 Na betragen.

Eine zweite derartige Analyse ergab 13,51 Fe, 29,01 K und 5,23 Na.

Um das Kalium auch direct zu bestimmen, wurde das Filtrat, welches bei der zweiten Cyanbestimmung (mit 0,981 Substanz) erhalten wurde, nachdem das Cu vollständig ausgefällt war, mit Platinchlorid im Wasserbade abgedampft. Das Gewicht des Kaliumplatinchlorid betrug: 1,717, der Kaliumgehalt desselben berechnet sich auf 0,275. Für 100 Theile Kalium-Natrium-Eisencyanür ergiebt dies 28,03 K.

Fassen wir diese Resultate zusammen, so folgt daraus:

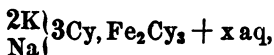
K	28,18
Na	5,34
Fe	13,56
Cy	37,75
HO	15,14
	<hr/>
	99,97

Die aufgestellte Formel verlangt:

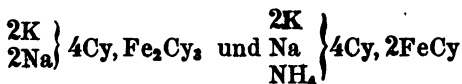
K	28,29
Na	5,55
Fe	13,47
Cy	37,54
HO	15,15
	<hr/>
	100,00

Alle Umwandlungen der Doppelcyanide in Doppelcyanüre geschehen mit viel grösserer Leichtigkeit durch Anwendung von schwefligsauren Alkalien. Dennoch ist hier der Krümelzucker als Reductionsmittel vorgezogen worden, weil die Trennung von den schwefelsauren Alkalien so grosse Schwierigkeiten darbietet.

Leitet man durch die Lösung des Kalium-Natrium-Eisencyanürs Cl-Gas, so tritt KCl aus, und es entsteht wahrscheinlich ein Salz von der Zusammensetzung:



welches, so wie die daraus darzustellenden Verbindungen:



einer nähern Untersuchung unterworfen werden.

Da Verfasser sich auch mit den Abkömmlingen des Natriumeisencyanids beschäftigt, so ist er im Stande, über einige dieser Verbindungen Notizen zu geben.

Das bei gewöhnlicher Lufttemperatur krystallisirte *Natriumeisencyanid* bildet, wie Bette angiebt, rubinrothe Prismen (quadratische?) mit abgestumpften Seitenkanten, zerfliesst aber nicht, sondern überzieht sich nach und nach mit einem gelben Pulver, verwittert. Dieser Wasserverlust geht sehr langsam vor sich.

Vorstehende Untersuchung ist in dem unter der Leitung des Hrn. Prof. Wagner stehenden chemischen Laboratorium der Königl. Gewerbschule zu Nürnberg ausgeführt worden.

## XLVIII.

## Ueber den Marienbader Mineralmoor.

Von

Prof. Dr. C. G. Lehmann  
zu Leipzig.

(A. d. Jahrbüchern d. Med. vom Verf. mitgetheilt.)

Es ist für die physiologischen Forscher in der Pharmakologie von jeher ein sehr grosser Uebelstand gewesen, dass zur Ermittlung der Wirkungsweise eines Arzneimittels meistens erst dessen chemische Constitution näher erforscht werden musste, ehe man sich damit beschäftigen konnte, das Verhalten der fraglichen Substanzen zu den verschiedenen Säften des thierischen Organismus zu untersuchen und die nähern und entfernten Wirkungen eines solchen Mittels auf den gesunden und kranken Körper zu ermitteln. Wir brauchen nicht daran zu erinnern, welche Schwierigkeiten sich noch heute den Forschungen der Pharmakologen nicht blos bei Untersuchung der Wirkungen solcher Stoffe wie Pflanzensäfte, Harze u. s. w. entgegenstellen, sondern selbst bei der einfacheren organischen Materien, die als Arzneimittel angewendet werden. Müssen doch nicht nur die Verbindungsweisen, sondern auch die vielfachen Spaltungsverhältnisse einer organischen Substanz bekannt sein, ehe man daran gehen kann, ihre Umwandlungen im thierischen Organismus und ihre Wirkungen auf die thierischen Functionen zu studiren. Man kann sich in allen neuern Lehrbüchern der Pharmakologie davon überzeugen, wie sehr die Untersuchungen über die Wirkungsweise der complicirteren Arzneistoffe hinter denen der einfachern zurückstehen. Nur in Bezug auf die Mineralwässer stossen wir auf das Gegentheil; diese sind meistens den genauesten und sorgfältigsten, mehrfach wiederholten Analysen unterworfen worden, und doch fehlt es meistens noch an gediegenen physiologischen Forschungen über die Einwirkung derselben auf den Gesamtstoff-



wechsel und auf dessen einzelne Provinzen. Während man täglich neue, mit den verschiedensten Substanzen geschwängerte Wässer als heilkräftig zu Bädern empfiehlt, hat man noch kaum die Wirkung des einfachsten Wasserbades auf den thierischen Organismus studirt. Erst in der allerneuesten Zeit ist dieser Gegenstand von mehren Forschern zum Objecte ihrer wissenschaftlichen Bestrebungen gewählt und durch wenige, obwohl hinreichend mühevoll und mit Aufopferung verbundene Untersuchungen manches schöne Resultat gewonnen worden. Die wissenschaftliche Diätetik gelangt gerade durch solche Forschungen zu der innigsten Verknüpfung mit der Pharmakologie und einer rationellen Therapie, und wir glauben, dass auf diesem Wege der Medicin ein eben so reiches und fruchtbares Feld erschlossen wird, wie dies in neuerer Zeit nur durch die pathologische Anatomie geschehen ist. Die noch so sehr vermisste rationelle Therapie wird gewiss in solchen Forschungen ihren wahren Ausgangspunkt finden; denn ohne dass zunächst der Einfluss der einzelnen Heilmittel auf den generellen Stoffwechsel und dessen einzelne Partien erforscht ist, wird die Heilmittellehre nie auf den Namen einer wahrhaft wissenschaftlichen Disciplin Anspruch machen können. Wenn wir glauben, dass erst der Stoffwechsel in verschiedenen Krankheiten und dann die durch gewisse Heilmittel in der thierischen Stoffmetamorphose bewirkten quantitativen Veränderungen erforscht sein müssen, ehe man von einer rationellen Therapie sprechen kann, wenn wir überzeugt sind, dass wir in den meisten Krankheiten nur durch Einwirkung auf den Stoffwandel die Beseitigung der Krankheit selbst oder ihrer Folgen erzielen können: so sind dies so einfache, längst gefühlte Sätze, dass man sich scheuen möchte, dieselben noch auszusprechen.

Es dürfte nun auffallend erscheinen, dass wir gerade eine so complicirte Substanz, wie der Mineralmoor ist, in dem Folgenden zum Gegenstande einiger Untersuchungen und Betrachtungen gewählt haben, da wir, um logisch, um physiologisch zu Werke zu gehen, jedenfalls erst den einfachen, zu Bädern verwendeten Objecten unsere Aufmerk-

samkeit hätten zuwenden müssen; allein theils die vielseitig gerühmte Wirksamkeit der eisenhaltigen Moorbäder, theils die zufällige Entdeckung einiger darin noch wenig berücksichtigter Substanzen veranlasste uns, die gebotene Gelegenheit einer nähern Untersuchung nicht ganz von der Hand zu weisen. Vorzüglich beabsichtigten wir aber, vergleichende Untersuchungen über die Constitution des frischen und des in verschiedenem Grade verwitterten Moores anzustellen, da schon die oberflächlichste Untersuchung lehrte, dass die medicinische Wirksamkeit des Moors wesentlich von dem Grade der Verwitterung desselben bedingt wird. Während der frisch ausgestochene Moor nicht die geringste Reaction auf Lakmus zeigt, ja Georginenpapier etwas grünt, so pflegt nicht blos der zu Bädern bereitete Moorbrei stark sauer zu reagiren, sondern schon ein einzelnes Stück Moor, welches wenige Stunden an der Luft gelegen hat. Das ist auch wohl eine längst bekannte Thatsache; denn das Doppelschwefeleisen (Speerkies), welches in allen solchen Mineralmooren enthalten ist, zerfällt ja an feuchter Luft so schnell in Schwefel und schwefelsaures Eisenoxydul, dessen Lösung bekanntlich Lakmus röthet. Allein die saure Reaction der einigermaassen verwitterten Mooreerde rührt keineswegs allein von den gebildeten Mineralsalzen her, wie schwefels. Eisenoxydul, schwefels. Alaunerde, doppelschwefels. Kali und Natron u. s. w., sondern auch von neugebildeten, durch die Verwesung der Pflanzenreste entstandenen organischen Säuren. Da nun allen bisherigen Forschungen zufolge flüchtige Stoffe, wie die erwähnten organischen Säuren sind, weit mehr durch die Haut resorbirt werden, als Salze, so dürfte wohl schon von vornherein zu schliessen sein, dass der Moor seine Heilwirkung zum grossen Theile diesen Stoffen verdankt, obwohl er (d. h. der des neu entdeckten Moorlagers) alle andern bisher analysirten Mooreerden und selbst den Franzensbrunner auch an Eisengehalt bedeutend übertrifft.

Wir geben in dem Folgenden zunächst nur die Resultate der chemischen Versuchsreihen, die wir in Betreff der verschiedenen Constitution des frischen und des mehr

oder minder verwitterten Moors ausgeführt haben, gedenken aber in einem zweiten Artikel unsere Versuche über die Resorbirbarkeit verschiedener chemischer Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der Bestandtheile des Marienbader Moors, mitzuthellen, und hoffen später weitere Beobachtungen über den Einfluss der Moorbäder und einzelner Bestandtheile derselben auf den thierischen Stoffwechsel veröffentlichen zu können.

Die mir Ende des Jahres 1854 zur Untersuchung übersendeten Proben von Moorerde bestanden hauptsächlich aus folgenden drei Partien.

I. Ganz frisch aus der mittlern Tiefe des neuen Mooragebers ausgestochene Moorerde.

II. Moorerde, die bereits zu einem Bade gebraucht worden war, welche nach der in Marienbad gebräuchlichen Methode 7 Monate auf der Halde gelegen, also den atmosphärischen Einflüssen und später noch heissen Wasserdämpfen ausgesetzt gewesen war.

III. Mehre Stücken vollkommen oder wenigstens sehr stark verwitterter Moorerde, wie sich dieselbe bei längerem Liegen an den Fenstern des Badehauses gebildet hatte.

I. und II. glichen sich noch sehr in ihren physikalischen Eigenschaften; sie bildeten schwarze, abfärbende, noch sehr durchfeuchtete Massen, an denen schon mit blossen Augen noch viele Reste von Vegetabilien, namentlich Stengeln, Wurzeln, Rindensubstanz u. s. w. zu erkennen war; eine genauere mikroskopische Untersuchung lehrte, dass jene gröbern Pflanzentheile theils von Laubhölzern, theils von Coniferen (vorzüglich Pinusarten) herührten. Ausserdem wurden noch Moosblätter, namentlich skelettartig macerirte Blätter einer Sphagnumart, gefunden, ferner Sporen verschiedener Pflanzen, Sporangien von Farren, Pollenkörnchen; kieselschalige Infusorienskelette wurden nicht gefunden. Uebrigens waren einzelne Krystalle von Doppelschwefeleisen unter der übrigen amorphen Masse nicht zu verkennen.

III. bildete fast lichtbraune, trockne, theils leicht zerreibliche und sehr spröde, theils compacte, harte und zähe Stücke. Größere, mit blossen Augen erkennbare Reste

von Vegetabilien waren nur wenig wahrzunehmen; wegen das Mikroskop dieselben Objecte nachwies, die in I. und II. gefunden worden waren, ausserdem aber eine überwiegende Menge von Krystallen, die hauptsächlich aus schwefelsaurem Eisenoxydul und zum geringern Theil aus schwefelsaurem Kalk bestanden.

Um nicht unnützer Weise später zu Wiederholungen veranlasst zu werden, unterlasse ich es hier, das Detail der qualitativen chemischen Analyse mitzutheilen, und beschränke mich nur darauf, anzuführen, dass diese Moorerde neben den organischen Pflanzenresten an organischen Substanzen hauptsächlich sogenannte Humussäuren, wachs-, harz-, paraffin- und kampherähnliche Materien und organische Säuren enthält, an anorganischen aber neben unzersetzten und theilweise zersetzten Mineralien Einfach- und Doppelschwefeleisen, Schwefel und Sulphate von Eisenoxydul, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Ammoniak. Phosphorsäure war in den vorliegenden Proben von Moorerde nur in geringen Mengen enthalten, obgleich man im Moorlager selbst hier und da Anflüge von Vivianit antrifft. Chlor fand sich in einzelnen Proben gar nicht, in andern nur in höchst unbedeutenden Spuren; es dürfte wohl daraus zu schliessen sein, dass die geringen Mengen Chlornatrium dem Moore nicht von aussen zugeflossen sind, sondern dass sie nur von einzelnen zersetzten Pflanzentheilen oder Mineralien herrühren. Kieselsäure im löslichen Zustande wurde ebenfalls nur in geringen Mengen gefunden. Jod und Salpetersäure konnten selbst durch die schärfsten Reagentien nicht nachgewiesen werden.

Wenn auch bei Analysen solcher Substanzen, wie Moorerde oder Ackererde und dergleichen, der Wassergehalt im Ganzen nur wenig in Betracht kommt, da dieser selbstverständlich nur von den äussern Verhältnissen abhängig ist und darnach sehr verschieden ausfallen muss, so dürfte doch die Mittheilung der einzelnen Wasserbestimmungen der drei Moorproben deshalb nicht ganz überflüssig sein, da sie zugleich beweisen, dass selbst bei scheinbar denselben Objecten der Wassergehalt eben solchen Schwankungen unterworfen ist, wie wir später in Betreff

der einzelnen festen Bestandtheile der Moorproben sehen werden. Die Wasserbestimmungen sind darum auch mit der äussersten Genauigkeit ausgeführt und besonders auch dafür gesorgt worden, dass die Objecte nicht etwa durch Liegen an der Luft oder beim Wägen einen Theil ihres Wassers verloren.

Der Wassergehalt, auf 100 Th. berechnet, beträgt für:

	I.	II.	III.
a)	73,953	71,010	26,432
b)	70,212	72,226	24,818
c)	73,194	70,466	26,681
d)	73,624	70,800	27,022
e)	69,411	68,064	25,609
Mittel	72,079	70,513	26,112

Man ist jetzt allgemein zu der Erkenntniss gekommen, dass die Bestimmungen des Aschengehalts solcher Gemenge von organischen und anorganischen Substanzen und die Analysen der Asche selbst nie zu einer richtigen Anschauung über die Constitution und Zusammensetzung der nähern Bestandtheile solcher Untersuchungsobjecte führen können. In unserm Falle, wo es besonders darauf ankommt, den Einfluss der Verwitterung auf die Constitution der Moorerde zu ermitteln, dürften Aschenanalysen um so unpassender erscheinen, als ja die Verwitterung grossentheils nur ein langsamer Verbrennungsprocess ist. Wir haben es aber dennoch nicht für überflüssig erachtet, einige solcher Analysen anzustellen, da sie bei vorsichtiger Benutzung der Resultate in einzelnen Beziehungen Aufschlüsse zu geben im Stande sind.

Bei 110° C. getrocknete Proben der Moorerde wurden im Platintiegel bei mässigem Feuer eingeäschert; wegen des Reichthums an Eisenoxyd und der Armuth an schmelzbaren Alkalisalzen ging die Einäscherung ziemlich leicht vor sich.

Auf 100 Theile bei 110° getrockneter Substanz ergaben sich für die drei Moorerden:

	I.		II.		III.	
	Verbrennl. Subst.	Asche.	Verbrennl. Subst.	Asche.	Verbrennl. Subst.	Asche.
a)	71,429	28,571	79,900	20,100	77,589	22,411
b)	73,055	26,945	81,158	18,842	80,486	19,514
c)	72,418	27,582	79,954	20,046	79,599	20,401
d)			79,966	20,034	75,072	24,928
e)					75,760	24,240
Mittel	72,301	27,699	80,244	19,756	77,701	22,219

Man hätte erwarten sollen, dass die am meisten verwitterte Erde (III.) relativ weniger organische Substanz und mehr Mineralstoffe enthalten müsse, als die frische Moorerde (I.), da ja durch die Verwitterung ein Theil der organischen Substanz unter der Form von Wasser und Kohlensäure verloren geht, und andererseits das in III. befindliche schwefelsaure Eisenoxydul beim Glühen weit weniger Verlust erleidet, als das in I. überwiegende Doppelschwefeleisen. Allein dieses unerwartete Resultat rührt lediglich daher, dass in II. und III. nur wenig Sand und unzersetzte Mineralien enthalten sind, während für I. die weitere Analyse ziemlich viel an solchen Mineralien anzeigt. Dieser Umstand, dass der Moor in einzelnen Partien sehr verschiedene Mengen unaufgeschlossener Mineralien, oder grössere Mengen Holz- und Wurzelstücke enthält, ist überhaupt bei dem Vergleiche der analytischen Resultate dieser Untersuchung nicht ausser Acht zu lassen. Grössere Mengen aber, in denen sich bei der Analyse jene zufälligen Differenzen mehr ausgeglichen hätten, haben wir absichtlich nicht auf einmal angewendet, da es ja bekannt ist, dass man mit grössern in Arbeit genommenen Mengen nie zu so genauen analytischen Resultaten gelangt, als mit kleinen. Zugleich lehren aber solche Reihenuntersuchungen z. B. die Nichtigkeit der Streitigkeiten der verschiedenen Moorbäderanstalten über einige Procent Eisen mehr oder weniger, da es fast nur in der Hand des Analytikers, der sich nicht mit Anstellung einer einzigen Analyse begnügt, liegt, ob er das eisenreichste oder eisenärmste Object als Grundtypus des ganzen Moors hinstellen will. Deshalb müssen auch solche Einzelanalysen, wo meistens noch überdies die Berechnung vortrefflich

bis in die höhern Decimalen übereinstimmt, stets mit einiger Vorsicht betrachtet werden.

Wenn wir demzufolge aus den hier vorliegenden Zahlen, insofern sie das Verhältniss der in der Hitze verbrennbaren zu den feuerfesten Substanzen andeuten, Nichts über den Einfluss des Verwitterungsprocesses auf die Constitution der Moorerde zu schliessen vermögen, so legt uns doch ein näherer Vergleich der löslichen und der unlöslichen Bestandtheile solcher Aschen einen überraschenden Unterschied je nach dem Grade der Verwitterung dar, dem die Moorerde unterlegen war. In 100 Th. genannter Aschen wurden nämlich gefunden:

	I.		II.		III.	
	Unlös.	Lösl.	Unlös.	Lösl.	Unlös.	Lösl.
a)	95,152	4,848	85,168	14,832	77,619	22,381
b)	93,782	6,218	86,106	13,894	78,204	21,796
Mittel	94,467	5,533	85,637	14,363	77,911	22,089

Auf den ersten Blick möchte es sonderbar erscheinen, dass sich nach dem Einäschern der verschiedenen Objecte noch so erhebliche Differenzen betreffs des Gehalts an löslichen Bestandtheilen herausstellen; allein zunächst erklärt sich diese Erfahrung dadurch, dass beim Einäschern der an Doppelschwefeleisen reichen Moorerde I. der grösste Theil des Schwefels als schweflige Säure fortgeht und somit Eisen an weniger Schwefelsäure gebunden zurückbleibt, während bei dem stets vorsichtigen Einäschern der mehr oder minder verwitterten Moorerde das darin enthaltene schwefelsaure Eisenoxydul sich höher oxydirend nur einen Theil seiner Schwefelsäure einbüsst. Uebrigens werden wir weiter unten noch ein anderes Sulphat kennen lernen, welches in der verwitterten Moorerde in grösserer Menge enthalten ist, als in der frischen, nämlich das schwefelsaure Kali; dasselbe bildet sich also im Moor wohl durch den Verwitterungsprocess, nicht aber durch die Verbrennung; wir werden später ausführlicher nachweisen, dass dieses Kali von verwittertem Glimmer und Feldspath herrührt. Hierbei darf man aber nicht ausser Acht lassen, dass in der frischen Moorerde durchschnittlich mehr Sand und unaufgeschlossene (nicht glimmer- und

feldspathartige) Fossilien enthalten waren, als in der verwitterten Moorerde.

In dem löslichen Theile der Aschenprobe von Moorerde I. a. wurden 3,065 p. C. Schwefelsäure (was = 63,2 p. C. der löslichen Bestandtheile ausmacht), in No. II. a. = 9,101 p. C. (= 61,4 p. C. der löslichen Bestandtheile) und in No. III. a. = 12,013 p. C. (= 53,2 p. C. der löslichen Aschenbestandtheile) gefunden. Aus diesem verschiedenen Verhältnisse der Schwefelsäure zu den Basen in den löslichen Áschensalzen ist ersichtlich, dass durch den Verwitterungsprocess Basen höhern Atomgewichts wie Kali und Eisenoxyd aufgetreten sind, während in den löslichen Salzen von No. I. relativ mehr Natron und Talkerde (Basen geringern Atomgewichts) enthalten sind. Dass übrigens ein nicht geringer Theil der in der Asche enthaltenen Schwefelsäure als basisch schwefelsaures Eisenoxyd im unlöslichen Theile der Asche zurückbleibt, bedarf kaum der Erwähnung.

Folgende Vergleichungsbestimmungen erhärten noch den Satz, dass durch den Verwitterungsprocess ein Löslichwerden der Moorb Bestandtheile bedingt wird.

Gewogene Mengen Moorerde, deren Wassergehalt besonders bestimmt war, wurden erst mit Alkohol von 83 p. C. und dann mit Wasser extrahirt; die einzelnen Extracte sorgfältig getrocknet und gewogen.

	I.	II.	III.
Alkoholextract	2,959	3,590	13,624
Wasserextract	0,543	2,284	19,805
Unlösliches	96,414	93,987	66,070
	99,916	99,861	99,499

Diese Zusammenstellung lehrt, dass die löslichen Bestandtheile mit dem Grade der Verwitterung zunehmen.

In I. drückt das Alkoholextract ziemlich genau die Menge der in der angewandten Moorprobe enthaltenen harz- und wachsartigen Stoffe aus, nur etwas schwefelsaure Talkerde ist mit in die Alkohollösung übergegangen, in II. und III. dagegen sind saure schwefelsaure Alkalien, ein Theil freier Schwefelsäure (theils von durch den Alkohol zersetzten sauren Alkalisulphaten, theils von der neutralen



schwefelsauren Alaunerde herrührend) und besonders freier Schwefel mit übergetreten, welcher überhaupt der genauern quantitativen Bestimmung der Moorharze und des Wachses sehr hindernd in den Weg tritt. Zur Bestimmung der Harze und des Wachses darf aus leicht ersichtlichem Grunde nur der bereits vollständig mit Wasser ausgelaugte Rückstand der Moorerdeproben verwendet werden; nun wird aber in II. und III. durch den heissen Alkohol zugleich der darin enthaltene freie Schwefel theilweise mit aufgelöst; man kann sich davon am leichtesten durch das Mikroskop überzeugen; denn dieses lässt in dem beim Erkalten des Alkohols sich ausscheidenden Sedimente die schönsten oktaëdrischen Krystalle von Schwefel erkennen. Diese Löslichkeit des Schwefels in Alkohol wird um so störender, als immer auch ein Theil desselben mit den Harzen im erkalteten Alkohol gelöst bleibt. Da Chloroform und Schwefelkohlenstoff sich dem Alkohol in dieser Beziehung gleich verhielten, so blieb Nichts übrig, als die zunächst in kaltem Alkohol löslichen und unlöslichen Massen nach dem Wägen einzeln mittelst Salpeter und kohlensaurem Natron zu oxydiren, um aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure die Quantität des dem Harze und dem Wachse beigemengten Schwefels zu berechnen.

Doch ehe wir näher auf die Ermittlung der einzelnen Bestandtheile der Moorerden und die Beurtheilung der einzelnen Hülfsmittel übergehen, dürfte es nicht unpassend sein (um den Einfluss des Verwitterungsprocesses ganz im Allgemeinen zur Anschauung zu bringen), eine Reihe von Parallelbestimmungen anzuführen, welche zunächst nur einen Ueberblick darüber geben, in welchem Grade die verschiedenen Lösungsmittel auf die verschiedenen Proben von Moorerde einwirken. Bei 110° C. getrocknete und gewogene Mengen von No. I., II. und III. wurden zunächst mit heissem Wasser so lange ausgezogen, als die ablaufende Flüssigkeit noch feste Theile gelöst enthielt; hierzu waren enorme Quantitäten Wasser nothwendig, da namentlich bei No. II. die Oxydation des Schwefeleisens durch die atmosphärische Luft unter Vermittlung des heissen Wassers sichtlich fortgesetzt wurde. Die Menge

der extrahirten festen Bestandtheile wurde sowohl direct durch Verdunsten und Wägen, als indirect durch Wägen des getrockneten, in Wasser unlöslichen Rückstandes bestimmt. Hiervon ward der letzterwähnte Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt, der in dem Auszuge befindliche Schwefel auf oben erwähnte Weise bestimmt und den in Kalilauge löslichen Materien zugerechnet. Alsdann wurde der Rückstand mit Kalilauge ausgekocht und mit Wasser vollständig ausgesüsst und das Ausgezogene aus der Gewichtsabnahme des unlöslichen Rückstandes berechnet. Letzterer ward nun in ähnlicher Weise mit mässig verdünnter Salzsäure gekocht, ausgesüsst und aus dem ungelösten Rückstande das Salzsäureextract berechnet. Der in allen diesen Menstruis unlösliche Rückstand ward eingäschert, und somit die unlöslichen organischen und mineralischen Stoffe bestimmt.

Die folgenden Zahlen sind die Mittelresultate von 3 solcher Reihenanalysen:

	I.	II.	III.
Wasserextract	0,437	4,502	42,065
Alkoholextract	3,802	6,112	4,371
Kaliextract	14,983	8,335	4,253
Salzsäureextract	15,614	24,368	3,549
Unlösliche org. M.	44,180	42,954	40,422
Unlösl. miner. M.	29,981	13,729	5,280

Der Einfluss der Verwitterung auf die Bildung löslicher Stoffe aus den Bestandtheilen der Moorerde tritt hier auf das Evidenteste hervor. Die auf der Halde nur unvollkommen verwitterte Moorerde enthält mehr als zehn Mal so viel in Wasser lösliche Stoffe, als die frische Moorerde, und die vollständig verwitterte beinahe hundert Mal mehr. Dieses Löslichwerden von Moorb Bestandtheilen durch den Verwitterungsprocess ist aber nicht allein durch die Oxydation des Schwefeleisens u. s. w. bedingt, sondern erstreckt sich auch auf die organischen Materien, ganz entsprechend dem Grade der Verwitterung, wie folgende Bestimmungen zeigen; in obigen Wasserextracten wurden gefunden an:

	I.	II.	III.
Organischen Stoffen und mit diesen entweichender Schwefelsäure	0,245	1,570	11,646
Mineralstoffen	0,192	2,932	30,595
	0,437	4,502	42,241

Diese Zahlen sprechen so deutlich, dass es keiner weitem Andeutung bedarf; das Wasserextract von No. I. enthält demnach 43,9 p. C. nicht flüchtige Mineralstoffe, das von No. II. 65,2 p. C. und das von No. III. 72,4 p. C. Es steht also fest, dass beim Verwittern des Moores weit mehr lösliche mineralische als organische Stoffe gebildet werden.

Es kann übrigens nicht genug hervorgehoben werden, dass alle diese Zahlen, durch so sorgfältige Analysen sie auch erhalten sein mögen, immer nur ein ungefähres Bild von der quantitativen Zusammensetzung dieser Erden zu geben vermögen, ein Umstand, welcher das Studium des Verwitterungsprocesses sehr zu erschweren im Stande wäre, wenn die Unterschiede, welche in verwitterter und frischer Moorerde sich herausstellen, nicht so extrem wären. Beispielsweise sei hier angeführt, dass die mir vorliegenden Proben gänzlich verwitterter Moorerde ziemlich homogen erschienen, und dass ich doch aus einzelnen Partien durch Wasser nur 26,539 p. C., ja aus einer Probe nur 18,504 p. C. löslicher fester Stoffe auszuziehen vermochte, während andere Partien desselben Objects wieder mehr ergaben, als in obigen Hauptanalysen gefunden wurden; einmal erhielt ich aus 100 Th. trockner Moorerde (III.) sogar 61,941 Th., ein andres Mal 50,367 Th. löslicher Stoffe. Wir halten uns jedoch hier, um nicht durch Anführung alles analytischen Details die Uebersicht zu erschweren, zunächst nur an die oben festgestellten Zahlen, die, aus grössern Mengen der betreffenden Objecte abgeleitet, einigermassen als Mittelwerthe betrachtet werden können.

Wir führen zunächst die Mengen der Bestandtheile an, welche sich unsern Analysen zufolge für die oben als Wasserextract angegebenen Mengen (für I. = 0,437, für II. = 4,502, für III. = 42,065) berechnen.

	I.	II.	III.
Schwefelsäure	0,103	1,571	21,296
Kali	0,022	0,126	0,206
Natron	0,015	0,034	0,128
Ammoniak	Spur	Spur	0,278
Kalk	0,018	0,102	1,892
Talkerde	0,008	0,066	0,366
Alaunerde	0,005	0,253	3,537
Eisenoxydul	0,010	0,365	7,351
Kieselsäure	0,011	0,017	0,103
Quellsäure	0,098	0,288	2,144
Organ. Materien u. Verlust	0,146	1,680	4,759

Will man nach der gebräuchlichen Weise ein Bild haben, in welchen Proportionen die Salze in jener Lösung enthalten sein mögen, so würde sich Folgendes für die löslichen Bestandtheile herausstellen:

	I.	II.	III.
Schwefels. Kali	0,042	0,341 *)	0,513 *)
„ Natron	0,033	0,122 *)	0,458 *)
„ Ammoniak	—	Spur	1,135 *)
„ Kalk	0,044	0,248	4,594
„ Talkerde	0,024	0,194	1,076
„ Alaunerde **)	0,017	0,843	11,790
„ Eisenoxydul	0,021	0,770	15,518
Kieselsäure	0,011	0,017	0,103
Quellsäure	0,098	0,288	2,144
Andere org. M. u. Verlust	0,147	1,679	4,634

Ehe wir zu einer nähern Betrachtung dieser Parallelanalysen der Wasserextracte übergehen, muss wieder hervorgehoben werden, dass nicht zu viel aus jenen Zahlen geschlossen werden darf. Es ist ein bekannter Satz der analytischen Chemie, dass man zu genauen quantitativen Analysen nie allzugrosse Mengen anwenden darf. Um daher nicht durch eine Einzelanalyse irre geführt zu werden, habe ich namentlich mit No. I. und III. wiederholte quantitative Analysen angestellt, die wohl eine Einsicht in die Gesamtwirkung des Verwitterungsprocesses gestatten. So würde z. B. eine mit einer Partie von No. III. angestellte Analyse uns über einen wesentlichen Theil des Verwitterungsprocesses, nämlich die Einwirkung desselben auf die dem Moor beigemengten feldspath- und glimmer-

\*) Sind als saure Salze berechnet.

\*\*) Ist  $\text{— Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$  berechnet.

haltigen Fossilien, in völliger Unkenntniss gelassen haben; denn in einer Probe von No. III. wurde nur eben so viel oder wenig mehr Kali, Natron, Kalk und Talkerde gefunden, als gewöhnlich in No. I.

Diese Einwirkung des verwesenden Moors auf die Zersetzung der alkalihaltigen Alaunerdesilicate tritt uns in obigen Parallelanalysen auf das Deutlichste vor Augen. Dieser Zersetzungsprocess lässt sich in Marienbad selbst im Grossen beobachten; fast faustgrosse Stücke Porphyr oder Granit, welche ein oder zwei Jahr lang auf der Sohle der Moorhalde gelegen hatten, waren ganz mürbe geworden und es war fast nur ein Gerüst von Quarz und Thon davon übrig geblieben, wogegen also die von Bischoff so vortrefflich dargestellte Zersetzung ähnlicher Fossilien durch Kohlensäure immer noch als ein äusserst langsam fortschreitender Process erscheint.

Wir gehen von der allbekannten Thatsache aus, dass das auf nassem Wege entstandene Doppelschwefeleisen welches den Hauptbestandtheil des frischen Moors ausmacht, zunächst in Schwefel und schwefelsaures Eisenoxydul zerfällt; eben so bekannt ist, dass schwefelsaures Eisenoxydul an der Luft *theilweise* in Vitriolocher ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$ ) und freie Schwefelsäure zerfällt; Vitriolocher oder Eisenoxydhydrat kann nicht lange neben Doppelschwefeleisen bestehen; ersteres beschleunigt daher die Umwandlung des letzteren in schwefelsaures Eisenoxydul, so dass bei der in No. III. beobachteten vollständigen Verwitterung des Moors nur sehr wenig Schwefeleisen unzersetzt bleibt. Wir erkennen somit die freie Schwefelsäure als das Primum agens, welches die Zersetzung der thonerdehaltigen Fossilien bedingt; ist doch ihre Wirkung wohl nicht eine unmittlere; einerseits dürfte dieselbe zunächst nur aus den leichter zersetzbaaren Thonerdesilicaten Thonerde lösen und das bekannte sogenannte neutrale Salz bilden ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ ). Dieses Alaunerdesulphat wirkt directen Erfahrungen zufolge noch intensiver auf die kalihaltigen Mineralien, Glimmer und Feldspath, ein, als reine Schwefelsäure. Fein pulverisirter Granit, welcher 8 Monate lang in verdünnter Schwefelsäure aufbewahrt wurde, hatte nur Spuren von

Kali und Alaunerde an die Säure abgegeben, wogegen eine mässig concentrirte Solution neutraler schwefelsaurer Alaunerde erhebliche Mengen von Kali enthielt. Indessen erreicht die Einwirkung der schwefelsauren Alaunerde auf Feldspath und Glimmer in derselben Zeit noch bei weitem nicht die Intensität, welche die Wirkung des verwitternden Moors zeigte. Es müssen daher noch andere Momente thätig sein, von denen wir die bekannte Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks auf die alkalihaltigen Thonerdesilicate nur noch namhaft machen wollen. So ist bei der Düngung mit Gyps hauptsächlich das aus Letzterem hervorgehende schwefelsaure Ammoniak durch Aufschliessung der kali- und phosphorsäurehaltigen Mineralien der Ackererde wirksam. Die erhebliche Menge von schwefelsaurem Ammoniak in No. III. rührt übrigens nicht etwa allein von den stickstoffhaltigen organischen Bestandtheilen der Moorerde her, sondern das Ammoniak ist wesentlich atmosphärischen Ursprungs; denn aus trockenem Moor No. I. vermochte ich nach der Methode von Will und Varrentrap nur 0,023 und 0,032 p. C. Ammoniak zu erhalten.

Der Gehalt des Moors an Kalk und Magnesia ist in No. III. ebenfalls ansehnlich vermehrt; indessen sind auch die Mengen dieser Base sehr variabel; in einer anderen Probe von No. III. fand ich 3,184 p. C., in einer dritten nur 1,124 p. C. Kalk. Die Ursache dieser Differenzen braucht wohl nicht erst näher bezeichnet zu werden.

Ueber die augenfällige Vermehrung der Quellsäure durch den Verwitterungsprocess lässt sich nichts Näheres angeben, da diese Säure, so wie die Quellsatzsäure und andere humusartige Säuren, ihrer innern chemischen Constitution nach noch immer so gut wie unbekannt ist. Auf die bei weitem wichtigern flüchtigen Säuren, welche sich während der Verwitterung des Moors bilden, werden wir weiter unten näher eingehen.

Bei der weitem Behandlung der Moorerde mit Lösungsmitteln ist es keine bedeutungslose Frage, ob man erst mit Salzsäure oder mit verdünnter Kalilauge oder mit Alkohol den bereits mit Wasser ausgelaugten Moor behandeln soll. Gewöhnlich hat man bei Analysen ähnlicher

Objecte zunächst mit Salzsäure, oder gar mit Königswasser extrahirt; allein dadurch werden mit den Mineralsubstanzen zugleich eine Menge organischer Stoffe gelöst, welche dann nicht bloß einer nähern quantitativen Bestimmung ent-schlüpfen, sondern auch die Fällung des Eisens und der Alaunerde der salzsauren Lösung völlig verhindern, wo-durch man gezwungen wird, erst noch auf mehrfachen Umwegen zur nähern quantitativen Bestimmung jener Stoffe zu gelangen. Gewöhnlich hat man bei ähnlichen Analysen noch Schwefelsäure im salzsauren Auszuge ge-funden, und dieser Umstand würde uns bestimmt haben, anstatt mit Alkohol oder Kali, doch früher mit Salzsäure auszulaugen; allein in mehr als 6 Proben, wo wir mit Wasser vollständig ausgelaugten Moor behandelten, zog Salzsäure nicht mehr ein Atom Schwefelsäure aus. Daher konnte die Extraction mit Kali der mit Salzsäure füglich vorgehen. Wir extrahirten aber den mit Wasser ausge-laugten Moor deshalb zuerst mit Alkohol und nicht mit Kali, weil das Letztere einen Theil der harzigen und wachs-artigen Substanzen gelöst haben würde, die dann einer Bestimmung ganz entgangen wären.

Das in den obigen (S. 465) Extractanalysen als Alko-holextract Bezeichnete ist, wie schon dort erwähnt, die Summe der in Alkohol löslichen Bestandtheile nach Abzug des Schwefels. Leider würde der gesammte freie Schwefel nur durch Unmassen von Alkohol extrahirt werden können; daher eine quantitative Bestimmung desselben auf diesem Wege nicht wohl ausführbar ist. Auf den Gehalt der Moorerde an harz- und wachsartigen Substanzen dürfte der Verwitterungsprocess kaum von Einfluss sein; alle einzelnen Bestimmungen dieser Materien bei den ver-schieden verwitterten Moorproben gaben so variable Re-sultate, dass diese nur von der Beimengung an Harz reicherer oder ärmerer Pflanzenreste abhängig erscheinen. So fand ich beispielsweise in No. I. bei 4 Bestimmungen a) 3,802 p. C., b) 4,614 p. C., c) 2,959 p. C. und d) 4,100 p. C. Harz und Wachs. Dasselbe gilt im Betreff des Verhält-nisses zwischen Wachs und Harz (wenn wir das in kaltem Alkohol Lösliche *Harz*, das nur in heissem Lösliche *Wachs*

nennen). Durchschnittlich fand sich (immer nach Abzug des beigemengten Schwefels) das Verhältniss zwischen Wachs und Harz in den 3 Moorerdeproben:

	I.	II.	III.
Wachs	0,452 p. C.	0,411 p. C.	1,034 p. C.
Harz	2,950 „	5,102 „	2,452 „

Im erkalteten Alkohol bleibt eine krystallisirbare Substanz gelöst, welche, wenn man über Moor, sei derselbe verwittert oder nicht, Wasser abdestillirt, mit den Wasserdämpfen übergeht, den Retortenhals mit dünnen, weissen Blättchen überzieht und das überdestillirte Wasser mit einer dünnen, weissen Kruste bedeckt. Dieser Stoff bildet unter dem Mikroskop äusserst dünne, rhombische Tafeln, deren spitze Winkel einigen mikrogoniometrischen Messungen zufolge =  $67^{\circ}25'$  sind. In Aether ist dieser Stoff leichter als in Alkohol löslich. Eine Elementaranalyse dieses Stoffs war leider wegen unzureichenden Materials nicht möglich. Dieser Körper gehört also wohl dem Genus von Stoffen an, welche man mit dem allgemeinen Namen Braunkohlenkampher belegt hat, und welche sich unter den Namen Bergtalg, Schererit, Naphthein, Ozokerit, Hatchetin u. s. w. fossil finden.

Vergleichen wir nun die in obigen Analysen für das Kaliextract erhaltenen Zahlen, so tritt in dieser Beziehung der Einfluss der Verwitterung auf das Evidenteste hervor. Schon in der weniger verwitterten Moorerde No. II. ist fast um die Hälfte weniger Humussäure (wie wir den nur in Kali löslichen, organischen Theil der Moorerden nennen wollen) enthalten, als in No. I., noch weit weniger wurde in No. III. gefunden; es hat sich also während der Verwitterung ein grosser Theil solcher Humussäure in die löslichere Quellsäure umgewandelt. Die Differenz der oben verzeichneten Zahlen für das Kaliextract wird aber noch dadurch erheblicher, dass in No. II. und III. mit der Humussäure mehr oder minder grosse Mengen von Schwefel gelöst worden sind. Darf ich Bestimmungen des Schwefels in anderweit aus jenen drei Moorproben erhaltenen Kaliextracten den obigen Zahlen zu Grunde legen, so würde nach Abzug des Schwefels (der hier durch Be-



handlung des trocknen Kaliextracts mit Salpeter u. s. w. bestimmt wurde) in No. II. nur 7,934 p. C. und in No. III. nur 3,913 p. C. Humussäure enthalten gewesen sein. Es ist aber ausserdem noch in Erwägung zu ziehen, dass No. I. zufällig weit reicher an Sand und unaufgeschlossenen Fossilien gefunden wurde, wodurch natürlich in 100 Th. für No. I. der Gehalt an Humussäure noch geringer erscheint, als er in den an Sand u. dgl. viel ärmern No. II. und III. wirklich ist.

Was nun die salzsauren Extracte betrifft, so finden wir bei der Vergleichung der Zahlen obiger Zusammensetzung (S. 467) verhältnissmässig nicht unbedeutende Unterschiede; No. I. hat indessen weniger Stoffe an Salzsäure abgegeben als No. II., dagegen wieder weit mehr als No. III. (No. I. = 15,614, No. II. = 24,368 und No. III. = 3,549 p. C.). Der Grund dieser für den ersten Blick auffallenden Differenz dürfte wohl in folgenden Verhältnissen begründet sein: in No. I. sind bei weitem weniger durch Salzsäure zersetzbare Fossilien und Schwefeleisen enthalten, als in No. II.; ersteres enthält das durch Salzsäure nicht zersetzbare Schwefeleisen grossentheils unverändert; daher wurde auch hier nur eine höchst geringe Schwefelwasserstoffentwicklung wahrgenommen; neben organischer Materie und etwas Eisenoxyd enthielt dieses salzsaure Extract hauptsächlich Kalk, Talk- und Alaunerde, aber keine Schwefelsäure. In No. II. ist durch den Verwitterungsprocess schon ein grosser Theil des Doppelschwefeleisens zerlegt worden; wir sahen daher mehr Schwefelwasserstoff auf Salzsäurezusatz entwickelt werden, dabei aber eine weit bedeutendere Menge von Eisenoxyd in Lösung übergehen, als sich nach der Schwefelwasserstoffentwicklung erwarten liess; auch fanden wir durch Kaliumeisencyanid verhältnissmässig wenig Eisenchlorür in Lösung; es musste also in dem in Wasser unlöslichen Theile neben Schwefeleisen eine erhebliche Menge Eisenoxyd enthalten gewesen sein, was sich auch aus dem Schwefelsäuregehalte dieser salzsauren Lösung schliessen liess (während, wie schon erwähnt, in dem salzsauren Auszuge weder von I. noch von III. eine Spur Schwefelsäure nachgewiesen wurde). Die

Menge des salzsauren Auszugs No. III. ist deswegen so gering, weil hier fast alles Schwefeleisen zersetzt und so viel freie Schwefelsäure gebildet worden ist, dass dadurch das meiste Einfachschwefeleisen zerlegt und alles Eisenoxydhydrat gelöst worden ist, so wie auch die von den zersetzten Mineralien herrührende Alaunerde. Wir glauben daher gerade in diesem Befunde eine Bestätigung der in dem Obigen bereits entwickelten Theorie der Verwitterung dieser Moorerde zu finden.

Die genauere Analyse für diese drei Salzsäureextracte ergab Folgendes: für No. I. = 15,614 p. C., für No. II. = 24,368 p. C. und für No. III. = 3,549 p. C.

	I.	II.	III.
Schwefelsäure	—	2,934	—
Eisenoxydul	3,405	4,006	—
Eisenoxyd	1,010	11,345	2,041
Alaunerde	3,514	2,400	0,184
Kalk	3,183	0,214	—
Talkerde	1,444	0,137	—
Kali u. Natron	Spuren	Spuren	Spuren
Kieselsäure	0,162	0,173	0,097
Phosphorsäure	0,778	0,804	0,602
Organ. Materie	0,814	2,046	0,613
	14,310	23,659	3,537

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass die Summen der durch die Analyse gefundenen löslichen Bestandtheile des Salzsäureextracts bei No. I. und II. mit den oben für die Gesamtmenge dieses Extracts gefundenen Zahlen (berechnet aus dem Gewichtsverluste, welchen die Objecte nach der Extraction mit Salzsäure erlitten hatten) deshalb so wenig übereinstimmt, weil das Eisen in der Lösung als Oxydul berechnet ist, während es im Moor als Sulphuret enthalten war.

Wollen wir auch in Bezug auf diese analytischen Ergebnisse eine Zusammenstellung der Verbindungen wagen, so würde sich etwa Folgendes berechnen lassen:

	I.	II.	III.
Einfachschwefeleisen	4,024	4,734	—
Basisch-schwefels. Eisen- oxyd $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$	—	11,736	—
Phosphorsaur. Eisenoxyd ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{PO}_3$ )	1,342	1,405	1,052
Eisenoxyd	0,446	—	1,591
Alaunerde	3,514	2,400	0,184
Kalk	3,183	0,214	
Talkerde	1,444	0,137	Spuren
Kali und Natron	Spuren		
Kieselsäure	0,162	0,173	0,097
Organische Materie	0,814	2,046	0,613

Die Rückstände der verschiedenen Moorerden, welche von den angewendeten Menstruis ungelöst gelassen werden, bestehen theils aus noch nicht in Humus verwandelten Pflanzenresten, theils aus Sand und unaufgeschlossenen Mineralien. Jedenfalls zufällig ist es, dass die drei Arten oben (S. 467) untersuchter Moorproben fast gleiche Mengen unzersetzter Pflanzenreste (No. I. = 44,180 p. C., No. II. = 42,954 p. C. und No. III. = 40,422 p. C.) enthalten. Neben den übrigen Differenzen der Moorerden verschiedenen Verwitterungsgrades können diese geringen Unterschiede kaum dazu berechtigen, die geringe Abnahme in II. und III. der Verwitterung zuzurechnen. Es dürfte also fast scheinen, als ob die Verwitterung, d. h. die allmähliche Oxydation an der Atmosphäre, auf die noch unzersetzten Pflanzenreste keinen Einfluss ausübt, so gross auch die Einwirkung derselben auf die bereits in Humus verwandelten Substanzen gefunden wurde. Die Humusbildung ist ja auch bekanntlich ein Fäulnisprozess, der nur unter Wasser und bei kärglichem Luftzutritt von Statten geht.

Wie intensiv dagegen der Verwitterungsprozess auf die unaufgeschlossenen Mineralien einwirkt, sehen wir wiederum recht deutlich aus dem Vergleiche der in den erwähnten Lösungsmitteln unlöslichen Mineralstoffe (No. I. enthält = 29,981 p. C., No. II. = 13,729 p. C. und No. III. = 5,280 p. C.).

Ehe ich diesen Gegenstand verlasse, kann ich nicht umhin, noch einmal davor zu warnen, aus Einzelanalysen solcher Objecte, wie die Moorerden sind, sogleich Schlüsse

ziehen zu wollen. Deshalb seien noch folgende Beispiele aus den schon erwähnten Untersuchungen angeführt; diese betreffen 3 Proben derselben vollständig verwitterten Moorerde No. III., welche zunächst mit Wasser, dann mit Salzsäure ausgelaugt und deren Rückstände endlich verbrannt wurden.

	a.	b.	c.
In Wasser lösliche Stoffe	26,520	18,504	45,841
In Salzsäure lösliche Stoffe	24,911	22,474	5,280
Unlösliche organische Stoffe	46,560	56,809	46,908
Unlös. anorganische Stoffe	2,009	2,213	1,971

Ogleich hier die Mengen der in Wasser löslichen Stoffe so ausserordentlich differiren, so wie zum Theil auch die in Salzsäure löslichen, so bleibt doch fast genau dieselbe Menge an unaufgeschlossenen Fossilien bei allen 3 Proben von No. III. zurück.

Nach den hier eingeschlagenen analytischen Wegen blieben die Bestimmungen des in den Moorproben enthaltenen freien Schwefels immerhin unsicher; denn sie wurden theils durch Oxydation des Alkoholextracts, theils des Kaliextracts mittelst Salpeter und kohlen-saurem Natron ermittelt; auch die Extraction mit Schwefelkohlenstoff gab aus schon oben erwähnten Gründen kein genaues Resultat. Daher wurde von jeder Art Moorerde eine Probe mit salzsäurehaltigem Wasser und dann so lange mit Wasser behandelt, als dieses noch etwas aufnahm; eine andere Probe (beide Proben waren vorher sorgfältig zusammengerieben worden, so dass man in ihnen eine gleiche Constitution voraussetzen durfte) ward mit kohlen-saurem Natron und Salpeter verbrannt und die gebildete Schwefelsäure bestimmt; zog man nun die in der ersten Probe erhaltene Schwefelsäure von der in der letzten gewonnen ab, so war der Rest die Schwefelsäure, welche dem freien, oder mit Eisen zu Doppelschwefeleisen, oder Achtsiebentelschwefeleisen (Magnetkies  $Fe_7S_8$ ) verbundenen Schwefel äquivalent ist.

	I.	II.	III.
Nicht oxydirtor Schwefel	10,914 p. C.	7,112 p. C.	3,974 p. C.

Aus obigen Untersuchungen geht aber hervor, dass die 10,914 p. C. Schwefel von No. I. fast vollständig an

Eisen gebunden sind und zwar theils als Doppeltschwefel-eisen, theils wahrscheinlich als Magnetkies; in No. II., wo schon ein erheblicher Theil des Schwefeleisens oxydirt ist, repräsentiren jene 7,112 p. C. theils den freien, mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff extrahirbaren Schwefel, theils den noch an Eisen gebundenen. In No. III. haben wir neben Sulphaten fast nur freien Schwefel gefunden; wurde nämlich der mit Wasser vollständig ausgelaugte Rückstand noch mit Schwefelkohlenstoff und endlich mit Alkohol ausgekocht, so fanden sich nach Verbrennung des betreffenden Rückstandes durch Salpeter und Soda nur Spuren gebildeter Schwefelsäure.

Ausser den bisher besprochenen Bestandtheilen der Moorerde finden sich in derselben auch noch flüchtige organische Säuren, welche beim Destilliren der Moorerde mit Wasser neben der oben erwähnten krystallinischen, kampherähnlichen Substanz übergehen. Auch auf die Entstehung dieser Stoffe ist der Verwitterungsprocess von wesentlichem Einflusse; in No. I., d. h. also der frisch ausgegrabenen Moorerde, konnten nicht einmal Spuren nachgewiesen werden; in No. II. waren ihre Mengen so gering, dass wenigstens das vorliegende Material nur zu einer qualitativen Bestimmung ausreichte; No. III. enthielt dagegen so viel, dass selbst quantitative Bestimmungen ausführbar waren.

Um die fraglichen Säuren zu gewinnen, wurde entweder die Moorerde mit Wasser angerührt, letzteres abdestillirt, und diese Operation so oft wiederholt, als das Uebergehende noch Lakmus röthete, oder die fein pulverisirte Moorerde wurde mit verdünnter Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, die filtrirte Lösung stark concentrirt, das schwefelsaure Kali zum grossen Theil durch Krystallisation ausgeschieden, die Mutterlauge im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und dem alkalischen Extracte in einer Retorte allmählich Schwefelsäure zugesetzt und erwärmt. Die wässrigen Destillate wurden entweder mit Bleioxyd (durch kohlen-saures Bleioxyd) oder mit Baryt gesättigt. War kohlen-saures Bleioxyd angewendet worden, so wurden die

löslichen, von überschüssigem kohleensauren Bleioxyd abfiltrirten Salze zunächst zur Trockniss verdunstet und mit Alkohol behandelt, wodurch ein grosser Theil der Bleisalze aufgelöst wurde; der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in Wasser gelöst und wiederholt umkrystallisirt. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und erwärmt entwickelte die Substanz den deutlichsten Geruch nach Ameisensäure; ihre wässrige Lösung schied beim Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber aus; eben so wurde von der freien Säure Quecksilberoxyd beim Erwärmen reducirt. Das lufttrockne Salz verlor im Luftbade bei 100° nur 0,613 p. C. Wasser, was also wohl nur als hygroskopisches Wasser zu betrachten sein dürfte.

0,2042 Grm. des trocknen Salzes lieferten mit verdünnter Schwefelsäure und Spiritus behandelt = 0,2077 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, welche = 0,1528 Grm. Bleioxyd entsprechen. Es kann sonach kein Zweifel sein, dass die vorliegende Säure wirklich *Ameisensäure* war; denn:

		In 100 Th. berechnet.	
Bleioxyd	= 0,1528 Grm.	74,829	75,118
Ameisensäure	= 0,0514 „	25,171	24,882

Der in Alkohol lösliche Theil der Bleisalze schied sich bei allmählicher Verdunstung in kleinen weissen, prismatischen, zum Theil sternförmig gruppirten Nadeln aus; die mehr isolirten Nadeln oder dünnen Blättchen lösten sich leicht in Wasser, wogegen der sternförmig gruppirte Theil in Wasser sehr schwer löslich war. Der in Wasser leicht lösliche Theil wurde mehrmals umkrystallisirt; die Krystalle entwickelten dann mit Schwefelsäure einen deutlichen Essigsäuregeruch; ihre Lösung wurde durch neutrales Eisenchlorid intensiv roth gefärbt; ward die Lösung des Bleisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so schwebten allmählich fettglänzende Schüppchen zu Boden: zwei die *Essigsäure* wohl charakterisirende Reactionen. Auch hier bestätigte die quantitative Analyse die Gegenwart der Essigsäure. 0,157 Grm. des bei 110° getrockneten Bleisalzes lieferten mit Schwefelsäure und Spiritus behandelt =

0,1498 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend =  
0,1103 Grm. Bleioxyd.

Bleioxyd	=	0,1103	70,255	68,654
Essigsäure	=	0,0467	29,745	31,346

Das Plus von Bleioxyd, welches hier gefunden wurde, rührt wohl weniger von beigemengtem basisch-essigsäuren Bleioxyd her, als von einer Beimengung des erwähnten schwer löslichen krystallinischen Bleisalzes.

Das in Alkohol lösliche, aber selbst in heissem Wasser schwer lösliche Bleisalz, welches in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, konnte leider bis jetzt nicht näher untersucht werden, da ihm namentlich immer etwas der oben erwähnten kampher- oder paraffinähnlichen Substanz anhaftet; deshalb liess sich auch die Sättigungscapacität dieser Säure nicht mit Bestimmtheit ermitteln. Wurde z. B. die Säure an Baryt gebunden, so zeigte sich die Zusammensetzung des in Nadeln krystallisirten Barytsalzes bei 110° getrocknet wie folgt:

Baryt	0,563	49,560
Säure	0,573	50,440
	1,136	100,00

Sättigungscapacität = 10,27,

bei einer aus einer andern Destillation dargestellten Probe aber:

Baryt	0,176	56,490
Säure	0,136	43,510
	0,312	100,000

Sättigungscapacität = 13,556.

Nach dem Wiederauflösen und beim Verdunsten dieser Barytsalze schieden sich stets blassgelbe Häutchen auf der Oberfläche ab. Mit mehr Material hoffe ich später noch die Natur dieser Säure näher zu erforschen. Dies gilt auch von der Existenz der *Bernsteinsäure* in der Moorerde, von der ich bis jetzt nur mikroskopische Krystalle zu erhalten vermochte. Die mikroskopischen Formen der betreffenden Krystalle, so wie ihr chemisches Verhalten, so weit dasselbe studirt werden konnte, stimmten mit den bekannten Eigenschaften der Bernsteinsäure überein. Jene Krystalle wurden theils aus den unlöslichen Bleisalzen, theils aus dem Niederschlage, welchen das ursprüngliche

wässrige Destillat nach Zusatz von Eisenchlorid und Neutralisation mit Ammoniak gab, nach bekannten Methoden erhalten.

Um einen etwaigen Gehalt an unverändertem Fett in der Moorerde nachzuweisen, ward solche vollständig getrocknet und mit Aether wiederholt ausgewaschen; nachdem der Aether der Lösung verdunstet und der schmierige Rückstand im Luftbade zur Entfernung der flüchtigen Substanzen auf  $108^{\circ}$  C. erhitzt worden war, ward er mit Aetzkali gekocht, die Lösung filtrirt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Die alkoholische Seifenlösung hinterliess einen Rückstand, der grösstentheils aus langen, prismatischen Krystallen bestand und einer gelbbraunen, die Krystalle umhüllenden, schmierigen Masse. Diese Seifen wurden nun in Wasser gelöst und mittelst Weinsäure zersetzt; hierbei schieden sich die Fettsäuren auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus; ein besonderer Geruch entwickelte sich aber dabei nicht. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden von Aether aufgenommen und dieser der Selbstverdunstung überlassen. Aus dieser Lösung setzten sich theils ölige Tropfen ab, theils platte, schwertförmige, kolben- und fassförmige Krystalle, wie sie die *Stearinsäure* zu bilden pflegt. Von Margarinsäurekrystallen war dagegen keine Spur aufzufinden; dass die ölig-schmierige Masse wenigstens zum Theil aus gewöhnlicher *Oelsäure* bestand, wurde dadurch nachgewiesen, dass eine der trocknen Destillation unterworfenen Probe nach dem Aufkochen des Destillats mit Wasser bei einigem Concentriren und nachmaligem Erkalten einzelne perlmutterglänzende Schüppchen ausschied, welche sich unter dem Mikroskop als die für die Fettsäure (Brenzölsäure) so charakteristischen, durchsichtigen Blättergruppen darstellten.

Um nun noch eine ungefähre Uebersicht über die Menge der in der vollständig verwitterten Moorerde enthaltenen flüchtigen Säuren zu gewinnen, führe ich folgende 2 Bestimmungen an: 30,202 Grm. lufttrockner Moorerde No. III., welche nach besonderer Bestimmung = 25,240 Grm. trockner nicht flüchtiger Substanz enthielt, wurden mit Wasser angerührt und so oft Wasser über denselben ab-



destillirt, als die übergehende Flüssigkeit noch Lakmus röthete; das opalisirende, zum Theil mit einer Haut jener kampherähnlichen Substanz bedeckte Destillat ward filtrirt, die opalisirende Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet zur Entfernung des überschüssigen Baryts; mit dem Baryt fiel nur ein geringer Theil organischer Substanz nieder; die hiervon und von dem kohlen-sauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit ward zur Trockenheit im Wasserbade verdunstet und im Luftbade bei  $110^{\circ}$  getrocknet. Die rückständigen löslichen Barytsalze wogen = 0,935 Grm., worin 0,585 Grm. Baryt und demnach 0,350 Grm. wasserfreier, oder (berechnet man aus dem Baryt das den Säuren zugehörige Wasseratom) 0,419 Grm. Säurehydrate gefunden wurden. Demnach würden 100 Theile wohlausgetrockneter, vollkommen verwitterter Moorerde No. III. = 1,660 Th. flüchtiger Säuren (mit dem ihnen zugehörigen basischen Wasser) enthalten.

Derselbe Versuch wurde mit 13,451 Grm. als völlig trocken berechneter Moorerde No. III. wiederholt und dabei 0,561 Grm. Barytsalze gewonnen, in denen sich 0,348 Grm. Baryt und demnach 0,213 Grm. wasserfreie flüchtige Säuren befanden. Die Uebereinstimmung der Zusammensetzung der beiden Proben gesammelter Barytsalze ist auffallend, denn:

Baryt	0,585 Grm. = 62,567	0,348 Grm. = 62,0
Wasserfreie Säure	0,350 „ = 37,433	0,213 „ = 38,0
	0,935 Grm. = 100,000	0,561 Grm. = 100,0

In der zweiten Probe würden demnach 0,254 Grm. Säurehydrate, oder in 100 Th. trockner Substanz = 1,889 Th. enthalten gewesen sein.

Um nun noch die Ameisensäure einigermaßen quantitativ zu bestimmen, wurden 48,564 Grm. lufttrockner (trocken berechnet = 40,601 Grm.) Moorerde No. III. so lange mit Wasser ausgelaugt, als die ablaufende Flüssigkeit noch sauer reagirte. Die Lösung ward mit kohlen-saurem Kali versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, der Niederschlag ausgesüsst und die gesammelten

Flüssigkeiten verdunstet; der Rückstand mit Alkohol extrahirt; das alkoholische, salinische Extract in eine Retorte mit Wasser gebracht, Phosphorsäure zugesetzt und destillirt. Das Destillat ward mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, die löslichen Bleisalze abfiltrirt, zur Trockenheit verdunstet und mit Alkohol extrahirt; in Alkohol ungelöst blieben 0,562 Grm. Bleisalz, welches nach besonderer Analyse 0,422 Grm. Bleioxyd und 0,140 Grm. wasserfreie Ameisensäure enthielt; demnach waren in der angewendeten Moorerde = 0,174 Ameisensäurehydrat, oder in 100 Th. völlig trockner Erde = 0,428 Th. *wasserhaltige Ameisensäure* enthalten.

Wenn dem Arzte vielleicht durch die hier nachgewiesene Gegenwart von Ameisensäure in den zu Marienbad gebräuchlichen Moorbädern ein neues Interesse für diese Heilmittel erregt wird, so wird es dem Chemiker durchaus nicht auffallend erscheinen, dass durch den Verwitterungsprocess sich in der Moorerde Ameisensäure erzeugt. Wissen wir doch, wie leicht sich aus den Kohlenhydraten (Stärkemehl, Cellulose u. s. w.) durch Einwirkung von Schwefelsäure, namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart Sauerstoff leicht abgebender Körper, wie Manganhyperoxyd, Eisenoxyd u. s. w., Ameisensäure hervorbildet. Da wir in den Pflanzenüberresten des Moorlagers auch Residuen von Coniferen erkannt haben (s. oben S. 460), so möchte man sich wohl auch an die Beobachtung von Redtenbacher erinnern, dass in verwesenden Fichtennadeln sich Ameisensäure erzeugt, und dass man z. B. in Wachholderbeeren erhebliche Mengen dieser Säure nachgewiesen hat. Wir haben also der Quellen der Ameisensäure im Moore so viele, dass es keiner weitem Discussion über deren Ursprung bedarf. Nur möchte so viel feststehen, dass, da frisch ausgestochener Moor kaum Spuren davon wahrnehmen lässt, wohl der grösste Theil der Ameisensäure erst durch den Verwitterungsprocess selbst erzeugt wird.

Ich unterlasse es nun absichtlich, hier eine allgemeine Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse beizufügen, weil ich dieselbe theils für durchaus unzuverlässig, theils für völlig überflüssig halte. Dass eine solche unzuverlässig

sein würde, geht deutlich genug aus den von mir mit einer und derselben Art von Moorerde angestellten Versuchsreihen hervor; muss denn nicht jede solche Zusammenstellung rein willkürlich erscheinen, wenn wir, wie oben erwähnt, ein Mal in Moorerde III. 18,5 p. C., ein anderes Mal 61,9 p. C. löslicher Bestandtheile auszuziehen vermögen? Wollte man trotzdem eine solche Zusammenstellung versuchen, so fielen die Berechnungen um so unsicherer aus, je weniger oft dasselbe Object analysirt, oder dieselbe Materie bestimmt wurde, oder man könnte nach besonderer Liebhaberei bald den einen, bald den andern Stoff in grösserer Menge auftreten lassen. Ueberflüssig ist aber eine solche Zusammenstellung, da es für den therapeutischen Werth der Moorbäder (wie wir weiter unten genauer nachweisen werden) durchaus bedeutungslos ist, ob in dem Moore 10 oder 20 oder 30 p. C. Eisenverbindungen enthalten sind. Aus der Kenntniss der Schwankungen in den einzelnen Bestandtheilen, wie sie oben angegeben sind, lässt sich ein viel richtigeres Bild von der Constitution der Moorerde erzeugen, als durch ein auf 1000 Th. mit 4 Decimalen berechnetes Schema.

Da wir die Resultate des Verwitterungsprocesses bereits bei den einzelnen Bestandtheilen der verschiedenen analysirten Moorerden besprochen haben, so bedarf es noch kaum einer allgemeineren Betrachtung der Folgen dieses Processes. Der wesentlichste und generellste Erfolg der Verwitterung war der, dass aus unlöslichen mineralischen wie organischen Substanzen lösliche Stoffe, und dass unter den organischen auch gewisse flüchtige Säuren erzeugt werden. Ihren therapeutischen Werth erhalten die Moorbäder zweifelsohne erst durch den Verwitterungsprocess; denn wenn auch wohl nicht in Abrede zu stellen ist, dass sie einen Theil ihrer Wirkung dem mechanischen Hautreize verdanken, den die Wurzelstücken und andere unlösliche Moleküle derselben ausüben: so würden sie doch nicht so ganz von Sandbädern (wie sie z. B. auf Ischia gebräuchlich sind) oder Bädern in gemeinem Moor verschiedene Wirkungen äussern, wären nicht gleichzeitig ihre chemischen Bestandtheile heilkräftig.

Man hat hier und da den Gedanken gehegt, die Phosphorsäure, welche sich im Moor an Eisenoxyd gebunden, oft in starken Anflügen als Vivianit vorfindet, besitze trotz der Unlöslichkeit ihrer Verbindung eine erhebliche Wirksamkeit, da sie bekanntlich in der thierischen Stoffmetamorphose sonst eine so wichtige Rolle spielt. Allein die Idee, das unlösliche Eisenphosphat die menschliche Haut durchdringen und dann im Blute eine oder die andere Verrichtung ausüben zu lassen, bedarf wohl kaum erst einer Widerlegung; denn sie gehört demselben Aberglauben an, der noch vor wenigen Decennien wähnte, in Sümpfen könne sich aus Kohlenstoff und Wasserstoff Eisen oder Schwefelkies bilden, oder im thierischen Organismus könne sich Kupfer in Zink verwandeln u. dergl.

Dürfen wir nun vorläufig die Heilkraft eines Moorbades *im Allgemeinen* als proportional seinem Gehalte an löslichen Bestandtheilen annehmen, so würde sich zunächst im besondern Bezug auf den Marienbader Mineralmoor ergeben, dass, da im vollständig verwitterten Moor mehr als zehn Mal so viel lösliche Stoffe enthalten sind, als in dem gewöhnlich von der Halde zu Bädern entlehnten, dessen Wirkungskraft noch um das Zehnfache mittelst eines durchgreifenden Verwitterungsprocesses verstärkt werden könne. Oder: man würde, da schon jetzt die Moorbäder so unzweifelhaft heilkräftig sind, nur den zehnten Theil der Menge von vollständig verwitterter Moorerde zu einem Bade zu verwenden haben, den man jetzt zu verbrauchen pflegt. Abgesehen von mancherlei technischen Vortheilen, welche die möglichst vollständigste Verwitterung des Mineralmoors für die Anstellung der Bäder mit sich führen würde, dürfte die Anwendung vollständig verwitterten Moors noch den grossen Vortheil haben, dass es, indem man die zu einem Bade gebrauchte Menge solcher Moorerde beliebig verändern kann, ganz in die Hand des Arztes gegeben ist, die Dosis des wirksamen Mittels zu vermindern oder zu erhöhen; ja für manche höchst sensible Personen, denen die Moorbäder in ihrer jetzigen Form zu viel Aufregung verursachen, obgleich sie sonst ihnen sehr wohlthätig sein würden, können dann noch Moorbäder von

kleinern Dosen völlig verwitterten Moores mit Nutzen gebraucht werden. Auch würde man dann, wenn man die Gabe ganz in der Gewalt hat, sich z. B. nicht mehr so darüber zu erhitzen Ursache haben, ob jener Moor etwas mehr Eisenverbindungen enthält, als der andere; ein Streitpunkt, der uns überhaupt ziemlich überflüssig dünkt; denn man kann doch unmöglich auf die Stahl- und Eisenmoorbäder die Bauernregel anwenden wollen: viel hilft viel.

Man liebt es heutzutage, sich in der Pharmakologie wie in den dieser näher verwandten Disciplinen auf den sogenannten physiologischen Standpunkt zu stellen; allein es schleicht sich hier oft genug eine Afterphysiologie ein, die im völligen Missverständniss gewisser physikalischer, chemischer und physiologischer Sätze oft gerade das Gegentheil von dem lehrt, was die Physiologie erwiesen hat. So beruhigt man sich nicht blos dabei, die ärztliche Erfahrung geltend zu machen, dass eisenhaltige Bäder in den und den krankhaften Zuständen mit dem grössten Nutzen angewendet werden, sondern man erkühnt sich auch zu behaupten, „physiologische Versuche lehrten, dass lösliche Eisensalze durch die Haut aufgesogen würden.“ Die physiologischen Versuche lehren aber das directe Gegentheil. Wir bestreiten den Nutzen eisenhaltiger Bäder keineswegs, ja wir glauben sogar an *diese* ärztliche Erfahrung: allein von einer Aufsaugung des Eisens durch die unverletzte Epidermis weiss die heutige Physiologie noch nichts. Wir verweisen hier nur auf die beste Abhandlung über diesen Gegenstand, auf den Artikel „Haut“ von Krause in Rud. Wagner's Handwörterbuch der Physiologie (Bd. II.). Krause, einer der gewissenhaftesten und sorgfältigsten physiologischen Forscher, ist, nachdem er kritisch die bis dahin über die Resorption durch die Haut angestellten Versuche beleuchtet hatte, in Folge einer Menge scharfsinnig ausgeführter Experimente zu dem Schlusse gekommen, dass aus allen den von ihm mitgetheilten „Thatsachen unzweifelhaft hervorgeht, dass die Hornschicht der Epidermis Flüssigkeiten (und Lösungen) *im tropfbaren Zustande* weder durch sichtbare Poren, noch durch Imbibition, noch durch Diffusion (Endosmose und

Exosmose) hindurchgehen lässt — mit Ausnahme der wenigen Flüssigkeiten, welche eine chemisch auflösende Wirkung auf die Zellen oder wenigstens auf den Zusammenhang derselben ausüben“ (a. a. O. S. 156).

Am allerallgemeinsten wurde und wird noch angenommen, dass *Chlornatrium*, *Brom-* und *Jodnatrium* durch die Haut aufgesogen werden, da man sich ohne eine solche Aufsaugung die bekannte und erwiesene Wirkung der Sool- und Seebäder nicht zu erklären vermochte: allein da hat erst jüngst Beneke in einer sehr schönen Arbeit „über die Wirkung des Nordseebades“ (Göttingen 1855) — hauptsächlich S. 64 — durch die exactesten Versuche nachgewiesen, dass im Seebade „keine irgend erhebliche Menge Chlornatrium aufgesogen wird“, ja wahrscheinlich gar nichts aufgenommen wird; L. Lehmann (Archiv des Vereins f. gemeinschaftl. Arb. z. Förderung der wissenschaftl. Heilk. Bd. II. Hft. 1, S. 21 ff.) hat sogar mit ziemlicher Bestimmtheit erwiesen, dass im Bade selbst wenig Wasser aufgesogen wird. Auf die Aufsaugung flüchtiger Stoffe durch die Haut werden wir weiter unten zurückkommen; da solche Stoffe die Haut wirklich durchdringen und in die Säftemasse übergehen, so lag der Gedanke nahe, die Resorptionsfähigkeit des Jods durch die Haut mit der des Jodkaliums zu vergleichen. Ich habe daher theils an mir selbst solche Versuche angestellt, theils von meinen Schülern ausführen lassen: nachdem durch vorgängige Fussbäder (immer bis an die Knie reichend) die Haut möglichst erweicht und zu den Versuchen besonders vorbereitet worden war, wurden Fussbäder genommen von 6 Kilogramm. Wasser, in welchem verschiedene Mengen Jod gelöst waren. Ich habe früher gefunden (s. mein Lehrb. d. physiol. Chem. Bd. II, S. 19, 2. Aufl.), dass Jod viel früher im Speichel nachweisbar ist, als im Urin, deshalb prüfte ich während des Gebrauchs eines Jodfussbades zu wiederholten Malen den Speichel des Badenden; es ergab sich durchschnittlich, dass, wenn in jenen 6 Kilogramm. Wasser 1,5 Grm. Jod gelöst waren, in Zeit von 30 bis 40 Minuten Jod im Speichel nachweisbar war. Wurde dagegen eine solche Menge Jodkalium, welche 1,5 Grm. Jod enthielt,

d. h. also 1,885 Grm. zu dem Bade verwendet, so war weder im Speichel noch im Harn nach kürzerer oder längerer Zeit eine Spur Jod nachzuweisen. Später wurden 2, 3 und 4 Grm. Jodkalium zu den Bädern verwendet, der ganze in den nächstfolgenden 24 Stunden gelassene Harn gesammelt; allein auch aus dem mit Salpetersäure oder Chlor behandelten Harnrückstande konnte weder durch Extraction mit Chloroform u. s. w., noch durch Stärkemehl oder Palladiumchlorür u. dgl. Jod erhalten werden. Zu ähnlichen negativen Resultaten gelangten wir mit Bädern, die grössere oder geringere Mengen gelbes Blutlaugensalz enthielten, welches innerlich selbst in kleinen Gaben genommen, so leicht nachweisbar im Harne ist.

Fragen wir nun aber speciell nach der Resorption der *Eisensalze* durch die Haut, so existiren in der Physiologie bereits exacte Versuche, dass eine solche Resorbirbarkeit *nicht* existirt. Krause (a. o. a. O.) hat Eisenchloridlösungen nie durch Hautstücke hindurchdringen sehen, an welchen die Epidermis noch unverletzt war; zu demselben negativen Resultate ist in neuester Zeit Quevenne gekommen, welcher Lösungen von milchsaurem Eisenoxyd, die noch mit Essigsäure angesäuert waren, durch menschliche Haut von reinem Wasser oder verdünnten Lösungen kohlen. Natrons trennte (*Arch. de physiol.* Bouchardat. Paris 1854. Oct. p. 126—130). Ja das Eisen geht, selbst wenn es unter die Haut gebracht wird, so äusserst langsam und in geringer Menge in die Säftemasse über, dass einer der bedeutendsten französischen Physiologen, Claude Bernard, in Folge seiner Versuche selbst an der Resorbirbarkeit löslicher Eisenverbindungen durch den Darmkanal zweifelt (*Cours verbal de physiologie*, p. 17). Bernard injicirte einem Kaninchen eine gesättigte Lösung von 8 Grm. milchsaurem Eisenoxyd in das Unterhautbindegewebe des Halses und gleich darauf 8 Grm. einer 3 p. C. haltenden Lösung von Kaliumeisencyanür in das Unterhautbindegewebe des rechten Schenkels; nach  $\frac{3}{4}$  so wie nach 10 Std. konnte nirgends eine Spur von Berlinerblau bemerkt werden, ausser an den Punkten des Halsbindegewebes, in welches die Eisenlösung unmittelbar eingedrungen war. Dieser

Versuch beweist wenigstens, dass die löslichsten Eisensalze selbst durch die für andere Substanzen sehr leicht permeablen Häute äusserst schwierig und langsam hindurchdringen. Man darf daher gewiss am allerwenigsten von der Epidermis erwarten, dass sie Eisensalze durch sich hindurchgehen lasse.

Da sich mit eisenhaltigen Bädern nicht so genaue und schlagende Versuche anstellen lassen, als mit Jod und Jodkalium, Kaliumeisencyanür u. s. w., insofern das Eisen zu lange im Organismus verweilt, weder in den Speichel noch in den Harn übergeht, in den festen Excrementen aber (mit denen es aus dem thierischen Organismus entfernt zu werden pflegt) wegen des steten von den Nahrungsmitteln herrührenden Eisengehalts nicht genau zu bestimmen ist, so wendete ich in Fussbädern zwei Salze anderer Metalle an, die zwar auch chemisch schwer nachweisbar gewesen sein würden, die aber, würden sie in kleinster Menge aus dem Bade aufgesogen worden sein, sehr bald bestimmte physiologische Erscheinungen hervorgerufen hätten. Man weiss, dass sowohl Brechweinstein als Kupfervitriol, in kleinen Gaben ins Blut gebracht, alsbald Erbrechen hervorrufen. Da ich mich vorher durch endosmotische Versuche überzeugt hatte, dass menschliche Haut, deren Epidermis unverletzt, kein Atom Brechweinstein oder Kupfervitriol hindurchdringen lässt, so gebrauchte ich selbst Fussbäder mit 3, 4 oder 6 Grm. Kupfervitriol und in gleichen Dosen Brechweinstein, hatte aber selbst nach zweistündigem Gebrauche der Fussbäder nicht die geringste Nausea, geschweige denn Erbrechen.

Diese physiologischen Versuche stehen also völlig im Einklang mit den Resultaten, zu denen die tüchtigsten neuern Forscher über diesen Gegenstand, Krause und Kürschner (R. Wagner's Handwörterb. d. Physiol. Bd. I S. 73 ff.) gelangt sind, d. h. nicht flüchtige lösliche, salinische Substanzen werden aus wässrigen Lösungen (in Bädern) nicht durch die Haut (bei unverletzter Epidermis) aufgenommen.

Dieses Endergebniss unserer Erfahrungen schliesst aber die Möglichkeit nicht aus, dass durch Druck, d. h.



durch starkes Einreiben eine kleinere Menge Salzsolution oder andere nicht flüchtige Substanzen in die Schweiss- und Talgdrüsen hineingetrieben werden können, und dass dort das lockere Epithelium eine partielle Resorption zulasse. Hierfür scheinen allerdings einige therapeutische Erfahrungen zu sprechen, eben so wie folgender von mir drei Mal mit gleichem Erfolge wiederholte Versuch. In die Haut am Halse wurde eine Salbe von 2 Grm. Jodkalium mit 16 Grm. Schweineschmalz und 8 Grm. grauer Quecksilbersalbe eingerieben; jedes Mal trat bei mir nach 5 bis 6 Stunden reichlichere Speichelabsonderung ein und ich vermochte zwar nicht unmittelbar durch Stärkemehl und Salpetersäure, wohl aber nach Verdunsten des Speichels, Behandeln des mit Salpetersäure versetzten Rückstandes mit Chloroform u. s. w. jedes Mal Jod nachzuweisen. Ein Experimentum crucis für die Ansicht, dass Salze durch Druck, d. h. durch Einreiben zur Resorption durch die Haut gebracht werden können, ist dieses freilich noch nicht; denn obgleich ich mein Jodkalium vor der Verarbeitung zu Salbe als frei von freiem Jod gefunden hatte, so kann und muss beinahe ein Theil des Jodkaliums durch die freie Säure des Schweisses oder die Fettsäure der nicht ganz frischen Quecksilbersalbe zersetzt und freies Jod gebildet worden sein, welches als flüchtige Substanz die Epidermis leicht durchdringt. Kurz die Aufnahme nicht flüchtiger Substanzen durch die Haut unter Vermittlung äussern Drucks wird immerhin sehr gering sein und muss erst noch durch anderweite Versuche constatirt werden.

Wir behaupten also keineswegs, dass das Eisen in den Bädern und in den Moorbädern insbesondere ohne allen Einfluss auf gewisse krankhafte Zustände sei, indem auch ohne Resorption gewisse Wirkungen noch denkbar sind: allein wenn Badeärzte behaupten, „*physiologische* Versuche hätten gelehrt, dass Lösungen von Eisensalzen im Bade vermöge der Aufsaugungskraft in das Innere des Körpers übergehen“, so müssen wir uns auf das bestimmteste dagegen erklären, da die heutige *Physiologie* kein einziges Beispiel eines exacten Versuches kennt, durch

welchen ein solcher Uebergang nachgewiesen wäre, und da fremde und unsere eigenen Versuche das directeste Gegentheil ergeben haben.

Was von dem Eisenvitriol der Moorbäder gilt, bezieht sich auch auf die andern *Sulphate*; wir vermögen daher auch nicht den feinen Distinctionen zu folgen, die man in Betreff der Wirkung des im Bade enthaltenen schwefelsauren Kalis und Natrons, des schwefelsauren Kalks, der schwefelsauren Alaunerde gemacht hat; ja jenes 1 pro Mille gewiss höchst unschuldiger Kieselsäure soll nach Aussage von Badeärzten „durch ihre feine Auflösung und einige Verschmelzung mit den übrigen Bestandtheilen die Wirksamkeit der ganzen Moorbadmischung erhöhen“.

So soll auch das bei + 50° noch starre, nur zu 1 p. C. im trocknen Moor, im Bade aber kaum zu 0,1 pro Mille enthaltene *Wachs* „erweichend, einhüllend und erschlaffend“ wirken, während die 10 bis 15 und 20 p. C. schwefelsaure Thonerde und Eisenoxyds durch ihre *adstringirende* Wirkung das Moorbad zu einem der trefflichsten Heilmittel machen.

Hauptsächlich sollen aber die *Humusstoffe* „durch ihre einhüllende Eigenschaft den allzuheftigen Eingriff der Salze des Moors mässigen, ohne deren Heilwirkung zu beeinträchtigen“. Man lässt also hier der Natur ein Verfahren einschlagen, welches man in ganz analoger Weise von Menschen ausgeführt missbilligen würde; denn was würde man von einem Arzte sagen, der das Elixirium acidum Halleri verordnete, und zur Milderung der Wirkung desselben Zusatz von Aetzkali verordnete, oder von dem Richter, der 30 Stück Stockhiebe zuerkannte, zur Milderung derselben aber ein Brett oder ein gepolstertes Kissen zwischen Stock und leidenden Theil anbringen liesse? Wäre in dem einen oder andern Falle eine Wirkung noch wahrnehmbar, so würde sie durch das Kalihydrat oder das Polster sicherlich „beeinträchtigt“ sein. Freilich ist jenes die gewöhnliche Logik in der Pharmakologie.

Dass die gasigen Bestandtheile der Moorerde von erheblichem Einflusse auf die Wirksamkeit der Moorbäder seien, lässt sich nicht wohl annehmen; denn was zunächst den *Schwefelwasserstoff* betrifft, so wird solcher zwar beim

Kochen des Moors mit Wasser in geringen Mengen entwickelt: allein die Menge dieses Gases in den gewöhnlichen Moorbädern ist so gering, dass man sie nicht einmal durch das schärfste Reagens, nämlich durch das Geruchsorgan, zu erkennen pflegt. Auf die Wirkung der *Kohlensäure* darf man aber wohl in Bädern, die eine Temperatur von 30 bis 40° C. haben und noch überdies, wie die Moorbäder, wegen ihres Gehalts an festen Theilen leicht zur Entwicklung der Gase Veranlassung geben, gewiss nie viel rechnen. Derjenige, welcher einigermaassen vertraut ist mit den von Saussüre, Henry, Dalton und neuerdings von Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 1—50) ausgeführten Versuchen, wird wissen, wie gering der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure für reines Wasser bei höherer Temperatur ist; schon durch Saussüre wissen wir aber, dass jener Absorptionscoëfficient noch sehr herabgedrückt wird, wenn viel Salze in Wasser gelöst sind. Ist aber die Menge der Kohlensäure im Moorbade an sich gering, so lässt sich noch viel weniger deren Wirkung im Moorbade deuten. Ueber die Wirkung der Kohlensäurebäder ist zwar schon ziemlich viel geschrieben worden: allein zu recht bestimmten Indikationen derselben scheint man noch keineswegs gekommen zu sein; an wirklich physiologischen Versuchen über die Einwirkung der Kohlensäure auf die Haut und einzelne Partien derselben fehlt es noch gänzlich; erst in einer der letzten Sitzungen der Pariser Akademie hat Boussingault (*Compt. rend. T. XL, p. 1006 ff.*) auf die Einwirkung des Kohlensäuregases auf die Haut aufmerksam gemacht, dabei aber auffallender Weise der wahrnehmbarsten Einwirkung, nämlich des ausserordentlich gesteigerten Wärmegefühls in der Scrotalhaut, nicht Erwähnung gethan.

Haben wir nun also von den Hauptbestandtheilen, und zwar den bis jetzt bekannten Constituentien der Moorbäder nachgewiesen, dass es wenigstens vorschnell sein würde, wenn man ihre Wirkung von einer Absorption durch die Haut ableitete: so müssen wir dagegen den von uns in der verwitterten Moorerde entdeckten flüchtigen Stoffen die Eigenschaft beimessen, wesentlich zur therapeutischen

Wirkung genannter Bäder beizutragen. Es ist nämlich nicht bloß durch sehr gute und bekannte ärztliche Erfahrungen, sondern auch durch physikalisch-physiologische Versuche constatirt, dass für flüchtige und in Dampfform übergehende Stoffe die Epidermis permeabel ist; wir verweisen hier nur kurz auf die vortreffliche Abhandlung Krause's über die „Haut“ (in R. Wagner's Handwörterb. Bd. II). Unter den flüchtigen Substanzen, die wir in der verwitterten Moorerde fanden, steht die *Ameisensäure* obenan, ein Stoff, der schon seit alten Zeiten in der Medicin als äusserliches Mittel gegen viele der Zufälle angewendet worden ist, gegen welche heute die Moorbäder empfohlen werden. Wie fast alle Arzneimittel, so ist auch die Ameisensäure in der Gunst der Aerzte bald mehr gestiegen, bald so gesunken, dass sie fast in Vergessenheit gekommen ist. In neuester Zeit haben sie die Aerzte fast unbewusst wieder in Gebrauch gezogen, indem sie die Fichtennadeln oder das Waldwolleextract zu Bädern verwendeten. Wir erkühnen uns deshalb noch nicht, diese Art Bäder mit den Mineralmoorbädern in eine Reihe zu stellen: allein vielleicht ist der Gedanke nicht ganz inept, Waldwolleextractbäder als vorbereitende für Mineralmoorbäder in gewissen Fällen anzuwenden. Dass auch die andern flüchtigen Säuren und die kampherähnliche Substanz des Mineralmoors ebenfalls der Resorption durch die Haut anheimfallen und innerhalb des Organismus gewisse Wirkungen ausüben, steht nach allen vorliegenden physiologischen Thatsachen nicht zu bezweifeln. Wenn wir aber trotz des immerhin geringen Gehalts des verwitterten Moors an flüchtigen Bestandtheilen diesen doch eine der Hauptwirkungen der Moorbäder zuschreiben: so darf das nicht wohl so sehr Wunder nehmen, da wir wissen, in welcher geringen Mengen flüchtige Substanzen überhaupt schon im Blute und im Nervensysteme auffallende Wirkungen hervorbringen; wir denken hier weniger an Cantharidin und dergl., als vielmehr an solche, die sich in chemischer Hinsicht sonst sehr indifferent zeigen, wie Aether, Alkohol, Kampher und viele ätherische Oele.

Zum Schlusse kann ich nicht unerwähnt lassen, dass

es von unserem Gesichtspunkte aus ein sehr thörichtes Unternehmen ist, wenn man, wie an manchen Orten geschieht, in gewöhnlichen Schlamm oder Moor ein beliebiges Mineralwasser leitet und damit einen Mineralmoor hergestellt zu haben wähnt. Wir haben gesehen, dass erst der Verwitterungsprocess den schwefelkieshaltigen Mineralmoor zur Heilerde macht, und dass erst durch die Verwitterung die letzterwähnten flüchtigen und heilkräftigsten Substanzen (unter Vermittlung des Eisenoxydhydrats) erzeugt werden. Leitet man in einen Schlamm irgend welches Mineralwasser, so wird und muss das daraus bereitete Schlammbad auch seine Wirkung haben, aber gewiss nicht die, welche ein aus Marienbader verwitterter Mooreerde bereitetes Bad besitzt.

Wenn wir an die oben mitgetheilten analytischen Ergebnisse einige kritische Betrachtungen über die Mittel, welche die Physiologie zur Erklärung der Wirkungsweise der aus verwittertem Mineralmoor bereiteten Bäder darbietet, anzuknüpfen uns erlaubten, so geschah dies nur, um auch in diesem Theile der Balneotherapie einen geringen Anstoss zu rationellerer Forschung zu geben, als bisher geschehen ist. Die neuere Pharmakologie hat bei allen ihren Irrungen sich doch auf eine physiologische Basis zu stellen gesucht und, sich aller frühern schöngeistigen Phrasen und romantischen Ideen entschlagend, den wahrhaft naturwissenschaftlichen Standpunkt möglichst festgehalten; während aber dort sich der exacten Forschung noch unzählige Uebelstände hemmend entgegenstellen, scheint es uns, als ob eine physiologische Untersuchung der Wirkungen der Bäder auf den thierischen Organismus unsern Kräften noch weit zugänglicher wäre, wie schon die schönen von L. Lehmann und Beneke gemachten Beobachtungen zur Genüge darthun. Eine physiologische Untersuchung des Einflusses der Bäder auf den thierischen Organismus wird das beste Mittel- und Verbindungsglied zwischen einer rationellen Diätetik und einer wahrhaft rationellen Pharmakologie bilden.

## XLIX.

Ueber die Wirkung des Phosphorchlorürs  
auf die Monohydrate mehrer Säuren.

Von

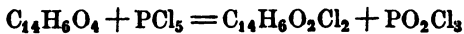
Béchamp.

*(Compt. rend. t. XL. (No. 17.) 1855. pag. 944.)*

Ca hours hat die Chlorüre mehrer organischer Radikale erhalten, indem er Phosphorchlorid auf die Monohydrate der entsprechenden Säuren wirken liess. Die Reaction beim Benzoylchlorür wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Gerhardt hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Wirkung des Phosphorchlorids nicht bloß eine Doppelzersetzung ist, sondern dass sie aus 2 aufeinander folgenden Wirkungen besteht, was die Entwicklung der Chlorwasserstoffsäure beweist. Er stellt in seinem Systeme die Zersetzung der Benzoësäure folgendermassen dar:



Chlorwasserstoffs.  
Chlorbenzoyl.

Das chlorwasserstoffsäure Chlorbenzoyl, welches sich zu bilden scheint, zersetzt sich darauf in Chlorwasserstoffsäure und Chlorbenzoyl:



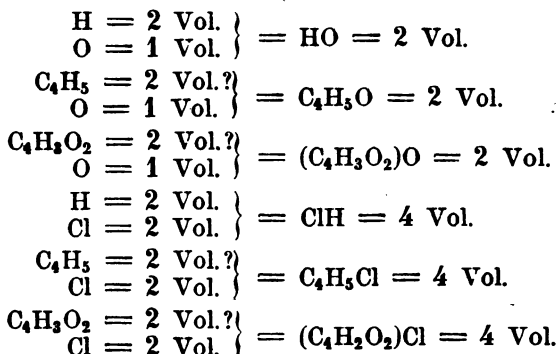
Dieses Resultat lässt sich aber noch einfacher erklären. Bemerken wir zunächst, dass das Chlor in der hypothetischen Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$  zwei verschiedene Rollen spielen muss, wie dies in der That in den Chlorwasserstoffverbindungen des gechlorten Doppeltkohlenwasserstoff stattfindet, wie Regnault bewiesen hat.

Gerhardt hat später mehre andere organische Chlorüre durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorürs auf

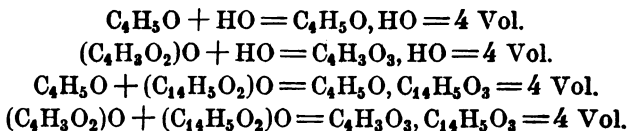
die Kalisalze gewisser einbasischer Säuren, z. B. der Essigsäure und der Buttersäure erhalten.

Es ist mir gelungen, diese Verbindungen auf einfachere Weise zu erhalten, indem ich Phosphorchlorür auf die Monohydrate der Essigsäure und Buttersäure wirken liess. Ich bin zu diesem Resultate durch folgende Betrachtungen gelangt.

I. Es ist bemerkenswerth 1) dass die einfachen Aether, die wasserfreien einbasischen Säuren und die entsprechenden Chlorüre ein durch 2 oder 4 Volumen Dampf repräsentirtes Aequivalent haben und mit dem Wasser oder der Chlorwasserstoffsäure in Bezug auf ihre Condensation verglichen werden können.



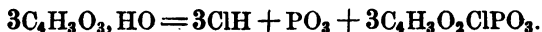
2) Dass die Aether der am besten charakterisirten einbasischen Säuren 4 Vol. Dampf in ihrem Aequivalent enthalten, wie der Alkohol, und dass das Aequivalent dieser einbasischen Säuremonohydrate selbst durch 4 Vol. Dampf repräsentirt wird, eben so wie Gerhardt's doppelte Anhydride, nämlich:



II. Das Phosphorchlorür zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure; wenn die wasserfreie Essigsäure mit dem Wasser vergleichbar ist, so muss sie sich in Berührung mit Phos-

phorchlorür zersetzen und Acetylchlorür entwickeln, während das Monohydrat der Essigsäure Chlorwasserstoffsäure, Acetylchlorür und phosphorige Säure geben muss. Der Erfolg hat meiner Erwartung entsprochen.

Wenn man Essigsäuremonohydrat\*) mit Phosphorchlorür behandelt, so bemerkt man, dass das Phosphorchlorür sich in der Säure auflöst, aber schon bei  $+15^{\circ}$  beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. Ich habe das Gemenge in eine zugeschmolzene Röhre gebracht, die Flüssigkeit trübte sich bald und es setzte sich eine klebrige Substanz ab, nachdem die Röhre eine Zeitlang einer Temperatur von  $30-40^{\circ}$  ausgesetzt worden war. Als die Operation beendigt schien, zerbrach ich die ausgezogene Spitze der Röhre, es entwickelte sich ein Strom von Chlorwasserstoffsäure. Der sehr bewegliche Theil der in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit war fast reines Chloracetyl, welches zwischen  $54$  und  $57^{\circ}$  abdestillirte. Der zähe Rückstand war wasserhaltige phosphorige Säure, wie ihre Reactionen zeigten. Folglich zersetzt sich das Monohydrat der Essigsäure in Berührung mit Phosphorchlorür, wie es ein Gemenge von Wasser und wasserfreier Essigsäure thun würde:



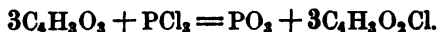
Nur entzieht die entstehende phosphorige Säure durch eine secundäre Wirkung einem Theile der Essigsäure ihr Wasser. Es bildet sich wasserfreie Essigsäure, welche wiederum in Acetylchlorür verwandelt wird, wie es der folgende Versuch zeigt.

Ich habe das Acetylchlorür der vorhergehenden Operation in wasserfreie Essigsäure umgewandelt, indem ich es mit geschmolzenem essigsäurem Natron destillirte. Das Produkt über einer neuen Menge von essigsäurem Natron abdestillirt, wurde endlich rectificirt und nur der bei  $137^{\circ}$  übergehende Theil aufgefangen. Es war dies nur wasserfreie Essigsäure, ohne Spur von Chloracetyl. Die wasserhaltige Essigsäure und das Phosphorchlorür waren im

\*) Die Säure, deren ich mich bediente, war noch bei  $+16^{\circ}$  krystallisirt.



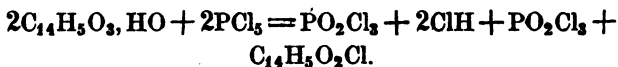
Verhältnisse der Mengen angewendet worden, welche die folgende Gleichung fordert:



Das Phosphorchlorür löst sich in der wasserfreien Säure ohne Gasentwicklung. Als das Gemenge in eine zugeschmolzene Röhre gebracht worden war, trat bei gewöhnlicher Temperatur, selbst nach mehreren Stunden, keine Reaction ein. Erhitzt man aber im Wasserbade, so trübt sich das Gemenge bei 65° und es scheidet sich eine feste weisse Substanz ab, welche gegen 80° gelb wird. Nach dem Zerschneiden der Röhre zeigte sich keine Spur von Gasentwicklung. Der flüssige Theil destillirte zwischen 55° und 60° über. Er bestand aus Chloracetyl ohne Spur von Phosphorchlorür. Der feste Theil war wasserfreie phosphorige Säure mit Chloracetyl getränkt.

Die Zersetzung des Essigsäuremonohydrats erfolgt demnach in 2 Perioden. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich zuvörderst, bald darauf aber entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, das Gemisch trübt sich, es scheidet sich wasserhaltige phosphorige Säure ab und es entsteht Chloracetyl.

Wenn dem aber so ist, so würde auch die Zersetzung der Monohydrate der Säuren durch das Phosphorchlorid in 2 Perioden erfolgen, nämlich:



Ich habe Versuche begonnen, aus welchen sich ergibt, dass alle einbasischen Säuren durch das Phosphorchlorür auf gleiche Weise zersetzt werden, wie die Essigsäure.

## L.

## Ueber den activen Sauerstoff.

Von

Aug. Houzeau.

*(Compt. rend. t. XL, (No. 17.) p. 947.)*

Bei Betrachtung des merkwürdigsten Falles, in welchem der Sauerstoff im Entstehungszustande sich befindet, nämlich der Bereitung des oxydirten Wassers, kam ich auf die Vermuthung, dass, wenn es gelänge, eines der beiden Sauerstoffatome des Bariumsuperoxydes in Freiheit zu setzen, dasselbe mit höchst oxydirenden Eigenschaften auftreten würde. In der That gelingt dies, wenn man bei niedriger Temperatur Schwefelsäuremonohydrat auf Bariumsuperoxyd wirken lässt.

Der einfachste Apparat, dessen man sich dabei bedienen kann, besteht aus einem doppelt tubulirten Ballon. Der engere Hals ist mit einer Ableitungsröhre versehen, die unter eine mit Wasser gesperrte Glocke führt. Man bringt Schwefelsäure in den Ballon, wirft Bariumsuperoxyd in kleinen Stücken hinzu und verschliesst schnell den Hals des Ballons. Bald beginnt die Gasentwicklung, sie geht um so schneller vor sich, je stärker sich die Mischung erwärmt. Bisweilen muss man die Reaction durch Anwendung eines auf 50—60° erwärmten Wasserbades befördern, bisweilen sie durch kaltes Wasser mässigen.

Das sich entwickelnde Sauerstoffgas ist farblos und besitzt einen starken Geruch. Es muss mit Vorsicht einathmet werden, in grösserer Menge bringt es Eckel und Erbrechen hervor. Sein Geruch, obwohl er anfangs nichts Widriges hat, wird unerträglich, wenn man es oft empfunden hat; sein Geschmack erinnert etwas an Hummer. Auf 75° erwärmt oder dem Sonnenlichte ausgesetzt verliert es alle seine activen Eigenschaften. Bei Gegenwart von Wasser und in gewöhnlicher Temperatur oxydirt es die meisten Metalle, selbst das Silber. Verwandelt im Allgemeinen

die Metalloxyde in Superoxyde, die arsenige Säure in Arseniksäure u. s. w. Die Alkalien (Kali, Natron, Kalk, Baryt) und die Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure) wirken stark darauf.

Ammoniak mit dem activen Sauerstoff in Berührung gebracht wird sofort zersetzt und es bildet sich Salpetersäure. Man braucht nur in eine mit dem Gase gefüllte Röhre einen mit Ammoniaklösung befeuchteten Glasstab zu tauchen, so bilden sich augenblicklich weisse Dämpfe von salpetersaurem Ammoniak.

Der unentzündliche Phosphorwasserstoff, welcher bei 20° in gewöhnlichem Sauerstoff unveränderlich ist, verbrennt im activen Gase unter Lichtentwicklung.

Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung wird davon zersetzt, der Sauerstoff oxydirt den Wasserstoff und das frei gewordene Chlor löst Goldblätter auf, welche man in die Säure bringt. Der active Sauerstoff ist also ein chlorendes Mittel in demselben Sinne, wie das Chlor ein oxydirendes ist, und dieser merkwürdigen oxydirenden Kraft verdanken die Metallsuperoxyde die Eigenschaft, Chlor aus der Chlorwasserstoffsäure zu entwickeln.

Der active Sauerstoff wirkt noch schneller auf Jodkalium und setzt das Jod in Freiheit. Er entfärbt die Aufgüsse von Lakmus, Cochenille, Campecheholz, Indigo-tinctur etc. Poröse Körper absorbiren denselben und heben seine active Eigenschaft auf. Lässt man das Gas langsam durch eine mit Amianth, Platinschwamm, Charpie, Baumwolle oder Wolle gefüllte Glasröhre gehen, so verliert es seinen Geruch und seine oxydirenden Eigenschaften.

In folgender Tabelle sind die Eigenschaften des activen Sauerstoffs neben die des gewöhnlichen gestellt.

*Gewöhnlicher Sauerstoff bei 15°.*

Farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas.

Ohne starke Wirkung auf blaues Lakmus.

Oxydirt Silber nicht.

Ohne Wirkung auf Ammoniak.

Ohne Wirkung auf Phosphorwasserstoff.

Zersetzt das Jodkalium nicht.

Reagirt nicht auf Chlorwasserstoffsäure.

Ist ein schwach oxydirendes Mittel.

Sehr beständig b. allen Temperaturen.

*Activer Sauerstoff bei 15°.*

Farbloses, sehr riechendes Gas, von Hummer-Geschmack.

Entfärbt rasch blaues Lakmus.

Oxydirt Silber.

Oxydirt das Ammoniak und verwandelt es in salpetersaures Salz.

Entzündet sofort das Phosphorwasserstoff.

Wirkt schnell auf Jodkalium und macht das Jod frei.

Zersetzt die Chlorwasserstoffsäure und macht das Chlor frei.

Ist ein kräftiges Oxydationsmittel.

Beständig bei 15°, wird bei 75° zerstört.

Das Bariumsuperoxyd ist nicht der einzige Körper, welcher activen Sauerstoff entwickelt, auch aus andern oxydirten Substanzen habe ich denselben unter Umständen erhalten. (Der Verf. spricht ferner die bekanntlich schon von Schönbein aufgestellte Ansicht aus, dass der active Sauerstoff in seinen Verbindungen präexistire.)

Die gewöhnlichen Methoden, welche man zur Entwicklung des Sauerstoffes benutzt, begünstigen die Entwicklung des Gases in seinem ursprünglichen Zustande nicht, da sie sich auf die Anwendung der Wärme, des Lichts und der katalytischen Kraft gründen, welche die Activität des Sauerstoffes zu zerstören im Stande sind. Es scheint, dass beim Glühen des Mangan-, Bariumsuperoxydes u. s. w. der chlor-sauren und chromsauren Salze es unmöglich ist, daraus activen Sauerstoff zu erhalten; so wie denn auch der durch

Zersetzung des Quecksilberoxyds erhaltene Sauerstoff durch die Hitze verändert ist.

Der Verf. behält sich vor, in einer zweiten Abhandlung den activen Sauerstoff mit dem Ozon zu vergleichen, über dessen Natur, trotz der Arbeiten von Schönbein, Marignac, de la Rive, Fremy, Becquerel und Baumert die Meinungen noch immer getheilt sind.

---

## LI.

### N o t i z e n.

#### 1) Ueber das Upasgift

theilt E. Mayer (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 250) Folgendes aus eigener Anschauung mit:

Der *Pohon upas*, der Upas- oder Giftbaum (Upas bedeutet im Malayischen jedes Pflanzengift) ist auf Borneo sehr häufig, auf Java dagegen fast ausgerottet. Der Baum erreicht bedeutende Höhe und ist unserer Buche am ähnlichsten, seine Blätter sind oval und saftig. Wasser, welches auf seinen Blättern gestanden, macht auf der Haut rothe Flecken und soll später Blasen ziehen. Dass der Aufenthalt unter dem Baum von nachtheiligen Folgen ist, Betäubung und Anschwellung des Kopfes nach sich zieht, wurde durch einen Fall constatirt.

Ueber die Bereitung des Pfeilgifts liess sich nichts weiter mit Bestimmtheit ermitteln, als dass es von den Priestern (Zauberern) aus dem mit gewissen Ceremonien gesammelten Saft des Upasbaums gekocht wird. Der Verf. verschaffte sich eine kleine Menge desselben in einem Bambusröhrchen von 6 Decimeter Länge und  $1\frac{1}{2}$  Decim. Durchmesser und fand, dass es eine dunkelschwarzbraune, klebrig zähe Masse war, die auf der Spitze eines eingetauchten Pfeils schnell zu einer spröden, schwarzen Kruste erhärtete. Es bewirkt, sobald es mit dem Blut in Berührung

kommt, äusserst schnell den Tod unter Zuckungen. — Die damit getödteten Thiere können unbesorgt genossen werden, wenn gleich nach der Verwundung die Umgebung der Wunde ausgeschnitten wird. Ein Gegengift gegen das Upasgift ist den Europäern auf den Sunda-Inseln nicht bekannt, und doch scheinen die Eingebornen eines zu kennen, denn sie äusserten bei Gelegenheit eines durch eingenommenes Upasgift verursachten Selbstmordes, dass das Individuum hätte gerettet werden können, wenn sie etwas früher dazu gekommen wären.

## 2) Ueber den Wilsonit

erzählt T. S. Hunt (Philos. Mag. IX. No. 60, pag. 382) folgende Notizen mit:

Zu den früher (s. dies. Journ. LXII, 496) angeführten Eigenschaften des Wilsonits ist noch hinzuzufügen: Im Besitz von Prof. E. J. Chapman befindliche Exemplare hatten triklinische Gestalten, Härte 3,5 an den leichter spaltbaren Theilen, 5,5 an den prismatischen Enden. Spec. Gewicht 2,77. Das fein pulverisirte Mineral gab an verdünnte Salzsäure Kalk ab unter Entwicklung von Kohlensäure und zurück blieb das rosenfarbene Silicat von folgender Zusammensetzung:

	a.	b.	c.
Si	47,50	47,70	47,42
Al	31,17	31,22	34,80
Mg	4,25	4,14	0,73
Ca	1,51	0,39	0,42
K	9,22	9,38	
Na	0,82	0,95	
H	5,50	5,35	

c. ist von Prof. Croft ausgeführt. Darnach scheint das Mineral zu den Feldspathen zu gehören.

3) *Aschenbestandtheile von Viscum album.*

Dieselben sind von Carl Erdmannnn (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 254) untersucht. Die Mistel war auf einem Apfelbaum gewachsen und zu Anfang Juni abgeschnitten. Die Aschenbestandtheile des Astes vom Apfelbaum, auf dem die Mistel wuchs, sind unter B. angegeben.

Wassergehalt des Stengels von <i>Visc.</i>	56,68	p. C.
„ der Blätter „ „	62,52	„
Aschengehalt des Stengels „ „	1,9	„
„ der Blätter „ „	3,85	„

In 100 Theilen Asche sind enthalten:

	Mistelblätter.	Stengel.	B.
K	19,735	20,153	3,461
Na	4,327	4,127	1,836
Ca	22,600	22,176	57,070
Mg	9,335	9,750	2,827
FeP	1,580	1,640	1,400
P	16,370	16,276	3,210
Si	1,250	1,050	1,000
S	2,053	2,045	0,810
Cl	0,864	0,815	0,420
C	16,800	15,720	24,300
Verlust (Kohle etc.)	6,786	6,048	2,672

4) *Elaylchlorür*

erhält man nach H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 245) am einfachsten, wenn Aetheringas oder Steinkohlengas durch eine mit 2 Th. Braunstein, 3 Th. Kochsalz, 4 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure gefüllte Retorte geleitet wird, indem man Letztere sehr mässig erwärmt. Das Rohr, welches das Gas zuführt, taucht nur  $\frac{1}{2}$  Zoll in die Chlormischung, gegen Ende der Operation steigert man die Wärme und destillirt alles Chlorelayl über.

### 5) *Zweifelhafte Aldehyde.*

Folgende Substanzen: Myriston, Palmiton und Stearon, Benzophenon, Phoron, Palmitinaldehyd, die man für Aldehyde oder Acetone hält, verbinden sich nach H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, p. 246) nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien, weder in wässriger noch in weingeistiger Lösung.

Die fünf ersten der genannten Körper wurden durch Destillation der Kalksalze der Myristinsäure, sogen. Margarinsäure, Benzoësäure und Kamphersäure dargestellt, das Palmitinaldehyd durch Behandlung des Aethyls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

---

### 6) *Ueber die Einwirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien*

hatte Fresenius (s. dies. Journ. LXV, p. 116) die Beobachtung gemacht, dass dabei die arsenige Säure sehr leicht in Arseniksäure übergehe und daher solche Lösungen nicht als Titrirflüssigkeiten brauchbar seien, wie sie z. B. Dr. Mohr empfiehlt (s. dies. Journ. LXIV, p. 225). Dagegen erwiedert der Letztere (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 222), dass seine Lösung von arsenigsaurem Natron, die nun 10 Monat alt sei, noch bei den letzten, jüngst angestellten Versuchen ganz unverändert die arsenige Säure enthalte, dass dasselbe bei einer 1½ Monate alten Lösung der Fall sei und dass er sich Fresenius' Beobachtung nicht anders zu erklären wisse, als vielleicht durch einen Ueberschuss an Alkali oder durch die Annahme, dass die arsenige Säure einen Zustand der leichtern und schwerern Oxydirbarkeit besitze. Seine Lösungen sind in Flaschen aufbewahrt, die 1½ Liter Luft enthalten und nur lose mit Korken verschlossen sind, und die arsenige Säure ist mit nahezu ihrem Aequivalent doppelt-kohlensauren Natrons in Lösung gebracht.



### 7) Die Reinigung der Schwefelsäure von arseniger Säure

gelingt nach A. Buchner (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 241) am schnellsten und wohlfeilsten, wenn man durch die erhitzte Schwefelsäure einen mässigen Strom Chlorwasserstoffgas leitet. Es verflüchtigt sich dann schnell alles Arsenik als Chlorarsen und wenn man nachher einige Zeit lang die Schwefelsäure noch erhitzt, wird auch die Salzsäure entfernt. Man erreicht dabei zugleich eine Befreiung der Schwefelsäure von Oxydationsstufen des Stickstoffs. Eine ähnliche Methode zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsenik hat früher J. Löwe vorgeschlagen, welcher gepulvertes Kochsalz in die Schwefelsäure einzutragen empfiehlt.

Dass dieses Verfahren schnell zum Ziel führt, davon hat sich B. durch directe Versuche überzeugt, indem er bedeutende Mengen arseniger Säure in Schwefelsäure auflöste und nach vollendeter Operation die Säure im Marsh'schen Apparate prüfte; er konnte nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Durchleiten des Gases durch eine glühende Röhre keine Spur eines metallischen Anflugs entdecken.

### 8) Der Metaldehyd der Valeriansäure,

der sich nach Parkinson sowohl bei der Behandlung des Fuselöls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, als auch beim Erhitzen des Fuselaldehyds über seinen Siedepunkt und beim Erhitzen des schwefligsauren Valeral-Natron mit trockenem kohlen-sauren Natron bilden soll, entsteht nach H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 244) auf keine der genannten Arten.

Vielmehr bildet sich bei Destillation des Fuselöls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure nur eine Flüssigkeit, die mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron einen Krystallbrei liefert und ein durch Pressen davon abzuschheidendes Oel, das durch häufig wiederholte Destillation in Fuselöl und valeriansauren Amyläther zerfällt. —

Reiner Fuselaldehyd siedet stets wieder bei  $97^{\circ}$ , selbst wenn er mehre Stunden lang in zugeschmolzenem Rohr bei  $200^{\circ}$  erhalten war, und verbindet sich vollständig mit zweifach-schwefligsaurem Natron.

Erhitzt man trocknes schwefligsaures Valeral-Natron mit trockenem kohleensauren Natron, so destillirt ebenfalls unverändertes Valeral über.

### 9) Ueber Wolfram und Molybdän.

Nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 255) kann metallisches Wolfram als dichter, glänzender Spiegel erhalten werden, wenn man Wolframchloridgas nebst trockenem Wasserstoff durch ein glühendes Glasrohr leitet. v. Uslar fand, dass man auch statt des Chlorids das gelbe Oxychlorür anwenden kann.

Das so erhaltene Wolfram ist auf der Glasseite glänzend und mit dunkler Stahlfarbe spiegelnd, auf der andern Seite ist es heller matt eisenfarbig. Es sitzt theils fest auf dem Glase, theils kann es rollenförmig abgelöst werden. Es ist spröde, sehr hart, läuft, an der Luft erhitzt, stahlblau an, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Säure. v. Uslar fand als specifisches Gewicht bei  $+21^{\circ}$  C. 16,54, für das aus Stickstoffwolfram reducirte 17,5, für ein aus saurem wolframsauren Kali durch Wasserstoff reducirtes pulverförmiges 18,26. Nach ältern Angaben ist das spec. Gewicht des Geschmolzenen 17,2—17,6. <sup>91)</sup>

Das spiegelnde Wolframmetall wird von keiner Säure, auch nicht von Königswasser und eben so wenig von concentrirter Kalilauge angegriffen. Dagegen wird es von einem Gemenge aus Kalilauge und unterchlorigsaurem Natron leicht gelöst.

Durch Schmelzen von Schwefelwolfram,  $WS_2$ , mit überschüssigem Cyankalium bildet sich nach v. Uslar kein Metall, sondern nur  $WS_2$ , welches durch erneutes Schmelzen mit Cyankalium nicht verändert wird.

Wie das Wolfram lässt sich auch Molybdän aus seinen Chloriden reduciren. v. Uslar erhielt es in Gestalt eines stark glänzenden hell stahlfarbigen Metalls, auf der innern Seite heller und matt zinnweiss. Es besitzt eine gewisse Geschmeidigkeit. Aus Molybdänsäure in einem glühenden Porzellanrohr durch Wasserstoff reducirt, sieht es wie geschmolzenes mattes Silberblech aus.

### 10) Analyse zweier Mergel.

C. Struckmann untersuchte zwei Mergel, den einen aus der Nähe von Melle (im Osnabrück'schen), den andern von Iburg (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 170). Ersterer war weisslichgrau, Letzterer etwas dunkler gefärbt und aus der obern Kreide (Pläner). Die Analyse wurde so angestellt, dass man die Mergel zuerst mit Wasser, dann mit mässig concentrirter Essigsäure, endlich mit concentrirter Salzsäure kochend erschöpfte; der Rückstand war weiss und bestand aus feinen Quarzkörnern und Thontheilchen. Ein besonderer Versuch lehrte die Zerlegbarkeit und Löslichkeit der Mergel in kohlen-saurem Wasser.

Der Umstand, dass nach der Behandlung mit Essigsäure nachher durch Salzsäure kohlen-saurer Kalk und kohlen-saure Magnesia gelöst wurden, beweist, dass die genannten Erden als Dolomite vorhanden waren.

Die quantitativen Resultate der Untersuchung sind folgende:

A. Der Mergel von Melle enthielt 0,14 p. C. in Wasser lösliche Bestandtheile (es ist nicht genau angegeben, ob lufttrocken oder bei 110°, wahrscheinlich bei letzterer Temperatur getrocknet), deren procentige Zusammensetzung unter sub a angeführt ist. Die Essigsäure hatte 16,25 p. C. Salze ausgezogen, deren Zusammensetzung sub b. steht, die Salzsäure zog 30,5 p. C. Salze aus, deren procentige Zusammensetzung unter c. steht und die Gesamtzusammensetzung ist unter d. enthalten.

B. Vom Iburger Mergel wurde nur der wässrige Auszug

quantitativ untersucht, da die qualitative Zusammensetzung des essigsäuren und salzsauren Auszugs dem des Meller Mergels sehr ähnlich war. Wasser zog 0,085 p. C. lösliche Bestandtheile aus, deren Zusammensetzung unter e. steht.

	a.	e.	b.	c.	d.
Organische Materie u. lösl. Kieselerde	34,7	25,50	CaC̄ 56,54	52,50	25,391
CaS̄+2H̄	41,2	35,42	0,60	—	0,155
KCl	18,08	22,43	MgC̄ 40,40	26,00	14,290
NaCl	6,02	10,63	FeC̄ 0,63	12,36	3,890
NH <sub>4</sub> Cl MgCl	} Spur.	Spur.	MnC̄ 1,00	2,75	1,00
CaCl			—	6,02	K 0,70
FeAl	Spur.	—	Na 0,10	0,23	0,086
			Al Spur	4,36	1,330
			SiH —	0,56	0,170
				KCl	0,026
				NaCl	0,0086
			Organ. Stoffe mit Si		0,050
			Wasser		3,000
			NH <sub>4</sub> Cl und MgCl		Spuren
			Thon und Sand		50,1344

C. Als je 25 Grm. der beiden Mergel, mit 1½ Pfd. Wasser übergossen, 36 Stunden lang mit Kohlensäuregas behandelt waren, hatte das Wasser folgende Bestandtheile von je 100 Grm. Mergel aufgenommen.

	Meller.	Iburger.
Si und organ. Stoffe	0,0692	0,0220
CaC̄	0,7976	0,8608
MgC̄	0,0544	0,1596
FeC̄, MnC̄	Spuren	
CaS̄+2H̄	(0,0590)	(0,0300)
KC̄	0,0056	0,0288
NaC̄	0,0052	0,0036
KCl	(0,0260)	(0,0190)
NaCl	(0,0086)	(0,0090)
Al, NH <sub>4</sub> Cl und MgCl	Spuren	
CaCl		0,0051
	1,0256	1,1379

Die eingeklammerten Zahlen sind aus der Analyse der wässrigen Lösungen interpolirt und das Mehrgewicht an Alkalien, verglichen mit dem der wässrigen Lösung, ist als Kohlensäure Salze berechnet. Phosphorsäure wurde in keiner Lösung bemerkt.

### 11) Analysen von Pflanzenaschen und des Bodens.

Die Pflanzen, deren Asche E. Harms (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 247) untersucht hat, waren in der letzten Hälfte des Monats September gesammelt. Die Analyse des Bodens, auf dem dieselben wuchsen, ist unter a. und b. aufgeführt.

	1. <i>Aster Tripolium. L.</i>				2. <i>Chenopod. maritim. L.</i>	
	Wurzelblätter.	Stengel.	Stengelblätter.	Blüthen.	Blätter u. Stengeltriebe.	Stengeltriebe.
Aschenprocente	14,94	8,66	16,22	9,41	31,86	24,27
(Kohle u. Sand	2,36	2,53	1,27	7,93)	(Kohle u. Sand	Kohle u. Sand
(Verlust	0,63	Ueberschuss	Verl.	Uebers.	Verlust	Uebers.
	0,63	1,61	0,63	1,41)	0,89	0,73)
Ö	3,45	3,26	4,22	3,73	0,92	0,85
NaCl	65,51	68,49	60,18	30,30	71,86	76,91
KCl	3,67	14,08	—	—		
Na	—	—	14,00	1,36	2,30	5,01
K	13,62	2,53	6,15	25,41	4,39	3,13
Ca	5,04	4,45	4,83	7,19	4,23	4,37
Mg	2,19	2,22	1,67	5,67	6,59	1,97
Fe <sup>+</sup> P <sup>+</sup>	1,14	2,12	2,34	4,06	4,26	2,47
Mn <sup>+</sup> Mn <sup>+</sup>	Spuren		Spuren		Spuren	
S	2,69	1,80	4,13	10,49	3,02	3,33
P	2,04	0,59	1,70	10,80		
Si	0,65	0,46	0,78	0,99	2,43	1,96

Der Boden a., auf welchem *Aster Trip.* wuchs, hatte 2,56 spec. Gew., enthielt 75,67 p. C. Wasser und reagirte alkalisch. Der Boden b., auf welchem *Chenopod. mar.* wuchs,

hatte 2,68 spec. Gewicht, enthielt 68,65 p. C. Wasser und reagirte ebenfalls alkalisch. Beide gehörten zum Stollhammer Groden oder Aussendeich, der vom Jahder Meerbusen abgesetzt ist und von einem dichten Rasen aus *Poa maritima* überdeckt wird. Der Letztere dient als Viehfutter und erneuert sich alljährlich ohne alle Zufuhr von Dünger.

Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Bodens ist folgende in 1000 Theilen:

	a.	b.	
Wasser (bei 200—225° C. entweichend)	13,16	12,45	
In Wasser löslich	Huminstoffe	1,7	1,56
	NaCl	6,699	10,918
	Na	1,211	0,981
	K	0,159	0,094
	Ca	0,788	0,364
	Mg	0,435	0,311
	S	1,438	1,474
	Si	0,581	0,125
	C	35,167	23,79
	In verdünnter Salzsäure löslich	Na	3,163
K		2,015	1,329
Ca		56,776	42,596
Mg		3,775	2,885
Al		2,694	2,392
Fe		31,632	17,763
S		2,327	2,164
P		0,327	0,417
Si		3,063	2,316
Si		225,709	233,064
Durch concentrirte Schwefelsäure aufschliessbar.	Na	4,936	4,494
	K	11,146	10,537
	Ca	5,255	4,946
	Mg	15,128	9,677
	Al	85,872	78,279
	Fe	54,936	47,312
Sand	428,115	488,129	

### 12) Darstellung des Leucins aus dem Valeral.

Wird der Aldehyd der Valeriansäure, das Valeral, mit Ammoniak verbunden und diese Verbindung mit Blausäure und Salzsäure so lange gekocht, bis die geschmolzene ölähnliche Masse verschwunden ist, so hat sich Leucin gebildet. Man entfernt die grössere Menge Salmiak durch Auskrystallisiren, die Salzsäure durch Bleioxydhydrat, das letztere durch Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Der Rückstand, in heissem verdünnten Weingeist gelöst, liefert beim Erkalten kleine Blättchen, deren Zusammensetzung in 100 Th.

C	54,9
H	10,0

genau mit der des Leucins übereinstimmt.

Die Darstellung des Leucins auf diesem Wege gelingt so leicht und rein, dass H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 243) sie für die vortheilhafteste hält.

Nachstehende Bekanntmachung ist der Redaction zur Veröffentlichung zugegangen:

Die Unterzeichneten beehren sich hiermit zur Kenntniss zu bringen, dass die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, welche im Monat September d. J. in Wien hätte abgehalten werden sollen, der ungünstigen Gesundheitsverhältnisse wegen vertagt wurde.

Die Nachricht über Abhaltung der Versammlung im nächsten Jahr wird rechtzeitig kund gegeben werden.

Wien, den 18. August 1855.

Die Geschäftsführer der 32. Versammlung deutscher  
Naturforscher und Aerzte.

Hyrtl.

Schrötter.