kohlensaures Natron und Aether; mit alkoholischer Kalilauge Kaliumcyamidokohlensäureäther, kohlensaures Kali, Alkohol und Wasser; mit Ammoniak Cyamidokohlensäureäther und Urethan.

9) Aethylcyamidokohlensäureäther ist polymer dem Cyansäureäther und isomer dem Dicyansäureäther.

10) Weder Cyamidodikohlensäureäther, noch Cyamidokohlensäureäther lassen sich nach Analogie gewöhnlicher Aether verseifen.

Die dieser Abhandlung zu Grunde liegenden Versuche wurden im Wintersemester 1875/76 und dem darauf folgenden Sommersemester im chemischen Laboratorium des physiologischen Instituts zu Leipzig ausgeführt. Schliessend nehme ich an dieser Stelle Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. Drechsel, für das rege Interesse, welches er stets meinen Untersuchungen gezollt, so wie für seine freundlichen Rathschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ueber die Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien;

von

Dr. E. Drechsel.

(Hierzu eine Figurentafel.)

Trotz der zahlreichen Untersuchungen über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand finden sich in der Literatur noch wenig übereinstimmende Angaben darüber; besonders zeigen die Mittheilungen über die für die völlige Abscheidung des kohlensauren Kalks nöthige Zeit gar mannichfache Differenzen, so dass es mir aus noch anzugebenden Gründen geboten erschien, einige neue Versuche in dieser Richtung anzustellen. Für mich handelte

es sich zunächst um Beantwortung der Frage: in wie weit ist die Abscheidung von kohlensaurem Kalk beim Erhitzen einer ammoniakalischen Flüssigkeit als ein Zeichen für die Anwesenheit von Carbaminsäure zu betrachten? Nach den bisherigen Angaben kann dies nur in beschränktem Maasse geschehen, da auch bei Abwesenheit von Carbaminsäure die Fällung des kohlensauren Kalks erst nach längerer Zeit, resp. beim Erhitzen vollständig werden (Fresenius, Divers), oder gar der kohlensaure Kalk in alkalischen Flüssigkeiten, namentlich Kalkwasser, in der Kälte so löslich sein soll, dass er sich beim Erhitzen als Niederschlag neben Kalkhydrat ausscheidet (Hofmeister)¹⁾. Im Folgenden wird sich zeigen, in wie weit meine Versuche die vorhandenen Angaben bestätigen, berichtigen oder ergänzen.

Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron, so entsteht ein flockiger, gelatinöser Niederschlag, und die abfiltrirte Flüssigkeit trübt sich beim Kochen, auch wenn sie überschüssiges Chlorcalcium enthält. Filtrirt man aber nach Divers²⁾ nach einigen Tagen ab, so wird die Flüssigkeit beim Kochen nicht mehr getrübt. Nach dieser Zeit aber ist der Niederschlag krystallinisch geworden, und es lag daher der Gedanke nahe, die völlige Ausfällung dadurch zu beschleunigen, dass der Niederschlag sobald als möglich in den krystallinischen Zustand übergeführt wurde. Der Versuch zeigte die Richtigkeit dieser Voraussetzung. 10 Cc. einer Lösung von kohlensaurem Natron (1 Cc. = 0,05305 Grm. Na_2CO_3) wurden mit 15 Cc. einer völlig neutralen Chlorcalciumlösung (1 Cc. = 0,0555 Grm. CaCl_2 , diese war also stark im Ueberschuss vorhanden) und 10 Cc. Wasser versetzt und kräftig geschüttelt, bis der Niederschlag völlig krystallinisch geworden war, was ungefähr 15 Minuten dauerte. Nach dieser Zeit wurde

¹⁾ Pflüger's Archiv f. Physiol. **12**, 340. — Dies. Journ. [2] **14**, 177.

²⁾ Jahresber. 1870, S. 308.

abfiltrirt; das Filtrat blieb beim Kochen völlig klar. Die Fällung des kohlensauren Kalks war also ganz vollständig gewesen. Bei einem anderen Versuche aber, wo die Flüssigkeiten etwas concentrirter waren, wurde der ursprünglich amorphe Niederschlag selbst durch 20 Minuten lang fortgesetztes Schütteln nicht völlig krystallinisch, und das Filtrat davon trübte sich beim Kochen. Es geht hieraus mit aller Bestimmtheit hervor, dass es lediglich von der Beschaffenheit des Niederschlages abhängt, ob die Fällung eine vollständige ist oder nicht, und dass, wie in vielen anderen Fällen, so auch hier, heftiges Schütteln das Krystallinischwerden und die völlige Abscheidung des noch gelösten kohlensauren Kalks wesentlich beschleunigt. Unter gewissen Umständen geht diese Umwandlung aber trotz heftigen Schüttelns nicht in der angegebenen Weise vor sich, namentlich bei Ueberschuss von Chlorcalcium und bei grösserer Concentration, in welchem Falle die Flüssigkeit durch den Niederschlag die Consistenz eines dünnen Kleisters, der sich nur schlecht schütteln lässt, erhält. Sicher gelangt man aber in kürzester Frist auf die Weise zum Ziele, dass man die Kalklösung nur in kleinen Antheilen, zumal anfangs, zusetzt; der erste, kleine Niederschlag wird schon nach 3—5 Minuten völlig krystallinisch, und wenn man noch mehr Chlorcalcium hinzufügt, so werden die jetzt entstehenden Niederschläge beim Schütteln fast augenblicklich krystallinisch. Die von diesen Niederschlägen abfiltrirten Flüssigkeiten bleiben beim Kochen völlig klar; nur bei längerem Erhitzen setzen sie an der Glaswandung eine unwägbare Menge mikroskopischer Kryställchen von kohlensaurem Kalk ab.

An diesen Resultaten wurde nichts geändert, als bei den Versuchen noch etwas Salmiaklösung zugesetzt wurde, auch dann nicht, als ich zunächst äquivalente Mengen Salmiak- und kohlensaure Natronlösung vermischte und nunmehr überschüssiges Chlorcalcium hinzufügte; als der Niederschlag nach viertelstündigem Schütteln krystallinisch geworden, blieb auch das Filtrat davon beim Kochen völlig klar. Es folgt hieraus, dass sich das reine neutrale

kohlensaure Ammon, wie es durch Umsetzung von kohlensaurem Natron und Salmiak entsteht, gegen Chlorcalcium nicht anders verhält, als kohlensaures Natron. Um ganz sicher zu gehen, wurde der Versuch wiederholt unter Anwendung einer folgendermaassen dargestellten Lösung von kohlensaurem Ammon. Reines, frisch gefälltes und durch Decantiren völlig ausgewaschenes kohlensaures Silberoxyd wurde noch feucht in einem Stöpselcylinder mit einer wässrigen Lösung von Jodammonium allmählich versetzt; nach jedem Zusatz wurde tüchtig geschüttelt und zuletzt das Jodammonium nur tropfenweise hinzugefügt. So wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche keine Spur Silber, wohl aber im Ganzen einen Tropfen überschüssiges Jodammonium enthielt. Doch war die Menge des letzteren so gering, dass mit Salpetersäure und Silberlösung nur ein Opalisiren eintrat. Ein Theil dieser Lösung wurde mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt und geschüttelt, bis der Niederschlag krystallinisch geworden, was nach circa 15 Minuten der Fall war; die alsdann abfiltrirte Flüssigkeit blieb beim Kochen völlig klar.

Ganz anders verhält sich dagegen eine Lösung des gewöhnlichen käuflichen kohlensauren Ammons in Ammoniakwasser, wie man solche als Reagens zu benutzen pflegt. Wird diese mit überschüssigem Chlorcalcium vermischt und geschüttelt, bis der Niederschlag völlig krystallinisch geworden, so giebt das Filtrat schon bei gelindem Erwärmen nicht blos eine Trübung, sondern sogar eine starke Fällung, wenn man einen genügenden Ueberschuss von Chlorcalcium zugesetzt und eine frisch bereitete Lösung des Ammonsalzes angewandt hatte. Von einem „in Lösung gebliebenen Antheil kohlensauren Kalks“ kann aber auch hier nach dem oben Gesagten keine Rede sein; das in Lösung befindliche Kalksalz, welches beim Kochen unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk zersetzt wird, ist vielmehr carbaminsaurer Kalk. Wie man denselben in Substanz aus dieser Lösung darstellen kann, werde ich in einer folgenden Abhandlung angeben. Setzt man zu dieser Chlorcalcium haltenden Lösung, anstatt zu kochen, einen

Tropfen einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, so entsteht sofort ein dicker Niederschlag von kohlensaurem Kalk.

Frisch gefällter, amorpher, kohlensaurer Kalk ist in Salmiak ziemlich leicht löslich; kocht man eine solche Lösung, so entwickelt dieselbe anscheinend Gas (kohlensaures Ammon?) und scheidet nur wenig kohlensaurer Kalk als krystallinischen Niederschlag aus. Wird dieselbe aber ca. 15 Minuten lang heftig geschüttelt, so bildet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von kohlensaurem Kalk, und das Filtrat von diesem bleibt beim Kochen völlig klar. Durch Alkohol wird die Lösung flockig amorph gefällt. Der Niederschlag ist nach dem Abfiltriren in Wasser nicht löslich. Auch in einer frisch bereiteten Lösung von carbaminsaurem Ammon ist gefällter amorpher kohlensaurer Kalk löslich.

Ein Gehalt der Flüssigkeiten an freiem Ammoniak ändert nichts an dem beschriebenen Verhalten, nur darf man kein gewöhnliches nehmen, da dieses stets carbaminsaures Ammon enthält. Entweder muss man sich zu diesen Versuchen eigens kohlensäurefreie Ammoniakflüssigkeit darstellen und dieselbe in kleinen, ganz angefüllten, luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahren, oder man löst etwas frisch bereitete Kalkmilch in wässrigem Salmiak auf. Bei einem Versuche wurden z. B. in 5 Cc. Salmiaklösung 2 Tropfen frischer, dicklicher Kalkmilch gelöst, 5 Cc. kohlensaures Natron zugesetzt, geschüttelt, bis der Niederschlag krystallinisch geworden, und hierauf noch 10 Cc. Chlorcalcium; nach 15 Minuten heftigen Schüttelns wurde der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat gekocht, es blieb völlig klar.

Auch Lösungen von krystallinischem kohlensaurem Kalk in Wasser, oder in etwas alkalischem oder salmiakhaltigem Wasser trüben sich beim Kochen nicht im Geringssten, geben aber sämmtlich mit oxalsaurem Ammon Trübungen; die alkalischen am wenigsten, die salmiakhaltigen am meisten.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht also hervor,

dass die Abscheidung des kohlensauren Kalks schon nach 15 Minuten eine so gut wie ganz vollständige ist, wenn man durch heftiges Schütteln während dieser Zeit den Krystallisationsprocess beschleunigt; ferner, dass es gleichgiltig ist, ob man kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammon anwendet, ob Ammoniak vorhanden ist oder nicht. Dabei muss man aber Sorge tragen, dass namentlich zu Anfang nur ein geringer Niederschlag vorhanden ist in Gegenwart des überschüssigen kohlensauren Alkalis; unter diesen Umständen wird derselbe schon nach 3—5 Minuten fortgesetzten Schüttelns völlig krystallinisch, und die späteren Niederschläge werden, wenn man sie mit ihm heftig durchschüttelt, fast augenblicklich krystallinisch. Nach viertelstündigem heftigem Schütteln trübt sich alsdann das Filtrat beim Kochen nicht im Geringsten; vernachlässigt man aber die angegebenen Vorsichtsmaassregeln, so ist letzteres nicht der Fall, und das Filtrat setzt beim Erhitzen mehr oder weniger kohlensauren Kalk ab.

Es liegt nun noch eine Angabe von Hofmeister¹⁾ vor, nach welcher kohlensaurer Kalk in Flüssigkeiten, welche freies Kali, Natron oder Kalkhydrat enthalten, löslicher sein soll, als in reinem Wasser, und eine solche Lösung beim Erhitzen sich milchig trübt, unter Abscheidung von Carbonat. Er führt auch einen Versuch an, welchen er zur Entscheidung der vorliegenden Frage anstellte; allein derselbe schien mir so wenig genau ausgeführt, dass ich mich veranlasst sah, die Versuche nach einer genaueren Methode zu wiederholen.

Die zu lösende Aufgabe bot mannichfache Schwierigkeiten dar; eine Lösung musste bei Ausschluss aller atmosphärischen Kohlensäure filtrirt, zum Sieden erhitzt, wenn nöthig, etwas eingedampft und schliesslich mit Salzsäure zersetzt, die etwa entweichende Kohlensäure aber durch Barytwasser nachgewiesen werden. Ich habe mich zu diesem Behufe eines etwas complicirten Apparates (Taf. I, Fig. 1) bedient, welcher aber ganz genaue Resultate

¹⁾ Dies. Journ. [2] 14, 177.

erzielen liess. Die zu untersuchende Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Niederschlage befand sich in der Flasche A, auf welcher die Röhren a, b aufgesetzt waren; a ist an eine kurze weite Glasröhre a' seitlich angelöthet, in welche oben auch b eingelöthet ist, welches bis fast auf den Boden von A reicht (Taf. I, Fig. 2). Auf diese Weise wird es möglich, auch eine enghalsige Flasche zu benutzen. a und b tragen oben zwei kurze Röhrenansätze, welche durch die Hahnröhre 2 mit einander verbunden sind. b führt unmittelbar in das weithalsige trichterförmige Gefäss B, in welchem sich ein gutes Faltenfilter befindet. Das Abflussrohr von B steckt in dem oberen Tubulus des Scheidetrichters C, welcher seitlich oben noch einen Tubulus besitzt, durch welchen das Rohr c einmündet. Dieses letztere geht bis auf den Boden von D, in welchem sich die Salzsäure befindet. Das lange Abflussrohr des Scheidetrichters C taucht in die Retorte E; es geht durch ein weiteres kürzeres Rohr d, an welches seitlich das kurze enge Rohr d' angelöthet ist. Die Retorte ist mit einer kleinen Kugelvorlage F verbunden, welche seitlich mit zwei Röhrenansätzen e und e' versehen ist und unten das Hahnrohr 7 trägt; letzteres führt in die ein wenig Wasser enthaltende Waschflasche H. e' ist mit dem Rohre f verbunden, welches an seinem anderen Ende lang und dünn ausgezogen und, der Biegung von G entsprechend, gekrümmt ist; seine dünne Spitze reicht so weit in den längeren Schenkel von G hinein, dass die eintretenden Gasblasen nicht in den kürzeren Schenkel dringen können. Der längere Schenkel von G ist an seinem oberen Ende zu der Röhre h ausgezogen; unmittelbar vor dieser befindet sich die kugelförmige Erweiterung g, an welche oben ein kurzes weites Rohr i angelöthet ist. h steht in unmittelbarer Verbindung mit dem Hahnrohr 8. Durch diesen Apparat soll nun kohlensäurefreie Luft geleitet werden, und zwar in verschiedener Richtung, um eventuell Saug- oder Druckwirkungen hervorbringen zu können. Zu diesem Behufe tritt die Luft erst durch die beiden Waschflaschen W und W' (letztere dient blos dazu, ein etwaiges

Ausgeblasen werden der Kalilauge aus W unschädlich zu machen), und hierauf in die grossen, zusammen einige Liter fassenden Woulff'schen Flaschen K und K'. Diese sind ganz mit Kalibimstein gefüllt. Die Luft tritt in beiden am Boden ein und entweicht an der anderen Seite oben. Nur auf diese Weise gelang es mir, eine völlig kohlen säurefreie Luft zu erhalten, welche auch bei stundenlangem Durchleiten durch klares Barytwasser keine Trübung in diesem bewirkte. Auf K' war das lange Gasleitungsrohr k aufgesetzt, welches oben horizontal umgebogen war und den Hahn 1 trug; ausserdem waren an ihm noch die beiden horizontalen Röhren k' und k'' seitlich angelöthet. Der Hahn 1 war mit a verbunden; k'' mit dem, die Hähne 4 und 5 tragenden T-Rohre l, dessen unterer kurzer Schenkel dicht unter dem Stopfen in D einmündet; k' war durch das Hahnrohr 6 mit d' in Verbindung gesetzt. Auf der anderen Seite des Apparates befand sich die grosse Woulff'sche Flasche K'', die ebenfalls mit Kalibimstein gefüllt war; sie trug zwei Röhren: n, welche dicht unter dem Stopfen mündete und durch das seitlich angelöthete Hahnrohr 8 mit dem Röhrchen h vom Barytwasserrohre verbunden, oben aber horizontal umgebogen war; diese Umbiegung stand durch Kautschukschläuche und das kleine T-Rohr m mit D und H in Verbindung, — und n', welche bis fast auf den Boden reichte, oben auch horizontal umgebogen war und zum Aspirator L führte. Um die Luft aus diesem austreiben zu können, ohne die Verbindungen lösen zu müssen, war zwischen ihm und n' noch ein T-Rohr o eingeschaltet, dessen vertikaler Schenkel den Hahn 9 trug. Endlich ist noch eine grosse, mit Barytwasser gefüllte Flasche M zu erwähnen, in welche die Luft nur über Kalibimstein einströmen konnte; die Flüssigkeit wurde durch das Heberrohr p entnommen, welches durch einen, mittelst eines eingeschobenen Stückchens Glasstab verschlossenen Gummischlauch mit dem Röhrchen p' verbunden war; dieses letztere war mittelst eines Kautschukstopfens luftdicht in den Ansatz i eingesetzt.

Mittelst des Aspirators konnte die Luft nun in folgenden Richtungen durch den Apparat geführt werden: 1) Alle Hähne geschlossen ausser 4 und 5: die Luft geht durch k, k'', l, m, n; 2) 4 wird geschlossen, 1 und 2 geöffnet: die Luft geht durch k, a, Hahnrohr 2, 6, B, C, e, D, l, m, n; 3) 5 geschlossen, 6 und 8 geöffnet (wie in Fig. 1): die Luft streicht durch k, k', Hahnrohr 6, d', d, E, e, F, e', f, G, g, h, 8, n; 4) 6 geschlossen, 3 geöffnet: die Luft streicht durch k, l, a, 2, b, B, C, E, e, F, e', f, G, g, h, 8, n; 5) 8 geschlossen, 7 geöffnet: wie 4, aber aus F durch 7, H, m, n; 6) um die Säure aus D nach C zu treiben, schliesst man am besten, während Wasser in den leeren Aspirator L einströmt, die Hähne 8, 7, 3, 6, 4, 9 und öffnet 1, 2 und 5, alsdann fliesst die Säure durch e nach C und die Luft aus diesem entweicht durch B, b, 2, a, 1, k. Wie man sieht, kann man alle Theile des Apparates leicht mit kohlensäurefreier Luft füllen und auch alle die Operationen darin vornehmen, welche oben als nothwendig bezeichnet wurden. Das Abflussrohr des Aspirators (in der Figur nicht sichtbar) hat zweckmässig einen Hahn mit T-Bohrung; alsdann verbindet man ihn direct mit der Wasserleitung und kann nun je nach Belieben Wasser ein- oder ausströmen lassen, resp. saugen oder drücken.

Der Gang der Untersuchung war nun folgender: Zuerst wurde der ganze Apparat mit kohlensäurefreier Luft gefüllt, indem während einiger Stunden ein mässiger Luftstrom durch alle Theile hindurchgesogen wurde; hierauf wurden die Hähne 2, 4, 3, 6, 7, 8 geschlossen und so Flüssigkeit sammt Niederschlag aus A auf das Filter in B gesaugt, — war letzteres gefüllt, so wurde der weitere Zufluss aus A durch Oeffnen des Hahnes 2 verhindert. Die filtrirte, völlig klare Flüssigkeit sammelt sich in C an und fliesst nach Oeffnung der Hähne 3 und 8 nach E; durch Wiederholung der Operationen kann man noch mehr Filtrat bekommen. Ist E genügend gefüllt und alle Flüssigkeit aus C entfernt, so schliesst man 3, 8 und treibt auf die oben angegebene Weise ca. 30 Cc. Säure aus D

nach C. Nun schliesst man 5, öffnet, während noch Ueberdruck vorhanden, 8 und den Stopfen von i und setzt schnell das Ausflussröhrchen p' vom Barytwassergefäss M ein; man kann dann später ein völlig klares Barytwasser nach G einfliessen lassen, ohne den Apparat wieder öffnen zu müssen. Zur völligen Sicherheit gegen von aussen eindringende atmosphärische Luft und Kohlensäure habe ich immer alle Kautschukschläuche fest auf die Glasröhren aufgebunden und sämtliche Stopfen mit geschmolzenem Paraffin überzogen. Ist nunmehr der ganze Apparat zusammengesetzt, so lässt man das Wasser aus L wieder ausfliessen und öffnet 6, worauf der Gasstrom den oben unter 3) angedeuteten Weg nimmt. Während man nun E, welches die zu untersuchende alkalische Flüssigkeit enthält, erhitzt, füllt man — unter fortwährendem langsamen Durchsaugen von Luft — G mit Barytwasser bis zu der in der Figur angedeuteten Höhe; bei meinem Apparate hatte die Flüssigkeitsschicht, welche die Gasblasen zu durchlaufen hatte, eine Länge von ca. 35 Cm. Sobald die Flüssigkeit in E zu kochen anfängt, schliesst man 8 und öffnet vorsichtig 7; will man eindampfen, so lässt man den Gasstrom einige Zeit, während die Flüssigkeit in E siedet, in dieser Richtung durch 7, H, m, n gehen, bis das gewünschte Volum in E erreicht ist. Nun öffnet man 8, schliesst 7 und regulirt den Gasstrom so, dass man in G eben die einzelnen Blasen unterscheiden kann; alsdann öffnet man 3 und lässt die in C befindliche Säure in die heisse Flüssigkeit fliessen. Die Kohlensäure wird in Folge dessen frei, entweicht mit der durchgesogenen Luft und schlägt in G kohlensauren Baryt nieder; zweckmässig setzt man diese Operation einige Stunden lang fort, wobei man nur von Zeit zu Zeit das in F condensirte Wasser vorsichtig durch 7 nach H ablassen muss. Um mich von der Leistungsfähigkeit des Apparates zu überzeugen, habe ich einen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron (etwa 1 Mgrm. Kohlensäure enthaltend) zu ca. 100 Cc. Flüssigkeit in E gesetzt, erhitzt, Säure zugelassen und überhaupt wie oben beschrieben operirt; in diesem Falle war das

Barytwasser in G schon nach etwa 15 Minuten völlig trübe und ein bedeutender Niederschlag setzte sich am Boden ab.

Mit dem beschriebenen Apparate habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, die alle dasselbe Resultat ergaben, dass nämlich der kohlensaure Kalk, im directen Gegensatz zu Hofmeister's Angaben, in alkalischen Flüssigkeiten fast absolut unlöslich ist. Es mögen hier einige Details folgen.

1) Eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron wurde mit Natronlauge versetzt und dann mit überschüssigem Chlorcalcium gefällt; das Filtrat reagirte stark alkalisch, trübte sich nicht mit Chlorcalcium. In ca. 60 Cc. dieses Filtrates konnte nur eine unwägbare Spur Kohlensäure nachgewiesen werden; das Barytwasser trübte sich durchaus nicht, selbst nicht nach mehrstündigem Durchleiten, und erst am anderen Tage liess sich an der Oberfläche ein ganz geringer, kaum sichtbarer Anflug von kohlensaurem Baryt wahrnehmen, welcher sich hernach unter kaum bemerkbarer Gasentwicklung in Säuren löste. Bei diesem Versuche (einem der ersten) hatte der Apparat noch eine andere Gestalt (s. Taf. I, Fig. 3); an Stelle von E befand sich ein weithalsiger Becherkolben, in welchem ein Platintiegel gerade unter dem Ausflussrohre von C stand; das Ganze stand auf einem Wasserbade, und während die Flüssigkeit im Platintiegel eindampfte, war der Becherkolben mit einem dicken Filzmantel umgeben. Der Platintiegel, welcher über 30 Cc. fasste, wurde zwei Mal gefüllt und abgedampft, ehe Säure zugelassen wurde.

2) Dieselbe Lösung, wie im vorigen Versuche, wurde nach mehrwöchentlichem Stehen in dem mittlerweile umgeänderten Apparate untersucht; ca. 80 Cc. des völlig klaren Filtrats wurden vorsichtig in der Retorte zum Sieden gebracht, wobei sich die Wandungen der letzteren mit kleinen durchsichtigen Kryställchen bedeckten. Auf Zusatz von Säure zur kochend heissen Flüssigkeit lösten sich dieselben ohne jede Spur von Gasentwicklung, und das Barytwasser zeigte auch nur unwägbare Spuren von

180 Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze.

Kohlensäure an durch Bildung eines kaum sichtbaren Anflugs von kohlensaurem Baryt.

3) Zu eben demselben Resultat gelangte ich, als ich Kalkwasser, d. h. das klare Filtrat von in A befindlicher Kalkmilch, untersuchte; gleichgiltig, ob dasselbe aus altem, bereits stark wasser- und kohlensäurehaltigem, oder aus frischem Aetzkalk bereitet war, ob es frisch, unmittelbar nach der Darstellung filtrirt wurde, oder erst nach einigen Tagen, oder ob ich endlich eine rein wässrige Lösung von krystallisirtem kohlensaurem Kalk zur Prüfung verwandte, immer bekam ich nur unwägbare Spuren von Kohlensäure im Barytwasser angezeigt, wenn gleich sich nicht verken- nen liess, dass im letzten Falle etwas mehr Kohlensäure vorhanden war als sonst, so dass hiernach der kohlensaure Kalk in alkalischen Flüssigkeiten (Kalkwasser) noch unlöslicher ist, als in reinem Wasser. Bei diesen Versuchen wurden stets etwas über 100 Cc. Lösung angewandt.

Hieraus geht mit völliger Sicherheit hervor, dass der kohlensaure Kalk in alkalischen Flüssigkeiten fast absolut unlöslich ist, dass diese Lösungen beim Kochen keine Spur kohlensauren Kalk ausscheiden, und dass das entgegen- gesetzte Resultat Hofmeister's in der Mangelhaftigkeit der von ihm benutzten Methode begründet ist. Ferner ergibt sich aber auch aus den mitgetheilten Versuchen, dass die Abscheidung von kohlensaurem Kalk, welche beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung eintritt, sehr wohl als eine Reaction auf Carbaminsäure aufgefasst werden darf, wenn die oben angeführten Bedingungen und Vorsichtsmaassregeln erfüllt worden sind.

Leipzig, den 6. Juni 1877.

Ueber einige neue carbaminsaure Salze; von Demselben.

Zu denjenigen Verbindungen, welche trotz ihrer wenig complicirten Zusammensetzung bislang noch so gut wie