

LXII.

Notizen.

1) Ueber die Blausäure und ihre Umwandlung.

Von E. Millon.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. t. LIII, p. 842.*)

Die wasserfreie Blausäure ist leicht und in grosser Menge darzustellen, wenn man von verdünnter Blausäure ungefähr $\frac{1}{3}$ und von diesem Theil dann abermals $\frac{1}{3}$ abdestillirt. Diese letztern Portionen destillirt man für sich und leitet die bei 70—80° entweichenden Dämpfe durch zwei, Chlorcalcium enthaltende Woolf'sche Flaschen, aus welchen sie in eine mit Eis und Kochsalz gekühlte Vorlage treten, in der sie sich zu vollkommen wasserfreier Säure verdichten. Man überzeugt sich von der Abwesenheit des Wassers durch Uebergiessen von wasserfreiem schwefelsauren Kupferoxyd mit der Säure und Umschütteln des Ganzen, wobei keine blaue Färbung des Salzes eintreten darf, bei längerer Berührung einer wasserfreien Säure mit dem weissen Sulfat wird dasselbe grünlich.

Die Blausäure zeigt eine allgemeine Affinität, vermöge deren man damit die verschiedensten Verbindungen erhalten kann, so bildet die wasserfreie Blausäure mit der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure eine krystallinische Verbindung, ebenso mit dem Zinnchlorür; letztere Verbindung ist in überschüssiger Blausäure löslich. Alle diese Verbindungen werden jedoch durch Hinzutreten von Wasser zerstört und die Blausäure verwandelt sich in ameisensaures Ammoniak.

Die bekannte Umwandlung der Blausäure in einen festen schwarzen Körper erfolgt ohne anscheinende Zerlegung und ohne Absorption von Luft. Erfolgt sie in einer zugeschmolzenen Glasröhre, so findet man nach einigen Tagen den Sauerstoff der Luft in der Röhre absorbirt, dasselbe geschieht, wenn man die Röhre vollständig mit Blausäure anfüllt. Mischt man die Blausäure mit dem doppelten Volum

Wasser, so wandelt sich diese Mischung gänzlich in diese schwarze feste Masse um, ohne dass der Zusatz von Wasser etwas hierbei ändert. Bei der Anwendung von mehr Wasser tritt die Bildung des Paracyans später und oft erst nach Verlauf von Tagen und Wochen ein; enthält die Flüssigkeit auf 100 Theile Wasser nur 1 Theil Säure, so erfolgt gar keine Veränderung.

Man kennt seit langer Zeit die conservirende Wirkung der kleinsten Menge einer fremden Säure oder eines an der Luft Säure bildenden Körpers, wie Alkohol, Phosphor auf die Blausäure. Gerade das Gegentheil bewirkt nun, wie Millon gefunden hat, die Gegenwart der kleinsten Menge Ammoniak. Einige Blasen Ammoniakgas bewirkten in zwei bis drei Tagen die vollständige Umwandlung von 200 Grm. wasserfreier Blausäure. Fünf bis sechs Volumen Wasser, der Blausäure beigemischt, verlangsamten den Einfluss der kleinen Menge Ammoniak schon um mehrere Tage; sobald jedoch die Verdünnung weiter getrieben wird, muss auch die Ammoniakmenge bedeutend vermehrt werden, um die schwarze Färbung der Blausäure hervorzurufen.

Dieser Einfluss des Ammoniaks veranlasste Millon zu der Annahme, dass überall wo diese Umwandlung der Blausäure eintritt, Ammoniak gebildet werde und er führt in dieser Beziehung folgende Beispiele an.

Setzt man zur wasserfreien Blausäure Aetzkalk, so bleibt diese lange Zeit unverändert, während sie sich mit Kalkhydrat sogleich schwärzt. Dasselbe gilt von Baryt.

Kalium wirkt ähnlich; das Alkalimetall entwickelt zunächst Wasserstoff und bildet ein weisses Cyanür. Sobald aber der geringste Zutritt von feuchter Luft stattfindet, färbt sich dieses Cyanür gelb und verschwindet in der Masse der erzeugten Paracyanverbindung.

Aus diesen Beobachtungen zieht Millon folgende Schlüsse:

Die Veränderung in Paracyan ist bedingt durch die Gegenwart von Ammoniak, ist es nicht direct vorhanden, so muss es durch Reaction oder eine passende Mischung entstanden sein. Seine Wirkung ist weder abhängig von der Temperatur noch von der Verdünnung der Blausäure;

sie erfolgt langsam und schreitet bis zu einem gewissen Punkte mit der Ammoniakmenge fort, über diese Menge hinaus beschleunigt mehr Ammoniak die Umwandlung nicht. Der Einfluss einer geringen Menge Säure oder eines säurebildenden Körpers auf die Conservirung der Blausäure beruht daher nur darauf, dass das Ammoniak gesättigt oder seiner Entstehung vorgebeugt wird.

2) Verbindungen des Arsens mit Methyl und Aethyl.

A. Cahours (*Compt. rend. t. L, p. 1022*) hat folgende neue Verbindungen dargestellt:



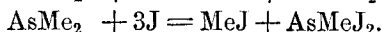
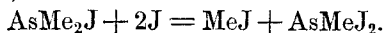
Dieselben krystallisiren in braunen metallischglänzenden Nadeln ähnlich dem übermangansauren Kali, sind im allgemeinen wenig löslich in Alkohol und Wasser, besonders in der Kälte und auch in Aether nur schwach löslich. Sie sind analog den von Weltzien (*d. Journ. LXXXII, 370*) beschriebenen Stickstoffverbindungen: NMe_4J_3 , NAe_4J_3 etc.

Beim Erhitzen zersetzen sich diese Arsenverbindungen, indem sie auf die Gruppe AsX_3 zurückgeführt werden.

Destillirt man die Verbindungen AsMeJ_3 und AsAeJ_3 , so entsteht im ersten Falle Jodkakodyl und im zweiten Falle Arsendiäthyljodür oder Aethylkakodyl, während sich gleichzeitig Jodmethyl oder Jodäthyl entwickeln.



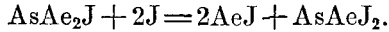
Hiernach war es sehr wahrscheinlich, dass bei Einwirkung von 2 Aeq. Jod auf 1 Aeq. Jodkakodyl oder von 3 Aeq. Jod auf freies Kakodyl ein neues Aequivalent Jodmethyl und zugleich das Zweifach-Jodarsenmonomethyl entstehen würden, was auch der Versuch vollständig bestätigte:



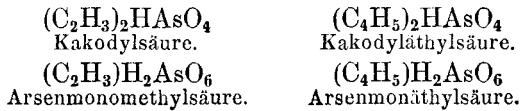
Beide Verbindungen gehören aber zur Gruppe AsX_3 . Destillirt man endlich das Zweifach-Jodarsenmonomethyl mit 2 Aeq. Jod oder lässt man 5 Aeq. Jod auf Kakodyl

einwirken, so erhält man leicht AsJ_3 unter Austreten des letzten Aeq. Methyl in Form von Jodür.

Ganz ähnliche Resultate erhielt der Verf. mit dem Aethylkakodyl:



Das Aethylkakodyljodür und das Zweifach-Jodarsenmonäthyl geben wie die entsprechenden Methylverbindungen an überschüssiges Silberoxyd ihr Jod ab und gehen in krystallisirbare Säuren über, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Kakodyl- und Arsenmonomethylsäure zeigen:



3) Ueber die Aschenbestandtheile einiger Schmarotzer-Pflanzen.

S. de Luca (*Compt. rend. t. LIII, p. 244*) hat viele Stengel und Blätter von exotischen Schmarotzergewächsen, Orchideen und Bromeliaceen untersucht, welche er aus dem Jardin des Plantes und dem Jardin du Luxembourg zu Paris erhielt.

Orchideen	Trockengew.	Asche	
		Grm.	p.C.
1. <i>Angulea Clowesii</i>	5,100	0,470	9,2
2. <i>Ancellia africana</i>	55,400	3,160	5,7
3. <i>Brassavola tuberculata</i>	9,795	0,775	7,8
4. <i>Cattleya Mossiae</i>	6,510	0,465	7,1
5. — <i>Forbesii</i>	21,930	1,590	7,2
6. <i>Cymbidium alofolium</i>	19,950	1,560	7,8
7. <i>Dendrobium macrophyllum</i>	3,111	0,380	11,2
8. — <i>pulchellum</i>	8,990	2,150	25,3
9. — <i>calceolaria</i>	101,000	4,110	4,0
10. — <i>chrysostomum</i>	1,780	0,190	10,6
11. <i>Loelia purpurata</i>	—	1,360	—
12. <i>Manillaria Harrisoniae</i>	15,190	1,089	7,2
13. <i>Oncidium altissimum</i>	65,600	5,790	8,9

	Trockengew.	Asche	
		Grm.	p.C.
14. <i>Oncidium ampliatum</i>	46,875	4,265	9,1
15. — <i>juncifolium</i>	5,885	1,080	18,3
16. — <i>papilio</i>	3,610	0,295	8,1
17. — <i>lanceanum</i>	2,890	0,475	16,4
18. — <i>sphacelatum</i>	38,000	2,060	5,4
19. <i>Peristeria elata</i>	23,220	1,810	7,7
20. <i>Pholidota imbricata</i>	12,440	1,235	9,1
21. <i>Remanthera coccinea</i>	57,000	4,010	7,0
22. <i>Stanhopea dentata</i>	6,830	0,678	9,9
23. — <i>inodora</i>	4,420	0,390	8,8
24. — <i>Wardii-aurea</i>	25,020	1,050	9,9
25. — <i>à longue tige</i>	40,210	1,410	3,5
26. <i>Sarcanthus rostratus</i>	14,410	1,620	11,2

Bromeliaceen.

27. <i>Echinostachys pineliana</i>	35,500	2,200	10,4
28. <i>Pitcairnia sulfurea</i>	78,500	3,690	4,7
29. <i>Tillandsia usneoides</i>	20,000	0,625	3,2

Pandaneen.

30. <i>Carludovica subacaulis</i>	32,000	3,460	15,7
31. — <i>od. Ludovica lan-</i> <i>caefolia</i>	11,500	1,120	9,7

Die beiden letztern Pflanzen wachsen in Haideerde und sind genau genommen keine Schmarotzerpflanzen, obwohl sie längs ihrer Stengel Wurzeln treiben, mit denen sie sich an benachbarte Körper anklammern.

Das Trocknen und Einäschern aller Pflanzen wurde im Juli letzten Jahrs zu Paris vorgenommen und die Asche in Glasröhren eingeschmolzen. H. Silvestri machte die qual. Analyse der Aschen im Laboratorium Luca's zu Pisa.

Die Aschen sämtlicher hier angeführten Schmarotzerpflanzen enthalten ohne Ausnahme: KO, NaO, CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₃, Fe, Mn, Cl, SO₃ und PO₅. In einigen dieser Pflanzen fand sich auch Kupfer, das jedoch durch die Anwendung von kupfernen und messingnen Giessgefäßen in die Pflanzen gelangt sein mag. Uebrigens zeigt dieser

Umstand doch, dass der lebende Organismus Kupfer ebenso assimiliren kann wie Eisen und Mangan.

Die Pflanzen, welche ausser directer Berührung mit dem Boden wachsen, können also dennoch die ihnen dargebotenen Elemente assimiliren: 1) durch Wasser, womit sie begossen werden und welches zum Abkühlen der Luft der Warmhäuser dient; 2) aus dem Staub des Bodens, der die Pflanzen mit einer mehr oder weniger dicken Schicht bedeckt, welche man von Zeit zu Zeit durch Waschen und Abreiben entfernt (sog. Toilette dieser Pflanzen); 3) aus den zur Befestigung der Pflanzen nöthigen Trägern aus Kork, Holz, Metall etc.; 4) endlich aus der Luft.

4) Natürliches Antimonoxyd (Stibiconis, Beudant) von Borneo

ist von T. L. Phipson (*Compt. rend. t. LII, p. 752*) beschrieben worden.

Das Mineral kommt von Borneo aus mit ziemlich viel Schwefelantimon gemischt in den europäischen Handel. Es bildet zusammenhängende gelblichweisse oder röthliche Stücken mit krystallinischer Textur, die immer gelblichweisses Pulver geben oder gerade rhombische Prismen, die mit zwei Endflächen zugespitzt sind.

Die Krystalle sind oft einen halben Zoll lang, zeigen perlartigen Glanz und horizontale Streifung. Das Mineral ist nicht flüchtig in der Röhre (Unterschied von SbO_3); flüchtig im Reductionsfeuer, nicht flüchtig aber im Oxydationsfeuer und nicht schmelzbar vor dem Löhtrohr (Unterschied von dem schmelzbaren *Exitel* SbO_5 Beud.).

Die untersuchten Proben des Stibiconis oder antimon-sauren Antimonoxyds enthielten Schwefel, Schwefelantimon, Eisenoxyd etc., waren im allgemeinen ziemlich rein und gaben beim Ausschmelzen 65 p.C. Antimon (Schwefelantimon giebt gewöhnlich nur 45 p.C.). Der Verf. hat den Wassergehalt in den Exemplaren von Borneo genau bestimmt und bei der Analyse folgende Zahlen erhalten:

		Sauerstoff.	Vers.
Wasser	3,75	3,33	1
Antimonige Säure	65,00	12,30	4
Eisenoxyd {	10,00		
Thonerde {			
Kieselsäure, Schwefel etc.	21,25		
	100,00		

entsprechend der Formel SbO_4 , HO. Ebenso fand derselbe die Dichte abweichend von der bisher für Stibiconis geltenden, nämlich 4,64—4,68 statt 3,80 und glaubte desshalb die untersuchten Proben seien silberreich, sie enthielten jedoch nur sehr wenig Silber und ebenso nur Spuren von Arsenik.

Wegen des steten Zusammenvorkommens von Stibiconis und Schwefelantimon vermuthet der Verf., das ersterer aus dem Schwefelantimon entweder durch überhitzten Wasserdampf oder durch Oxydation an der Luft und späteres Uebergehen des SbO_3 in die beständigere Verbindung SbO_4 entstanden sei.



Der Stibiconis löst sich ziemlich leicht in einem Gemisch von Salzsäure und Weinsäure und wird durch ein Gemisch von Weinstein, Soda und Kohle leicht reducirt, giebt aber beim Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon an freier Luft oder im verschlossenen Tiegel nicht Antimon, wie man nach der Gleichung: $2\text{SbS}_3 + 3\text{SbO}_4 = 5\text{Sb} + 6\text{SO}_2$ vermuthen könnte, sondern im erstern Falle sich verflüchtigendes SbO_3 , im zweiten dagegen ein dem Kermes ähnliches Oxydsulfuret.

5) Vorkommen von Rubidium im Feldspath.

Da das Rubidium in Pflanzenaschen vorkommt (dies. Journ. LXXXVI, 253), so liess sich erwarten, dass es in den kalihaltigen Mineralien enthalten sein werde, aus deren Verwitterung sich die Ackerkrume bildet. In der That enthält der gemeine Feldspath (Orthoklas) von Carlsbad Rubidium, welches sich leicht nachweisen lässt, indem man die durch Aufschliessung des Minerals erhaltenen Chloralkalien mit Platinchlorid ausfällt, den Niederschlag, nachdem er einigemal mit Wasser ausgekocht worden ist, reducirt und die durch Ausziehen mit Wasser erhaltenen Chloride mittelst des Spectralapparates prüft. Erdmann.