

## III.

*Ueber einige merkwürdige, bei der Darstellung des  
Kaliums nach der Brunner'schen Methode,  
erhaltene Substanzen;*

VON

LEOPOLD GMELIN.

Einem Theil nach vorgetragen in der Sitzung der Gesellschaft für  
Naturkunde und Medicin zu Heidelberg, am 21. März 1825.

Im Sommer 1823 versuchte ich die Darstellung des Kaliums nach der Brunner'schen Methode. Hiezu bediente ich mich, in Ermangelung einer andern, einer gußeisernen Retorte, die jedoch in Fluß gerieth, bevor die Entwicklung des Kaliums begann. Herr Dr. Wöhler, welcher mich bei diesem Versuch unterstützt hatte, fand im Herbste desselben Jahres Gelegenheit, dieselbe in Verbindung mit meinem Freunde, Herrn Apotheker Kindt in Lübeck, in einer von den bekannten aus Schmiedeeisen verfertigten Quecksilberflaschen mehrmals mit dem besten Erfolg zu wiederholen; und noch größere Mengen dieses Metalls stellte er später nach derselben Methode in Berzelius Laboratorium dar. Bereits bei der Bereitung desselben in Lübeck bemerkte Wöhler eine eigenthümliche Erscheinung, deren er in einem an mich gerichteten Briefe vom 20. October 1823 folgendermaßen erwähnt: „Das Rohr enthielt Kalium nebst einer eigenthümlichen Substanz, welche gleich anfangs mit den

grünen Dämpfen erscheint. Was sie besonders auszeichnet, ist, daß Kalium, dem sie beigemischt ist, beim Verbrennen auf Wasser dieses violett färbt \*).“ Wöhler nahm sich vor, diese Materie in Stockholm genauer zu untersuchen. Berzelius berichtet über dieselbe in der so eben von Wöhler gelieferten Uebersetzung seines 4ten Jahresberichts S. 126 Folgendes :

„Dr. Wöhler, der in Gemeinschaft mit Herrn Kindt in Lübeck Brunners Versuch wiederholte, wobei sie sich der gewöhnlichen Quecksilberflaschen von Schmiedeeisen bedienten, hat uns hier mit der Vortheilhaftigkeit dieser Methode, zur Bereitung eines der kostbarsten chemischen Reagentien bekannt gemacht. Ich habe in Gesellschaft von Herrn Alroth und Wöhler diese Versuche mit allem erwünschten Erfolge wiederholt. Wir fanden indess dabei, daß, obgleich durch fortgesetzte Hitze alles kohlenäure Kali reducirt wird und verschwindet, man doch, wie Brunner angiebt, nicht mehr als einen Theil davon metallisch erhält. Bei unsern Versuchen verstopfte sich sehr bald das ableitende Rohr; wir vertauschten es daher mit einem konischen Rohre, das mit seinem engeren Ende, von etwa  $1\frac{1}{2}$  Zoll Oeffnung in die Eisenflasche eingeschraubt, und mit dem weitem in eine Vorlage von Kupfer eingepaßt wurde, die eine eigene sehr bequeme Construction hatte, mit Steinöl gefüllt war; und woraus die gasförmigen Produkte durch

\*) Diese violette Färbung möchte wohl so zu verstehen seyn, daß sich die unten zu beschreibende cochennillrothe pulvrige Substanz hiebei erzeugt und im Wasser vertheilt.

eine Glasröhre abgeleitet wurden. Gegenüber der Oeffnung des Flintenrohrs hatte die Vorlage eine andere Oeffnung, die mit einer beweglichen dünnen Stange von Eisen versehen war, mit welcher das Flintenrohr, sobald es sich zu verstopfen anfang, wieder aufgebohrt werden konnte. Aber ungeachtet aller dieser Vorfichten verstopfte sich das Rohr dennoch ziemlich bald. Wir zogen dann die Roststäbe heraus, ließen die glühenden Kohlen hinunterfallen, und bohrten, nachdem der Apparat abgekühlt war, die Materie aus, welche sich in dem Rohre festgesetzt hatte, worauf wieder von Neuem gefeuert, und die Masse von Neuem geglüht wurde. Auf diese Art erhielten wir von 4 Pfund rohem Weinstein gegen 3 Unzen Kalium und darüber. Bei dieser Gelegenheit zeigen sich indess einige unerwartete Phänomene, die untersucht zu werden verdienen, woran wir aber bis jetzt durch den Versuch, ihnen zu entgehen, verhindert wurden.

Das Gas, welches in großer Menge fortgeht, sollte nicht Kohlenoxydgas seyn können, da dieses, nach Gay-Lussac's Versuchen durch Kalium bei einem niedrigeren Hitzegrade zerlegt wird, als dieser ist, und man sollte demnach erwarten, daß Kalium nicht durch eine Affinität reducirt werden könne, die es übertrifft, da beide, gasförmig miteinander vermischt, aus dem Eisengefäße kommen; ferner brennt dieses Gas mit weißer leuchtender Flamme, die stark raucht, und führt eine feste, dasselbe als Rauch begleitende Materie mit sich, die sich in losen schwarzen Massen absetzt, welche sich an der Luft entzünden und wie Pyrophor brennen. Bisweilen ist diese Materie farblos,

und dann geht die Operation am besten. Sie entzündet sich dann auch auf Wasser, und wird, wenn sie in Petroleum aufgefangen, und dann mit Wasser behandelt wird, zinnoberroth. Die Materie, welche das Rohr verstopft, ist nicht Kalium, sondern ist eine dunkelgraue, zähe Masse, die Kalium enthält, welche nicht ohne Anwendung von Bohrer, oder Meißel und Hammer von der Röhre losgebracht werden kann, sich sehr leicht auf Wasser entzündet, nicht schmilzt, und bei der Destillation eine bedeutende Menge von Kalium, so wie Kohle und Kali, ausgiebt. Ist sie Kohlenstoff-Kalium? Ein solches muß es wohl geben, da Metalle mit schwächeren Affinitäten, als Kalium, sich mit Kohlenstoff verbinden. Oder ist sie nur ein mechanisches Gemenge von Kohle, wasserfreiem Kali und Kalium, dadurch entstanden, daß sich das Gemenge von Kohlenoxydgas und Kaliumgas im Heraustreten, bei der sinkenden Temperatur zu zersetzen anfängt, und sich also alle drei, innig mit einander vermischt, auf die innere Seite des weniger heißen Theiles des Rohres absetzen? Aber warum zersetzen sie sich nicht einander vollständig? — Diese letztere Vermuthung scheint mir doch die wahrscheinlichste, denn als wir ein Rohr vom Durchmesser eines gewöhnlichen Flintenlaufs gebrauchten, und das Gas also bei einem viel schnelleren Durchgang durch das Rohr heftiger abgekühlt wurde, erhielten wir weit mehr Kalium, und weniger von der verstopfenden Kruste.“

Durch die Güte Kindts erhielt ich mehrere der erwähnten Quecksilberflaschen, und es gelang mir mit ihnen die Darstellung des Kaliums unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie Wöhler und Berzelius

bemerkt haben. Beiden Beobachtern scheint jedoch entgangen zu seyn, daß die wässerige Lösung dieser besondern Materie beim freiwilligen Verdampfen eigenthümliche Krystalle absetzt. Diese erhielt ich zuerst im März 1824. Ich hoffte in Verbindung mit Dr. Wöhler, als demjenigen, welcher, soviel mir bekannt, zuerst diesen Gegenstand beachtet hatte, die Untersuchung derselben vornehmen zu können, aber die Gemeinschaftlichkeit der Arbeit wurde durch Umstände verhindert und mir die alleinige Untersuchung überlassen. Habe ich dieselbe auch bis jetzt noch nicht wegen Mangel an Materie und Zeit so weit geführt, als es zu wünschen wäre, so darf ich doch um so weniger die Bekanntmachung der bis jetzt Aufgefundenen hinauschieben, als die Aufmerksamkeit der Chemiker durch den Jahresbericht von Berzelius bereits auf diese Materie gerichtet ist, und es ihnen angenehm seyn muß, hierüber weitere Auskunft zu erhalten.

Glüht man verkohlten Weinstein in einer eisernen Flasche in einem stark ziehenden Windofen, und verbindet man die Flasche mittelst eines kurzen eisernen Rohres mit einem kupfernen, zum Theil mit Steinöl gefüllten Behälter, aus welchem eine Glasröhre das Gas in eine offene Glasflasche ausleitet, — so geht während der ganzen Operation ein Gas über, welches, angezündet, mit sehr heller, röthlich weißer Flamme verbrennt, und welches im nicht entzündeten Zustande, mit einem dicken, bräunlich grauen Nebel beladen ist, der sich in Gestalt von grauen Flocken in der Glasröhre und der Glasflasche niedersetzt. Setzt man die mit Flocken bedeckte Glasröhre und Flasche einige Tage bis Wochen der Luft aus, so werden die

Flocken theils grün (Gemisch aus Gelb und Grau) und zuletzt gelb und sogar krySTALLINISCH, theils werden sie roth. Wenig Wasser, welches man hinzufügt (die Flocken mögen ganz frisch seyn, oder schon an der Luft die genannte Farbenveränderung erlitten haben) löst den größten Theil derselben mit braungelber Farbe auf, und zwar oft ohne merkliche Entwicklung von Wasserstoffgas; es bleibt ein cochenillrothes Pulver unaufgelöst, dem nur bisweilen etwas Kohlignes beige-mengt ist, und welches sich bei einer größern Menge von Wasser ebenfalls völlig auflöst.

Auch in dem kupfernen Behälter und in dem eisernen Rohre findet sich viel von der obengenannten Materie, jedoch mit Kalium und Kohle gemengt.

Zum Beweise, daß weder der Weinstein, noch das Steinöl Antheil an der Bildung dieser Substanz haben, behandelte ich in einer noch nie zu einem solchen Zwecke verwandten eisernen Flasche ein Gemenge von 2 Pfund Potasche und 12 Unzen Holzkohlenpulver, und ließ den kupfernen Behälter ganz leer, so daß die Dämpfe nirgends mit Steinöl in Berührung kommen konnten; hier erzeugte sich die genannte Materie in eben so großer Menge, und die in der Glasröhre und Glasflasche sich ansetzenden Flocken waren viel voluminöser und trocken, während bei Gegenwart von Steinöl im Kupferbehälter dieses zum Theil verdampft, und dem Sublimat oft ein schmieriges Ansehen ertheilt.

Unterscheiden wir die sich in Gesellschaft von kohlenfaurem Kali in wenig Wasser auflösende *gelbe Materie*, von der sich in einer größern Menge dessel-

ben lösenden *rothen*, und betrachten wir jede insbesondere.

### I. Gelbe Substanz.

Löst man die graue Materie in wenig Wasser, und filtrirt, so bleibt auf dem Filter der größte Theil der rothen Substanz oft mit Kohle gemengt; das Filtrat ist braungelb, und braut gleich von Anfang an heftig mit Säure, ein Beweis von der Gegenwart kohlenfauren Kalis \*). Beim Abdampfen in höherer Temperatur erhält man auch aus derselben fast nichts, als braungefärbtes kohlenfaures Kali; läßt man dagegen die Flüssigkeit an der Sonne oder in mäßiger Ofenwärme, oder an freier Luft verdampfen, so schießen zuerst pomeranzengelbe Nadeln an, und erst am Ende erhält man Kryalle von doppelt-kohlenfaurem Kali, nebst einer braunen, nicht weiter untersuchten Mutterlange (deren Farbe von Steinöl oder durch das Kali aufgelöster kohligter Substanz herrühren könnte).

Die pomeranzenfarbigen Kryalle, welche ich krokonfaures \*\*) Kali nennen will, durch wiederhol-

\*) Graue Substanz schon  $\frac{1}{2}$  Stunde nach ihrer Erzeugung in Wasser gelöst und nach Döbereiners Methode über Quecksilber mit schwefelsaurem Manganoxydul zusammengebracht, braute nicht merklich auf, aber dann heftig beim Zusatz von Salzsäure, ein Beweis, daß einfach- (und nicht doppelt-) kohlenfaures Kali vorhanden war.

\*\*) Von το κρόκον, der Safran, oder das Eigelb, wegen der gelben und rotgelben Farbe der Krokonfäure und vieler ihrer Verbindungen. Sollte es sich bestätigen, daß sie eine Wasserstoffsäure ist, so wäre sie Hydrokrokonfäure zu nennen und ihr Radical: Krokon.

tee Auflösen in Wasser und KrySTALLISIREN gereinigt, zeigen folgende Eigenschaften:

Es sind pomeranzenfarbige, durchscheinende, dünne Nadeln, deren Grundform als eine rhombische Säule zu betrachten ist, mit Winkeln von ungefähr  $106^\circ$  und  $74^\circ$ ; durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten entstehen sechsseitige Säulen, mit 2 Winkeln von  $106^\circ$  und 4 von  $127^\circ$ , die gewöhnliche Gestalt dieser Substanz, und zwar besitzen die zwischen den Kanten von  $127^\circ$  liegenden Abstumpfungsflächen den lebhaftesten Glanz. Sie reagiren auf blaue und rothe Lackmustinktur weder sauer, noch alkalisch. Ihr Geschmack ist schwach salpeterartig. Wenn ihnen kein Steinöl anhängt, so sind sie völlig geruchlos.

*Verhalten des krokonfauren Kalis in offenem Feuer.* Bei sehr mäßigem Erwärmen dieses Salzes entwickelt dasselbe sein KrySTALLWASSER, und hiemit geht seine pomeranzengelbe Farbe in eine blascitronengelbe über; bei weiterem, nicht bis zum Glühenden Erhitzen, erfolgt plötzlich ein lebhaftes Verglimmen der KrySTALLE, und im Verhältniß, als das Feuer diese KrySTALLE durchwandert, geht ihre gelbe Farbe in die schwarze über. Der Rückstand ist ein Gemenge von kohlenfaurem Kali und von Kohle. Vor diesem Verglimmen zeigt sich auch ein Steinölgeruch, der aber nicht wesentlich seyn kann, da die Materie, wie oben bemerkt, auch bei Abwesenheit dieses Körpers gebildet wird.

*Erhitzung des krokonfauren Kalis in verschlossenen Gefäßen.* Es zeigen sich hiebei ungefähr dieselben Erscheinungen, wie beim Erhitzen an der Luft. Das Salz wurde zuerst unter Wasserverlust citronen-



gelb, und zeigte dann das eigenthümliche Verglimmen, wodurch es in eine kohlige Masse verwandelt wurde, welche noch die nadelförmige Gestalt der Krystalle besaß. In Augenblick des Verglimmens fand Gasentwicklung Statt, die jedoch aufhörte, sobald dasselbe vorüber war. Ein vorläufiger Versuch zeigte mir, daß das entwickelte Gas kohlenfaures Gas mit einer Beimischung von einem brennbaren Gase sey. Um die Menge und Natur der Gase genauer zu bestimmen, wurden 0,157 Grm. des Salzes in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre folgendermaßen vertheilt: Zu unterst kamen 0,024 Grm. Salz, darüber eine 1 Zoll dicke Lage frisch ausgeglühtes grobes Glaspulver, darauf das übrige, 0,113 Grm. betragende, Salz, und endlich wurde der übrige leere Theil der Röhre noch völlig mit Glaspulver gefüllt, um die atmosphärische Luft möglichst bei Seite zu schaffen. Nachdem diese Röhre mit einem engen Gasentwicklungsrohr und der Quecksilberwanne in Verbindung gesetzt war, erhitze ich zuerst den kleinern, untern Theil des Salzes. Mit dem hiebei entwickelten Gase mußte die wenige Luft des Apparats größtentheils ausgetrieben werden. Nach dem Glühen dieser untern Salzlage wechselte ich das zum Auffangen des Gases bestimmte Gefäß und erhitze jetzt auch die obere beträchtlichere Lage des Salzes, und endlich ließ ich den Apparat erkalten; so daß aus dem zweiten Auffanggefäß soviel Gas in den Apparat zurücktreten konnte, als im Anfang Luft aus demselben ausgetrieben worden war. Die beiden auf diese Weise erhaltenen Gasportionen betragen, auf 0° C. und 0,76 Meter Druck berechnet, zusammen 19,85 Würfelcentimeter. Die letztere rei-

nere Portion, welche 16,06 Würfelcentimeter betrug, erlitt durch Kali eine Umfangsverminderung um 9,44, wonach sich die Kohlensäure des sämmtlichen Gases zu 11,66 Würfelcentimeter annehmen lässt. Da 1000 Würfelcentimeter kohlenfaures Gas 1,98 Gramm wiegen, so beträgt das Gewicht des bei diesem Versuch erhaltenen 0,023 Gramm. Das durch Kali von der Kohlensäure befreite Gas der letzten Portion zeigte sich brennbar. 100 Maasse desselben mit überschüssigem Sauerstoffgas gemengt, verpufften durch den elektrischen Funken mit bläulichem Licht, unter einer Umfangsverminderung von 45,5 Maasse, und traten dann an Kali 66,1 Maasse kohlenfaures Gas ab. Wollte man annehmen, diese 66,1 Maass kohlenfaures Gas seyen durch Verbrennung von Kohlenoxydgas entstanden, so würde dieses ebenfalls 66,1 Maass betragen, und beim Verpuffen mit Sauerstoffgas eine Umfangsverminderung von 55 Maasse hervorgebracht haben. Da die Verminderung aber 12,5 Maasse weiter betrug, so wäre diese von der Gegenwart von 8,2 Maasse Wasserstoffgas abzuleiten. Uebrigens lege ich auf diese Berechnung keinen hohen Werth, theils weil die letzte Gasportion offenbar noch Luft beigemengt enthält, theils auch weil ich fand, dass beim Erlitzen des krockonfauren Kalis sich ein nach Steinöl riechender Dampf entwickelte, dessen Beimengung zum entwickelten Gase eine genaue Berechnung der Verpuffungsergebnisse unmöglich macht. Nur glaube ich als wahrscheinlich annehmen zu dürfen, dass 100 Maasse dieses Gases (wahrscheinlich neben etwas Wasserstoffgas) ungefähr 66 Maass Kohlenoxydgas enthielten, was auf die 2 Gasportionen zusammen 5,4

Würfelcentimeter oder beinahe 0,007 Gramm Kohlenoxyd beträgt.

Um die Menge und die Beschaffenheit des beim Glühen bleibenden Rückstandes genau zu bestimmen, wurden 0,259 Gramm des krockonfauren Kalis in einer Glaskugel, welche sich in eine feine Spitze endigte, mäsig geglüht. Hiebei entwickelte sich ein Gas, welches deutlich nach Steinöl roch. Das zersetzte Salz wog 0,160 Gr.; es hatten sich also 0,079 Gr. an Gas und Dampf entwickelt. Die rückständige kohlige Masse trat an Wasser reines kohlenfaures Kali ab \*), dem keine Spur von blaufaurem Kali beige mengt war und es blieb reine Kohle in nadelförmiger Gestalt zurück, welche, nach gehörigem Auswaschen im Feuer leicht und vollständig verzehrt wurde.

Aus den hier angegebenen Gewichtsbestimmungen ergibt sich folgendes: 0,157 Gramm des Salzes entwickelten 0,023 Gramm Kohlen Säure und 0,007 Gramm Kohlenoxyd gas (neben Wasser, Steinöldampf und vielleicht auch Wasserstoff gas). Dieses beträgt auf 100 des Salzes: 14,65 Kohlen Säure und 4,5 Kohlenoxyd. Ferner ließen 0,259 Gr. des Salzes nach dem Glühen 0,160 Gr. Rückstand, aus Kohle und kohlenfaurem Kali bestehend; dieses beträgt auf 100

\*) Das Salz wurde gleich nach der Beendigung des Versuchs untersucht, die Kohlen Säure konnte daher nicht erst von der Luft aus hinzugesetzt seyn. Bei einem andern Versuch brachte ich die bei abgehaltener Luft geglühte Masse über Quecksilber mit Wasser zusammen, wobei sie kein Wasserstoff gas entwickelte, zum Beweise, daß kein metallisches Kalium vorhanden war.

Salz 66,9 Rückstand. In diesem sind (zufolge des unten zu erzählenden Versuchs mit Schwefelsäure) 36,88 Theile Kali vorhanden. Dieses ist mit 16,93 Kohlenensäure zu 53,81 kohlenfaurem Kali verbunden, und die damit gemengte Kohle beträgt demnach:  $66,9 - 53,81 = 13,09$ . Hieraus läßt sich die Menge des in dem Salze enthaltenen Kohlenstoffs und Sauerstoffs (den Sauerstoff des Kalis und des Wassers nicht mitgerechnet) folgendermaßen finden: Die 4,5 Kohlenoxyd enthalten 2,57 Sauerstoff und 1,93 Kohlenstoff; die 31,58 Kohlenensäure (wovon 14,65 sich als Gas entwickelten und 16,93 beim Kali blieben) enthalten 22,97 Sauerstoff und 8,61 Kohlenstoff. Dazu kömmt endlich noch die, 13,09 Theile betragende, mit dem kohlenfauren Kali gemengte Kohle. So beträgt sämmtlicher durch diese Versuche in 100 Theilen des Salzes gefundener Kohlenstoff:  $1,93 + 8,61 + 13,09 = 23,63$  und sämmtlicher Sauerstoff, den des Kalis und des Wassers nicht mit gerechnet:  $2,57 + 22,97 = 25,54$ . Hiebei könnte der Kohlenstoff und Sauerstoff etwas zu stark bestimmt worden seyn, denn es wäre möglich, das Kohlenoxydgas rührte bloß daher, weil beim Glühen des Rückstandes die Kohle auf das kohlenfaure Kali zeretzend einwirkte.

*Glühen mit Kupferoxyd.* 0,05 Gramm des nicht entwässerten krokonfauren Kalis, mit der 40 bis 50fachen Menge Kupferoxyd innig gemengt und in der Röhre noch mit Kupferoxyd bedeckt, entwickelten in denjenigen Versuchen, welche ich wegen ihrer Uebereinstimmung für die genauesten zu halten geneigt bin, 19,0 bis 10,1 Würfelcentimeter kohlenfaures Gas bei 0° C. und 0,76 Meter Druck. Bei ei-

nigen andern Versuchen erhielt ich 18,26, 18,35 und 19,84 Würfelcentimeter. Da ein Liter oder 1000 Würfelcentimeter kohlenfaures Gas 1,98 Gramm wiegen, so geben demnach 0,050 Gr. wasserhaltiges krokonfaures Kali  $1000 : 19 = 1,98 : x = 0,03762$  Gr. kohlenfaures Gas, oder 100 Theile des Salzes geben 75,24 Theile des genannten Gases. Außerdem muß noch eine gewisse Menge Kohlenäure durch das Kali des Salzes zurückgehalten worden seyn, und da das Salz nach dem Versuche mit Schwefelsäure 36,88 Procent Kali enthält, da ferner beim Glühen von kohlenfaurem Kali mit Kupferoxyd nach Berzelius  $\frac{2}{3}$  des Kalis mit Kohlenäure verbunden bleiben, während das vierte  $\frac{1}{3}$  mit Kupferoxyd in Verbindung tritt, so müssen in der nach dem Glühen des krokonfauren Kalis mit Kupferoxyd rückständigen Masse  $48 : 36,88 = \frac{3}{4} \cdot 22 : x = 12,67$  Theile Kohlenäure (auf 100 des angewandten Salzes) zurückgeblieben seyn. Diese 12,67 Theile von Kali zurückgehaltene Kohlenäure machen mit den 75,24 Theilen Kohlenäure, welche sich als Gas entwickelten, 87,91 Theile Kohlenäure. Hieraus ergiebt sich die Menge des in 100 Theilen des wasserhaltigen Salzes befindlichen Kohlenstoffs auf  $22 : 6 = 87,91 : x = 23,97$  Theile, ein Resultat, welches mit dem durch Glühen des Salzes für sich erhaltenen (wobei sich 23,63 Procent Kohlenstoff ergaben) genügend übereinstimmt.

*Bestimmung des Wasser- und des Kaligehaltes.*  
0,432 Gramm an der Luft getrocknetes Salz wurden so lange der Hitze des Wasserbades ausgesetzt, als sie noch an Gewicht abnahmen. Schon in 2 Stunden war die Entwässerung beendigt. Der Gewichtsverlust

betrug 0,064 Gr. oder 14,8 Procent. Der trockene Rückstand, mit Wasser übergossen, nahm bald wieder seine frühere pomeranzengelbe Farbe an; als ich aber hiezu Vitriolöl mischte, welches entwässernd wirkte, so trat wieder die citronengelbe Färbung ein. Dieses Gemisch, welches einen großen Ueberschuß von Schwefelsäure enthielt, wurde behutsam erhitzt. Es bildete sich, ohne alles Aufbrausen, eine vollständige gelbe Lösung, welche beim Erkalten viele große blasgelbe, durchsichtige (nicht weiter untersuchte) Krytalle gab. Beim weiteren Erhitzen entwickelte das Gemisch einen schwachen Geruch nach Steinöl, welcher immer mehr dem der schwefligen Säure Platz machte, wurde schwarzbraun, und blähte sich stark auf, wie wenn Schwefelsäure mit einer organischen Materie erhitzt wird. Nach und nach, bei herannahender Glühhitze, verschwand die Farbe, und es blieb schwefelsaures Kali, welches, durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak von aller überschüssigen Schwefelsäure befreit, 0,292 Gramm wog. Hieraus ergeben sich 67,6 Procent schwefelsaures Kali oder 56,33 Procent reines Kali.

Bei Wiederholung dieses Versuchs erhielt ich an Wasser das eine Mal 15,4, das andere Mal 15,7 Procent und an schwefelsaurem Kali 67,57 Procent, was 56,74 Procent reines Kali anzeigt. Wahrscheinlich hielt das den letztern Versuchen unterworfenen Salz mehr hygroskopische Feuchtigkeit, wodurch zugleich die Kalimenge geringer ausfallen mußte.

*Verhalten gegen Salpetersäure.* Uebergießt man das krytallisirte Salz mit Salpetersäure, so erfolgt sogleich lebhaftes Aufbrausen und es bildet sich eine

farbloße Auflösung. Eben so wird die Auflösung des krockonfauren Kalis in Wasser durch Salpeterfäure augenblicklich entfärbt. Ich brachte 0,039 Gramm des Salzes in das zugefchmolzene Ende einer Glasröhre, und in deren obern Theil Salpeterfäure, verband diese Röhre mit einer Gasentwicklungsröhre, die ich unter Queckfilber leitete und veranlafste durch Neigen der ersten Röhre das Zusammentreten der Salpeterfäure mit dem Salze. Es erfolgte eine starke, aber fogleich beendigte Gasentwicklung; das entwickelt Gas betrug bloß 0,72 Würfelcentimeter, bei 0° C. und 0,76 Meter Druck, und liefs sich wegen der Beimischung einer großen Menge atmosphärischer Luft nicht untersuchen (wenigstens abforbirte Kali nicht 0,1 Würfelcentimeter, und der Rest verhielt sich wie Luft). Selbst bei Wiederholung dieses Versuches in einem kleinen Apparate und Hineinleiten in Kalkwasser erhielt ich nur zweideutige Spuren von Entwicklung von Kohlenfäure. Die Auflösung des Salzes in Salpeterfäure giebt beim Abdampfen keinen deutlichen Salpeter, sondern eine undeutlich krySTALLINISCHE gelbweiße Salzmasse. Dieselbe weiter erhitzt, färbt sich gelb, dann braun und schwarz und verpufft dann mäfsig, einen geringen köhligen Ueberzug lassend. Im Wasser löst sich die durch Abdampfen der salpeterfauren Lösung erhaltene Salzmasse leicht auf, zu einer farblosen Flüssigkeit, welche durch Kali gelb gefärbt wird, mit Barytwasser, Kalkwasser und Bleizucker reichliche blasgelbe Flocken und mit salpeterfaurem Queckfilberoxydul eine stärkere, mit Silberlösung eine schwächere weiße Trübung bewirkt. Kleefäure hat sich nicht gebildet, denn der mit Kalk-

wasser erzeugte Niederschlag ist leicht in destillirtem Essig löslich; die durch Kali erzeugte gelbe Färbung könnte vermuthen lassen, daß durch Sättigung der Salpetersäure das ursprüngliche Salz wieder hergestellt wäre, allein die durch Kali erzeugte gelbe Farbe verschwindet wieder beim Aussetzen an die Luft, so wie auch das durch die Salpetersäure mit dem krokonfauren Kali bewirkte Aufbrausen gegen eine solche Ansicht spricht. Es ist wahrscheinlicher, daß die Säure des krokonfauren Kalis durch die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure in eine andere, verwandte Säure verwandelt wird, wobei sich zugleich salpeterfaures Kali bilden mag.

*Verhalten gegen Chlor.* Leitet man Chlorgas über das in einer Röhre befindliche trockene Salz, so erleidet es keine besondere Veränderung, selbst nicht bei einer gelinden bis zur Verflüchtigung des Kry stallwassers gehenden Erwärmung; wenigstens behält das Salz seine gelbe Farbe und zeigt gegen Blei- und Silberauflösung die gewöhnliche Reaction. Bringt man dagegen Chlor zu der wässerigen Lösung des krokonfauren Kalis, so bildet sich sogleich eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen eine weisse Salzmasse liefert, und welche Barytwasser und Bleizucker in ähnlichen blasgelben Flocken fällt, wie das durch Salpetersäure veränderte Salz. Demnach wirkt das Chlor wahrscheinlich auf ähnliche Weise umwandelnd auf die Säure des Salzes, wie die Salpetersäure.

*Verhalten zu Jod.* Die wässrige Lösung des krokonfauren Kalis, mit Jod erwärmt, löst nur eine kleine Menge desselben unter etwas stärkerer Fär-



hang auf, und gibt dieselben Niederschläge mit Blei- und Silberlösung, wie zuvor.

*Verhalten zu einigen andern Reagentien.* Das krokonfaure Kali ist sehr wenig in Weingeist von 36° B. löslich, welcher dadurch eine sehr blafsgelbe Farbe erhält, während der ungelöst bleibende Theil des Salzes in den entwässerten citronengelben Zustand übergeht; es löst sich durchaus nicht in absolutem Weingeist. In kaltem Wasser löst es sich in mässiger, in heissem in reichlicher Menge und letztere Lösung läfst beim Erkalten viele Nadeln anschiefsen. Die wässrige Lösung ist gelb, und zeigt folgende Reactionen:

Salpetersäure entfärbt dieselbe bald unter sehr schwacher Gasentwicklung.

Salzsäure und Ammoniak zeigen keine bemerkliche Wirkung.

Mässig concentrirtes wässriges Kali bewirkt blofs, dafs sich ein Theil des Salzes nach einiger Zeit in Nadeln ausscheidet.

Barytwasser und salzsaurer Baryt erzeugen einen dicken blafsgelben pulverigen, in Salzsäure löslichen Niederschlag (ohne Zweifel von krokonfaurem Baryt).

Salzsaurer Kalk giebt über Nacht viele citronengelbe, körnige sehr wenig, mit sehr blafsgelber Farbe, in Wasser lösliche Krytalle (von krokonfaurem Kalk); auch Kalkwasser gibt nach längerer Zeit einige von diesen Körnchen.

Bitterfalz, Alaun, faures salzsaures Titanoxyd, salzsaures Chromoxydul, salzsaures Uranoxyd, salzsaures Manganoxydul, salzsaures Kobaltoxyd, salzsaures Nickeloxyd und schwefelsaures Zinkoxyd zeigen

nichte Besonderes; nur findet sich beim Chromfalz eine etwas dunklere, bläulich grüne und beim Uranfalz eine lebhaft braungelbe Färbung, und das Gemisch des krokonsauren Kalis mit salzsaurem Kobalt setzt über Nacht Krystalle von unverändertem krokonsauren Kali ab.

Saures salzsaures Antimonoxydul und saures salpetersaures Wismuthoxyd geben dicke citronengelbe Niederschläge, im Ueberschufs des schweren Metallsalzes löslich.

Aus salzsaurem Zinnoxydul schlägt das krokonsaure Kali ein pomeranzengelbes Pulver nieder.

Mit Bleizucker entstehen reichliche citronengelbe Flocken, die sich in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit auflösen.

Eisenvitriol wird durch das krokonsaure Kali stark braungelb gefärbt, salzsaures Eisenoxyd giebt damit eine in Masse schwarze, in dünnen Theilen graurothe, übrigens klare Flüssigkeit.

Kupfervitriol bildet damit anfangs eine klare grüne Flüssigkeit, doch schiefen nach einigen Stunden dunkel pomeranzengelbe, durchsichtige krySTALLINISCHE Körner daraus an, welche, auf einem Platinblech erhitzt, ein leises Verpuffen mit Rankenprühen zeigen, ohne einen alkalischen Rückstand zu lassen, (also krokonsaures Kupferoxyd). Aus saurem, salzsaurem Kupferoxydul schlägt das wässrige krokonsaure Kali anfangs weißes Chlorkupfer nieder; beim längeren Aussetzen an die Luft erzeugen sich dann die eben erwähnten Körner von krokonsaurem Kupferoxyd.

Salpetersaures Quecksilberoxydul verhält sich gegen das krockonfaure Kali, wie der Bleizucker, nur ist das krockonfaure Quecksilberoxydul schwieriger in Salpetersäure löslich.

Sublimat bleibt mit dem krockonfaurem Kali anfangs unverändert, doch scheidet sich nach mehreren Stunden etwas weißes Pulver (Calomel?) ab.

Salpetersaures Silber gibt mit krockonfaurem Kali reichliche morgenrothe Flocken, die sich in Salpetersäure leicht und mit schwacher Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit auflösen.

Aus salzsaurem Goldoxyd schlägt das krockonfaure Kali sogleich metallisches Gold nieder; der Niederschlag nimmt beim Erhitzen beträchtlich zu; allein wenn man die Flüssigkeit auch mehrere Stunden erhitzt, und das niedergeschlagene Gold durch das Filter geschieden hat, so erfolgt bei weiterem Erhitzen und Abdampfen ein neuer Niederschlag. So erhielt ich im Ganzen von 100 Theilen des Salzes über 254 Theile reducirtes Gold, welche 30,7 Theilen Sauerstoff, die durch das Salz dem Gold entzogen wurden, entsprachen; da jedoch öfters filtrirt worden war, und die Materie des Filters zur Reduction beitragen konnte, so scheint mir dieser Versuch zu keiner Berechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geeignet.

*Abscheidung der Krockonsäure.* Fein gepulvertes krockonfaures Kali wurde mehrere Stunden unter öfteren Umschütteln mit absolutem Weingeist digerirt, dem eine kleine Menge Vitriolöl beigemischt war, bis die Flüssigkeit verdünnten sauren salzsauren Baryt nicht mehr niederschlug. Die filtrirte blasgelbe wein-

geistige Flüssigkeit liefs beim Abdampfen auf dem Wasserbade die reine Säure zurück, in Gestalt eines lebhaft citronengelben undurchsichtigen Ueberzugs, der aus einem feinkörnigen Pulver bestand. Diese Säure löste sich sehr leicht mit blas citronengelber Farbe in Wasser, und krytallisirte daraus bei freiwilligem Verdampfen in pomeranzengelben durchsichtigen Körnern und Nadeln, welche sich in der Siedhitze des Wassers nicht veränderten. Sie war geruchlos, schmeckte stark sauer und zugleich herb, gleichsam eisenartig, und röthete stark Lackmus. Beim stärkeren Erhitzen hinterliefs sie eine sich schnell verzehrende Kohle und es blieb kein sichtbarer Rückstand, auch nahm ein Tropfen gerötheter Lackmustinktur, in den Platinlöffel gegossen, in welchem die Säure verbrannt worden war, keine blaue Farbe an. Dieses Verhalten, so wie das gegen wässriges Kali, mit welchem diese Säure schon in der Kälte nach einiger Zeit Nadeln von krokonsaurem Kali erzeugte, das Verhalten gegen salzsaurem Baryt, mit welchem diese Säure einen blasgelben, in Salzsäure völlig löslichen Niederschlag hervorbrachte und endlich das Verhalten gegen Blei-, Quecksilberoxydul- und Silberlösung, mit welchen die Säure dieselben Niederschläge bildete, wie das krokonsaure Kali — Alles dieses bestimmt mich, die auf die eben angegebene Art erhaltene Substanz für reine Krokonsäure zu halten.

Einige frühere Versuche, diese Säure zu bereiten, gaben ein minder genügendes Resultat, doch verdienen auch diese eine Erzählung, da sie die Verhältnisse dieser Säure weiter aufhellen.

Ich bereitete zuerst krockonfaures Bleioxyd durch Fällen des salpeterfauren Bleioxyds mit krockonfaurem Kali, und suchte dieses nach dem Auswaschen durch Schwefelsäure oder Hydrothionsäure zu zersetzen.

Wenn man eine bedeutende Menge krockonfaures Bleioxyd mit Wasser und einem Tropfen Vitriolöl selbst 8 Tage lang auf dem Wasserbade digerirt, so nimmt zwar die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, allein sie behält immer viel Schwefelsäure, und der Bodensatz gibt durch seine gelbe Farbe zu erkennen, daß er nur einem sehr kleinen Theile nach zersetzt ist. Das Filtrat giebt beim Abdampfen einen hellbraunen durchsichtigen Syrup, welcher etwas KrySTALLINISCHES enthält, aber offenbar keine reine Krockon säure, sondern größtentheils Schwefelsäure ist.

Vertheilt man krockonfaures Bleioxyd in Wasser und leitet einen Strom von hydrothionsauren Gasen hindurch, so erfolgt die Zersetzung und Umwandlung in Schwefelblei sehr langsam. Das Filtrat hat eine bräunlich gelbe Farbe, die während des Stehens an der Luft und Abdampfens immer dunkler brauner wird, und dabei, auch wenn längst alle Hydrothionsäure verjagt seyn muß, noch immer ein gelbweißes Pulver von Schwefel absetzt; die bis auf einen kleinen Punkt abgedampfte Flüssigkeit, sich selbst an der Luft überlassen, trocknet, zu einer braunen, extractartigen Masse aus, worin etwas wenigens Nadelförmiges zu bemerken ist. Diese Masse löst sich wieder vollständig in Wasser, mit dunkelbrauner Farbe, röthet stark Lackmus, erzeugt dicke dunkelbraune Flocken mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser, die sich in Salzsäure lösen, fällt auf ähnliche Weise

salzsaures Zinnoxydul, Bleizucker, salpetersaures Queckfilberoxydul, und salzsaures Silber und giebt einen heller braunen, flockigen Niederschlag mit Alaun, Sublimat und salzsaurem Goldoxyd. Sättigt man diese braune Säure mit Kali, so entsteht eine eben so braune Flüssigkeit, welche beim Abdampfen und Erkalten Krytalle liefert, mit einer dunkelbraunen Mutterlauge umgeben; die Krytalle, durch Auspressen zwischen Fließpapier und wiederholtes Auflösen in Wasser gereinigt, verhalten sich wie gewöhnliches krokonfaures Kali, und geben mit Blei- und Quecksilberfalz den schönen gelben, mit Silberfalz den gelbrothen Niederschlag. Dafs diese braune Säure Schwefel enthalte, beweisen folgende Versuche: Sie schlägt aus salzsaurem Baryt reichliche braune Flocken nieder, welche sich fast gänzlich in Salzsäure lösen; kocht man aber dieses Gemisch mit Salpetersäure, so entfärbt es sich anfangs, und wird ganz klar, dann aber entsteht eine starke, weifse Trübung, ohne Zweifel von schwefelsaurem Baryt. Eben so erhält man durch Glühen dieser Säure mit reinem doppelt-kohlensauren Natron und Salpeter einen Rückstand, der Schwefelsäure enthält. Sollte die durch Hydrothionsäure abgefchiedene Krokonfäure Schwefel aus derselben aufnehmen, und sich, wenigstens zum Theil, in Schwefelkrokonfäure verwandeln, auf ähnliche Weise, wie sich bei der Zersetzung des Cyanqueckfilbers durch Hydrothionsäure etwas Schwefelblausäure erzeugt?

Auch durch Fällung von überschüssigem salpetersaurem Silber mit krokonfaurem Kali bereitete ich krokonfaures Silberoxyd, und zersetzte dieses durch Salz-

säure. Diese Zerfetzung erfolgte sehr rasch und vollständig, selbst in der Kälte, und die Flüssigkeit enthielt nichts von Salzsäure, wenn man einen Ueberschuß von krokonsaurem Silber anwandte. Die erhaltene citronengelbe Flüssigkeit liefs jetzt beim Abdampfen neben dem gelben pulverigen Ueberzug von reiner Krokonsäure einige Nadeln, welche bei dem Glühen einen alkalischen Rückstand gaben. Da das krokonsaure Silberoxyd so lange ausgewaschen worden war, bis das Waschwasser nicht mehr durch Salzsäure getrübt wurde, so konnte das beim Verbrennen bleibende Kali nicht von, dem Niederschlage beigemischt gebliebenem salpetersauren Kali herrühren, sondern wahrscheinlich enthielt der durch Silberlösung mit krokonsaurem Kali erzeugte Niederschlag neben Silberoxyd und Krokonsäure eine gewisse Menge Kali chemisch gebunden, wie dieses durch das Folgende noch wahrscheinlicher wird. Als ich die zur Trockne abgedampfte gelbe Säure in wenig Wasser aufnahm, so färbten sich die pomeranzengelben Nadeln schön roth, und lösten sich allmählig auf; doch blieben gelbweisse Schuppen übrig, welche im Feuer eine Art Verpuffen zeigten, und einen Rückstand liefsen, der nicht blofs alkalisch reagirte, sondern zugleich Silber enthielt (also vielleicht eine eigenthümliche Verbindung von Krokonsäure, oder durch Salpetersäure veränderter Krokonsäure, mit Silberoxyd und Kali zugleich). Die obige wässrige Lösung der unreinen Säure wurde nochmals durch überschüssiges salpetersaures Silberoxyd gefällt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit war farblos, nahm aber beim Zusatz von Ammoniak eine dunkel-

rothe Farbe an, welche am Licht in eine starke, schwarze Trübung überging. Der Niederschlag hatte die gewöhnliche morgenrothe Farbe, und gab, durch eine unzureichende Menge von Salzsäure zersetzt, eine citronengelbe Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen eine eben so gefärbte zähe Masse liefs. Diese zeigte nun zwar die gewöhnlichen gelben Fällungen des Bleis und Quecksilberoxyduls, röthete stark Lackmus u. s. w., bildete aber mit Silberlösung eine schwach weifs getrübtte Flüssigkeit, welche beim Zusatz von Ammoniak wieder die rothe, am Licht in Schwarz übergehende Färbung zeigte. Auch liefs selbst diese Säure nach dem Glühen einen alkalischen Rückstand, der jedoch kein Silber enthielt. Diese Erscheinungen, welche noch mannigfaltige Verhältnisse und Umwandlungen der Krokonsäure vermuthen lassen, beweisen wenigstens, dafs sich auch vermittelst des Silbers keine reine Krokonsäure darstellen läfst.

*Zusammensetzung des krokonsäuren Kalis und der Krokonsäure.* In 100 Theilen des krokonsäuren Kali's sind nach den oben erwähnten Versuchen gefunden worden

		im Mittel
Kali . . .	36,74 bis 36,88	— 36,81
Kohlenstoff .	23,63 — 23,97	— 23,80
Sauerstoff .	25,54 — —	— 25,54
Wasser . .	14,81 — 15,75	— 15,28

---

101,33

Dieses Ueberschusses ungeachtet möchte ausserdem noch eine kleine Menge von Wasserstoff in diesem Salz anzunehmen seyn. Der Ueberschuß wird



erklärlich, wenn man bedenkt, wie schwierig Kohlenstoff und Sauerstoff in solchen Verbindungen mit Genauigkeit zu bestimmen sind; ferner, daß ich mich zur Bestimmung des Sauerstoffs bloß des Versuchs bediente, daß ich das Salz in einer verschlossenen Röhre glühte und theils untersuchte, wie viel kohlenfaures und Kohlenoxydgas entwickelt wurden, theils berechnete, wie viel Kohlenäure beim Kali bleiben mußte. Schon oben gedachte ich der Möglichkeit, daß das Kohlenoxydgas zum Theil von Zersetzung des kohlenfauren Kalis durch die damit vermengte Kohle herrührt, und in diesem Falle hätte ich dieselbe Menge Sauerstoff zweimal in Rechnung gebracht, nämlich einmal als Kohlenoxydgas und zweitens als Kohlenäure des kohlenfauren Kalis. Die Menge des Kohlenstoffs kann außerdem zu groß gefunden worden seyn, wegen anhängenden Steinöls und das Krytallwasser wegen anhängenden hygroskopischen Wassers. Andererseits ist die Kalimenge eher zu klein gefunden worden, weil bei dem Abdampfen des Salzes mit Schwefelsäure das Aufwallen der Masse nicht ganz zu vermeiden ist, wobei leicht ein wenig Kali herauspritzen kann. Zur Annahme von Wasserstoff in der Krokonsäure bin ich aus theoretischen Gründen geneigt. Denn sonst bestände sie bloß aus Sauerstoff und Kohlenstoff, und zwar ist das Verhältniß des Sauerstoffs zu Kohlenstoff in dieser sehr starken Säure geringer, als im nicht fauren Kohlenoxyd. Man kann deshalb diese Säure mit größerer Wahrscheinlichkeit als eine Wasserstoffsäure mit zusammengesetztem Radical ansehen, und so wie Kohlenstoff mit Stickstoff das Radical der Blausäure und Kohlen-

stoff mit Schwefel das Radical der Xanthog-nsäure ist, so könnte Kohlenstoff mit Sauerstoff das Radical der Krokonsäure ausmachen. Es spricht hierfür außerdem die Bildung des krokonsäuren Kalis. Denn die bei der Kaliumdarstellung sich sublimirende graue Substanz, liefert erst mit Wasser eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher das krokonsäure Kali anschießt und dieses behält dann, selbst nach möglichster Entwässerung eine gelbe Farbe, ohne in den grauen Zustand zurück zu kehren. Nach diesen Betrachtungen und den erhaltenen Resultaten möchte ich die Zusammensetzung des krokonsäuren Kalis und der Krokonsäure folgendermaßen stöchiometrisch berechnen:

		Mischungsgewicht		Versuch
	Kali . . .	1 — 48	— 37,21	— 36,81
Krokonsäure	{	Kohlenstoff .	5 — 30	— 26,23 — 23,80
		Sauerstoff .	4 — 32	— 24,81 — 25,54
		Wasserstoff .	1 — 1	— 0,77 — —
		Kry stallwasser	2 — 18	— 13,95 — 15,28

Kry stallisirtes krokonsäures Kali 1 — 129 — 100,00 — 101,33

*Vermuthungen über die Bildung der grauen Substanz des krokonsäuren Kalis.* Die graue Materie wird entweder in der eisernen Flasche selbst erzeugt, bei der Einwirkung überschüssiger Kohle auf kohlenfaures Kali, und entwickelt sich in Verbindung mit Kalium und Kohlenoxydgas oder einem ähnlichen Gase; oder die graue Materie erzeugt sich erst in dem eisernen Rohre und den übrigen kältern Theilen des Apparats bei der zeretzenden Einwirkung des Kaliums auf das sich mit demselben entwickelnde Kohlenoxydgas. Bei der Annahme der erstern Ansicht ist die Gegenwart von völlig gebildetem kohlen-

sauren Kali in der grauen Substanz schwierig zu erklären, da dieses bei der gegebenen Hitze unmöglich so reichlich verdampfen kann, und also wenigstens von diesem angenommen werden muß, daß es erst durch die Wirkung des Kaliumdampfes auf das Kohlenoxydgas regenerirt worden ist. Nimmt man letztere Meinung an, so muß sich die graue Substanz auch beim Erhitzen von Kalium mit Kohlenoxydgas darstellen lassen. Diesen Versuch habe ich zweimal angestellt, indem ich, nach Gay-Lussacs und The-nards Methode, durch Eisen bereitetes Kalium in einer gebogenen Glasglocke mit durch Chlorcalcium getrocknetem Kohlenoxydgas zusammenbrachte und nicht bis zum Glühen, sondern nur so weit erhitzte, daß die Absorption des Kohlenoxydgases vor sich ging. Hierbei erzeugte sich jedesmal eine braune und schwarze Masse, welche sich in Wasser mit brauner Farbe löste, welche Lösung aber weder bei freiwilligen Verdampfen an der Luft Nadeln von kohlensaurem Kali lieferte, noch auch, nach der Neutralisation mit Essigsäure, die angeführten Reactionen gegen Blei-, Quecksilber-, und Silberfalze zeigte. Nur das fand ich bemerkenswerth, daß diese Lösung dem aus kohlstoffhaltigen Eisen durch wässerige Säure entwickelten Wasserstoffgas höchst ähnlich roch. Das Mißlingen dieser Versuche ist übrigens nicht hinreichend, die zweite Ansicht zu widerlegen, denn es gehört vielleicht zur Bildung der grauen Substanz aus Kalium und Kohlenoxydgas eine bestimmte Temperatur, wenn nicht noch andere, bei der Kaliumbereitung Statt findende Umstände auf die Bildung dieser Substanz einfließen.

Wollte man versuchen, die bei der Kaliumbereitung Statt findende Bildung der grauen Substanz aus Kohlenoxydgas und Kalium stöchiometrisch zu entwickeln, so hätte man von der eben gegebenen Zusammensetzung des krokenfauren Kalis auszugehen. Diese als richtig vorausgesetzt, würde man anzunehmen haben, daß derjenige Theil der grauen Substanz, welcher sich in Wasser zu krokenfaurem Kali auflöst, 1 Mischungsgewicht Kalium, 5 Kohlenstoff und 4 Sauerstoff oder 1 Mischungsgewicht Einfach-Kohlenstoff-Kalium und 4 Kohlenoxyd enthalte, und daß, beim Hinzutreten des Wassers, das Kalium durch Aufnahme von Sauerstoff in Kali, der Kohlenstoff und Sauerstoff durch Aufnahme von Wasserstoff in Kroken Säure verwandelt werde. Außerdem enthält jedoch die graue Substanz kohlenfaures Kali, ferner eine *Materie*, die sich mit Wasser in rothe Substanz verwandelt, und häufig auch Kalium (welches wohl die alleinige Ursache des Aufbrausens mit Wasser und der Entzündlichkeit der grauen Substanz seyn möchte, sofern diese Erscheinungen sich nicht immer darbieten) und Kohle. Es läßt sich nun zwar leicht annehmen, daß, während ein Theil des Kaliums sich durch den Sauerstoff von Kohlenoxydgas in Kali verwandelt, ein anderer Theil Kalium den Kohlenstoff des Kohlenoxydgases aufnimmt, und daß dieses Kohlenstoff-Kalium noch unzerlegtes Kohlenoxyd mit sich verbindet; aber genauer anzugeben, wie sich hierbei kohlenfaures Kali, Kohle und die sich mit Wasser in rothe Substanz verwandelnde *Materie* erzeugt, ist vor der Hand um so weniger mög-

lich, als die Zusammenfetzung der Letztern noch nicht bekannt ist.

## II. Rothe Substanz.

Die sehr kleine Menge, welche ich von dieser erhalten konnte, entschuldigt, wenn ich hier nur einige wenige ihrer Verhältnisse darlege. Es wird dieses wenigstens hinreichen zu zeigen, daß diese rothe Substanz zwar mehrere Verschiedenheiten von der gelben oder dem krokonfauren Kali zeigt, aber durch oxydierende Einwirkungen in dieselbe übergeht. Nach obigem überzieht sich die Glasflasche, welche man mit dem Kaliumapparat in Verbindung bringt, mit grauen Flocken, welche sich an der Luft theils in eine gelbe krySTALLISCHE Substanz (krokonfaures Kali), theils in eine pulvrige oder schmierige rothe verwandelt. Beide sind nicht scharf getrennt, und auch der rothen Substanz hängt viel gelbe an. Ich schabte aus solchen Flaschen den rothen Theil besonders heraus, und behandelte ihn mit wenig kaltem Wasser, welches die gelbe Substanz nebst einen Theil der rothen löste, und einen Theil der letztern ungelöst liefs, den ich auf einem Filter sammelte, und mehr durch Auspressen als durch Auswaschen (wobei sich alles gelöst haben würde) reinigte. Daß hiebei noch immer etwas gelbe Substanz zurückbleiben mußte, ist nicht zu bezweifeln, und die rothe Substanz hielt auch in der That etwas KrySTALLINISCHES beigemengt, was vielleicht bloß krokonfaures Kali war.

Die einigermaßen gereinigte rothe Substanz erschien als ein lebhaft cochenillrothes Pulver. Beim Erhitzen verbrannte sie mit harziger Flamme, und

weißem, etwas gewürzhaft riechenden Rauche, und liefs eine kohlige, schwierig verbrennliche Masse, und zuletzt kohlenfaures Kali. Salpetersäure löste die rothe Substanz unter Entfärbung und schwachem Aufbrausen auf; beim Abdampfen dieser Flüssigkeit entwickelte sich ein durchdringender Geruch nach Moschus; es blieb eine gelbe durchsichtige Salzmasse, deren wässrige Lösung Bleizucker stark gelbweiß und salpetersaures Queckfilberoxydul stark weiß fällte, und welche beim Erhitzen sich schwärzte und, dem Schiefspulver ähnlich, verpuffte.

Die rothe Substanz löst sich ziemlich leicht in Wasser, mit dunkler pomeranzengelber Farbe. Wird diese Lösung vor Luft verwahrt, z. B. in einer Glasröhre über Queckfilber, so bleibt sie Tage lang, selbst im Sonnenlicht, unverändert; auch läst diese Lösung beim Abdampfen zur Trockene wieder eine rothe Materie. Wird dagegen diese pomeranzengelbe Lösung einige Stunden der freien Luft dargeboten, so wird sie bald blasfgelb und liefert dann beim Abdampfen nichts als Nadeln von krokonfaurem Kali; so wie sie dann auch den Bleizucker nach Art dieses Salzes fällt.

Die frische (noch pomeranzengelbe) wässrige Lösung der rothen Substanz zeigt folgende Reactionen. Salpetersäure entfärbt sie gänzlich. Barytwasser erzeugt reichliche braunrothe Flocken, welche an der Luft in längerer Zeit erst gelbbraun, dann citronengelb (zu krokonfauren Baryt) werden. Kalkwasser giebt wenig blasfrothe Flocken, welche wenigstens in 3 Stunden noch keine Farbenveränderung zeigen. Salzaures Zinnoxydul giebt dunkelrothe Flocken, welche nach 3 Stunden noch unverändert erscheinen. Bleizucker

erzeugt eben solche, welche in 3 Stunden braun werden und so bleiben. Salpeterfaures Quecksilberoxydul erzeugt schön karminrothe Flocken, welche sich in 4 Stunden nicht verändern. Salpeterfaures Silber giebt rothschwarze Flocken. Aus salzsaurem Goldoxyd fällt die wässrige rothe Substanz metallisches Gold mit blauer Färbung. Aus Sublimat schlägt sie erst nach längerer Zeit etwas weißes Pulver (ohne Zweifel Calomel) nieder. Auf saures salzsaures Antimon- und Kupferoxydul wirkt sie wie bloßes Wasser. Mit Eisenvitriol bewirkt sie eine braune, bald in Grün übergehende Färbung; mit salzsaurem Eisenoxyd eine rothschwarze Färbung, auf welche in 4 Stunden fast völlige Entfärbung folgt, ohne alle Fällung. Keine merkliche Reaction zeigt sich mit Alaun, Zinkvitriol, Kupfervitriol, salzsaurem Nickel, salzsaurem Kobalt, schwefelsaurem Mangan, salzsaurem Uran und schwefelsaurem Titan.

Im wässrigen Ammoniak löst sich die rothe Substanz sehr leicht mit dunkel pomeranzengelber Farbe, und diese Auflösung giebt beim Abdampfen wieder einen rothen Rückstand. Kali löst die in Ueberschuß angewandte rothe Substanz mit blas pomeranzengelber Farbe, und beim Abdampfen erhält man Nadeln von krokonsaurem Kali. Der nicht vom Kali gelöste Theil der rothen Substanz in Wasser gelöst, giebt mit salpeterfaurem Quecksilberoxydul noch dieselbe rothe Fällung, wie vor der Behandlung mit Kali. Auch wenn man die wässrige Lösung der rothen Substanz mit etwas Kali bei gewöhnlicher Temperatur mischt, so wird die Flüssigkeit sogleich blässer, und setzt an der Luft in kurzer Zeit Nadeln von krokonsaurem Kali ab. In Salzsäure löst sich die rothe Substanz mit

blafsgelber Farbe, und giebt beim Abdampfen einen bräunlich gelben Rückstand, dessen Lösung in Wasser das salpeterfaure Queckfilberoxydul gelb fällt.

Nach allem diesen scheint die rothe Substanz krokonfaures Kali + etwas Wasserstoff oder Kohlenstoff oder — etwas Sauerstoff zu seyn, oder Kali in Verbindung mit einer Säure, die sich von der Krokonfäure durch einen größern Gehalt an Wasserstoff oder Kohlenstoff, oder geringern Gehalt an Sauerstoff unterscheidet, welcher Ueberschuß an brennbarer Materie oder Mangel an Sauerstoff jedoch durch geringe oxydirende Veranlassungen aufgehoben wird.

---