	Alkohol.	Extract.	Asche.
4)	3,97 ‰.	4,66 ‰.	0,19 ‰.
5)	4,06 „	5,07 „	0,13 „
6)	3,23 „	5,52 „	0,23 „
7)	3,42 „	5,26 „	0,23 „
8)	3,65 „	4,73 „	0,21 „
9)	3,14 „	4,27 „	0,20 „
10)	4,03 „	4,90 „	0,29 „
11)	3,31 „	5,25 „	0,27 „
12)	3,06 „	5,00 „	0,24 „
13)	3,71 „	5,40 „	0,23 „
14) Doppelbier.	5,05 „	9,48 „	0,39 „
15)	3,58 „	4,74 „	0,23 „
16)	4,06 „	6,58 „	0,29 „
17)	2,86 „	5,66 „	0,22 „
18)	3,39 „	6,21 „	0,24 „

Sommerbiere. 1875.

	Alkohol	Extract	Asche	Zucker	Dextrin
1)	4,06 ‰	5,01 ‰	0,24 ‰	0,42 ‰	0,031 ‰
2)	4,66 „	5,01 „	0,23 „	0,42 „	0,031 „
3)	4,29 „	4,37 „	0,32 „	0,38 „	0,99 „
4)	4,50 „	6,18 „	0,04 „	0,67 „	1,64 „
5)	4,50 „	4,81 „	0,23 „	0,48 „	1,44 „

Die Herren L. Mutschler und R. Ludwig theiligten sich bei diesen Untersuchungen. In einem späteren Berichte werde ich über die Frage der Surrogate des Malzes und Hopfens in der Bierbrauerei Erfahrungen mittheilen.

Erlangen, im Januar 1876.

Darstellung von kohlen-saurem Lithion aus Lepidolith und einige neue Lithionverbindungen.

Von Dr. F. Filsinger in Dresden.

Im Jahre 1862 bekam ich in meinem damaligen Amte als dirigirender Chemiker der Schering'schen Fabrik in Berlin den Auftrag, kohlen-saures Lithion zu entsprechend billigem

Preise im Grossen darzustellen, denn man begann damals die Lithionsalze in der Medicin, Photographie und auch, natürlich nur selten, in der Pyrotechnik einzuführen.

Als Rohmaterial hierfür konnten nur die Lepidolithe in Betracht kommen, denn sie allein besitzen mit wenigen Ausnahmen einen, für ihren billigen Preis hohen Lithiongehalt und sind jederzeit in beliebigen Quantitäten durch den Handel zu beziehen. Aus diesem Grunde ist im Folgenden der Verarbeitung anderer lithionhaltiger Mineralien nur nebenher Erwähnung gethan und die Verwerthung des Triphyllins ganz unberücksichtigt gelassen.

Die Zahl der vorgeschlagenen Methoden zur Verarbeitung der Lepidolithe ist sehr gross; um ein Urtheil über ihre technische Brauchbarkeit gewinnen zu können, war es nothwendig alles Vorgeschlagene im Laboratorium zu probiren und dabei vor allen Dingen auf die Anwendbarkeit der mitgetheilten Operationen im Betriebe Rücksicht zu nehmen.

Das Lithion, 1817 von Arfvedson im Laboratorium von Berzelius entdeckt, gehört zu den in der Natur nur selten angetroffenen Verbindungen und wenn auch in neuerer Zeit auf spectralanalytischem Wege seine Gegenwart vielfach da nachgewiesen wurde, wo man dasselbe früher übersehen hatte, so sind es doch nur wenige lithionhaltige Mineralien, die sich in erheblicherer Menge finden; Petalit, Spodumen und Triphyllin kommen im Ganzen nur selten vor, die eigentliche Quelle für Gewinnung der Lithionsalze im Grossen sind, wie schon erwähnt, nur die Lithionglimmer und unter diesen besonders der Lepidolith. Der Lithionglimmer kommt namentlich in Mähren (Rozna), Sachsen (Penig), Hebron in Maine (Nordamerika), Böhmen (Peterszeche im Zinnwald), Cornwall, Utoëa in Schweden und in geringen Mengen noch an einigen andern Orten vor.

Es liegen vielfache Analysen der Lepidolithe vor, welche jedoch in Bezug auf chemische Bestandtheile sehr erhebliche Verschiedenheiten zeigen. Mährische Lepidolithe, der Scheering'schen Fabrik zum Kauf angeboten und im Laboratorium

des Dr. O. A. Ziureck durch F. Filsinger 1861 analysirt, ergaben folgende Resultate:

	1.	2.
Kieselsäure	54,7	53,2
Thonerde	31,5	29,1
Eisenoxyd	1,4	0,6
Kalkerde	2,3	1,7
Magnesia	0,4	0,8
Lithion	0,6	0,3
Fluorlithion	1,4	2,0
„ natrium	2,9	1,8
„ kalium	5,2	9,3
	<hr/> 100,4	<hr/> 98,8.

Eine chemische Formel lässt sich für die Lepidolithe nur schwer aufstellen. Nach L. Gmelin führen einige Analysen auf die mittlere Zusammensetzung $3(\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SiO}^2) + 2(\text{LiO} \cdot \text{SiO}^2) + (\text{KF}, \text{SiF}^2)$, welche Formel ohngefähr einer procentalen Zusammensetzung von

51,6 Kieselsäure,
28,5 Thonerde,
8,7 Kali,
5,3 Lithion,
5,9 Fluor

entsprechen würde. *)

Wie für Topas und andere Mineralien hat Rammelsberg auch in Betreff der Lithionglimmer die Ansicht aufgestellt, dass ihre Zusammensetzung durch die allgemeine Formel in $\text{R}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{SiO}^2 + 2\text{RO} \cdot 3\text{SiO}^2$ ausgedrückt werden könne, in welcher Formel sie variable Werthe haben und ein Theil der Säuren sowohl als auch der Basen nicht als Sauerstoff, sondern als Fluorverbindungen zu betrachten sein würde.

Das Verhalten der Lepidolithe vor dem Löthrohr ist sehr verschieden. Einige Varietäten sind nur schwer schmelzbar, **) zum Theil nur an den Rändern der Blättchen, andere

*) Naumanns Mineralogie.

**) Mohs, Mineralreich. Bd. II. 220.

hingegen schmelzen ziemlich leicht zu einer klaren Perle oder einer undurchsichtigen Schlacke. In Naumanns eben citirter Mineralogie ist gesagt, dass die Lepidolithe sämmtlich vor dem Löthrohr unter Schäumen leicht schmelzen. Mir sind wiederholt Proben vorgekommen, die ich vor dem Löthrohr nicht zum Schmelzen bringen konnte, und dass Aehnliches schon früher und häufiger beobachtet worden sein muss, beweist die erwähnte Stelle in Mohs' Mineralreich. Dieser Umstand ist übrigens deswegen von Bedeutung, weil mehrere Methoden der Aufschliessung auf der Schmelzbarkeit der Lepidolithe beruhen. Auch in Rücksicht auf den Einfluss der Atmosphäre sind die Lepidolithe verschieden. Manche widerstehen der Verwitterung hartnäckig, während andere leicht zu einer erdigen Masse zersetzt werden, in welcher schuppige Theilchen des noch unvollkommen zerstörten Minerals ihren Ursprung wahrnehmen lassen.

Der erste Chemiker, welcher zum Zwecke der Bereitung von Lithionpräparaten grössere Mengen Lepidolith verarbeitete, war wahrscheinlich Dr. J. R. Jass*) in Wien.

1) Jass mischte geschlämmten mährischen Lepidolith mit concentrirter Schwefelsäure, dampfte zur staubigen Trockne ab, kochte die trockne Masse mit Wasser aus und dampfte die so erhaltene Lösung wieder ein. Thonerde wurde hieraus durch Ammon gefällt, abfiltrirt, eingedampft und durch Glühen die Ammonsalze entfernt, der Rückstand aufgelöst und mit essigsaurem Bleioxyd völlig ausgefällt, ein Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt, eingedampft, die essigsauren Alkalien durch Glühen in kohlensaure umgewandelt und das kohlensaure Lithion durch seine Schwerlöslichkeit vom Kali getrennt.

2) Dr. A. Müller**) schmilzt das gröblich gepulverte Mineral im Tiegel, pulvert die erhaltene glasartige Schmelze, rührt mit concentrirter Schwefelsäure an und glüht sodann heftig und bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäure. Das

*) Journal f. pr. Chemie. I. B. 139.

**) Dinglers polytechn. Journal. B. CXXXVIII. 303.

Schmelzen macht den Lepidolith leichter pulverisierbar und, durch Umlagerung der Atomgruppen der Einwirkung der Säure zugänglicher. Bei dem nachfolgenden Erhitzen sollen Eisen- und Thonerdesulfat ihre Schwefelsäure vollständig verlieren und diese nun unter den günstigsten Bedingungen auf die noch unzersetzten Alkalisilicate einwirken, so dass man nach dem Behandeln mit Wasser nur sehr geringe Mengen von Eisenoxyd und Thonerde, die Alkalien aber fast vollständig in Lösung bekommt. Die Lösung wird mit Kalkmilch gekocht und aus dem Filtrat nach dem Entfernen des Kalks und Kalis das Lithion mittelst Soda als kohlensaures Lithion gewonnen. Die Auslaugerückstände können noch als Farbmateriellen benutzt werden.

3) C. von Hauer*) glüht fein gepulverten Lepidolith mit etwas mehr als 50 % Gyps, laugt die zusammengesinterte Masse wiederholt mit heissem Wasser aus, befreit die Lösung durch Eindampfen vom grössten Theil des schwefelsauren Kalis und schwefelsauren Kalks, fällt sodann Thonerde, Kalk und Mangan durch Ammon, oxalsaures Ammon und Schwefelammonium und gewinnt zuletzt das Lithion als kohlensaures Salz.

4) L. Troost*) schmilzt ein Gemenge von Lepidolith mit kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt; hierbei sondert sich die Masse in eine untere, zähflüssige, glasartig erstarrende und in eine obere, leichtflüssige und krystallinisch erstarrende Schicht. Die obere Schicht besteht aus Baryum-, Kalium- und Lithionsulfat, welche letztere durch Behandeln mit Wasser gewonnen und nach bekannter Methode getrennt werden. Statt kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt kann man auch Aetzkalk und Gyps anwenden.

5) L. W. Mallet**) glühte, um chemisch reines Chlorlithium zur Atomgewichtsbestimmung zu erhalten, feingepulvertes Spodumen von Massachusetts heftig mit dem 3 — 4 fachen

*) Jahresbericht 1856 S. 328. Originalarbeit: Compt. rend. XLII. 921.

**) Sill. Am. J. (2) XXII. 349. Ann. der Chemie und Pharm. B. Cl. 370.

seines Gewichts Aetzkalk und $\frac{3}{4}$ Chlorammonium, zog die gesinterte Masse mit Wasser und Schwefelsäure aus, filtrirte vom gebildeten Gyps ab, setzte sodann durch Chlorbaryum die schwefelsauren Alkalien in Chloralkalien um, dampfte zur völligen Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne ein, fällte mit Ammon, kohlensaurem Ammon und Schwefelammonium, verjagte nach dem Filtriren die Ammonsalze, schied Magnesia mit Kalkmilch und sodann überschüssigen Kalk mit oxalsaurem Ammoniak und setzte nach dem dritten Glühen in Chloralkalien um, aus welchen er Chlorlithium durch Aether-Alkohol auszog.

6) O. D. Allen*) fand, dass der Lepidolith von Hebron in Maine sich durch Glühen mit Kalk und Chlorcalcium leicht aufschliessen lasse. Er erschöpfte die geglühte Masse mit Wasser und gewann sodann die Alkalien nach bekannter Methode.

7) A. Lunglmayr**) glüht Lepidolith mit $\frac{1}{5}$ Kalkhydrat, verwandelt das glasartige gepulverte Glühprodukt durch Wasser in einen dünnen Brei, fügt concentrirte Schwefelsäure zu und lässt fünf Tage stehen. Nach dieser Zeit wird mit Wasser verdünnt, Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt, der Niederschlag durch einen Spitzbeutel getrennt und mit dem Filtrat weiter verfahren.

8) C. Reichardt***) constatirt, dass man durch Schwefelsäure allein den Lepidolith aufschliessen kann. Er verwandelt die erhaltenen schwefelsauren Salze durch Glühen mit Kohle in ein Gemisch von Sulfiden und zerlegt den genügend verdünnten Auszug derselben durch einen Strom von Kohlensäure.

9) Schon Kobell†) beobachtete die Zersetzbarkeit der in ihrer Constitution dem Granat nahestehenden Silicate durch Salzsäure, besonders nach vorherigem Glühen und Reg-

*) Journal f. pr. Chemie. B. LXXXVII. 780. Americ. Journ. of sc. nov. 1862.

**) Neues Jahrb. d. Pharm. B. XX. 372.

***) Dinglers Journal B. CLXXII. 447.

†) Kastners Archiv B. 5. 164. B. VIII. 447. B. X. 15.

nault*) schloss Lepidolith nach dem Glühen mit Salzsäure völlig auf. Hierauf gründete Prof. A. Schrötter**) in Wien ein Verfahren. Lepidolith wird im Tiegel geschmolzen, die erhaltene glasartige Masse gepulvert und geschlämmt. Der Verlust an Alkalien bei letzterer Reaction ist höchst unbedeutend. Der feuchte Schlamm wird erst kalt, dann heiss mit Salzsäure behandelt und zuletzt gekocht, hierbei scheidet sich die Kieselsäure mehr pulverförmig als gelatinös ab. Nachdem von der Kieselsäure abgessen worden ist, wird Thonerde etc. mit kohlensaurem Natron gefällt, das Filtrat schwach angesäuert und, da Schrötter gleichzeitig Caesium, Rubidium und Thallium gewinnen will, mit Platinchlorid gefällt. Nachdem das überschüssige Platin entfernt worden ist, wird das Lithion mittelst Sodafällung gewonnen.

10) R. Mierzinski***) schliesst mit concentrirter Schwefelsäure auf, fällt aus der aufgelösten Masse Thonerde etc. durch kohlensaures Ammon, verwandelt durch Chlorbaryum die Alkalien in Chloralkalien und gewinnt das Chlorlithium mittelst Alkohol.

11) L. Smith †) veröffentlichte eine vortreffliche Methode für die Alkalibestimmung in Silicaten, er glüht das betreffende Mineral mit 8 Theilen kohlensaurem Kalk und 1 Theil Chlorammonium, zieht mit Wasser aus und entfernt den Kalk durch kohlensaures Ammon, nach dem Eindampfen resultiren dann die reinen Chloralkalien. K. Kraut ††) bestimmte das Verhältniss für Lepidolith mit 4 Theilen kohlensaurem Kalk und $\frac{1}{2}$ Theil Chlorammonium.

12) Fuchs mischt Lepidolith mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Kalkhydrat und setzt $2\frac{1}{2}$ Stunden der Rothgluth aus.

13) Stolba †††) schlägt vor, mit der Lithiongewinnung die Bereitung von Kieselfluorwasserstoffsäure zu verbinden, den

*) Ann. des mines III, XIV, 151, 1858.

**) Journ. f. pr. Chemie B. XCII. 275.

***) Polyt. Notizblatt 1868. 216.

†) Ann. d. Chem. und Pharm. 159. S. 82.

††) Gmelin-Kraut B. II. Lieferung 3 u. 4. S. 234.

†††) Dinglers Journal 198. S. 225.

Lepidolith mit Flussspath und Schwefelsäure gemengt in geschlossenen Gefässen zu zersetzen und das Fluorkieselgas mit Wasser in Berührung zu bringen.

14) Quesneville will den Lepidolith mit Eleioxyd und

15) Arfvedson durch Glühen mit salpetersaurem Baryt aufschliessen, während

16) Settersberg vorschlägt, ihn mit Kohle gemischt im Chlorstrom zu erhitzen.

17) Endlich ist noch eine Angabe von Fuchs zu erwähnen, nach der Lepidolith mit wasserfreiem Eisenvitriol gemischt, durch heftiges Glühen aufgeschlossen werden soll.

Kritik der beschriebenen Darstellungsmethoden.

Die Erfordernisse, welche jede, für die Technik bestimmte Darstellungsweise entsprechen muss, sind folgende:

a) Die Ausnutzung der Materialien muss eine möglichst vollständige und der Preis derselben ein möglichst billiger sein.

b) Die Operationen sind derartig einzurichten, dass sie sich in den der Industrie zu entsprechenden Preisen zu Gebote stehenden Gefässen, Apparaten etc. bewirken lassen, ohne die selben allzu schnell zu zerstören.

c) Ist die Bildung schwerlöslicher oder unlöslicher Niederschläge nicht zu umgehen, so müssen dieselben eine Form haben, welche leichtes, mit geringem Wasseraufwand verbundenes Auswaschen der in denselben enthaltenen werthvollen Salze ermöglicht.

d) Auf Wiedergewinnung der benutzten Agentien in möglichst werthvoller Form ist die nöthige Rücksicht zu nehmen.

1) Die später zu beschreibende, als vortheilhafteste erkannte Methode befolgt genau die älteste Art der Aufschliessung nach Jass. Die Zersetzung des Lepidoliths mit Schwefelsäure ist eine einfache und leichte Operation, Schwefelsäure ist billig, das Aufschliessen geschieht vollständig und kann in einem, den Sulfatöfen ähnlichen Flammenofen ohne Schwierigkeit bewirkt werden. In der rückständigen Kieselsäure fand ich, entgegen vielfacher Behauptungen, dass die Aufschliessung

keine vollständige sei, nie mehr als 2 — 3 % unzersetztes Material, ein Procentsatz, der noch durch besseres Schlämmen des Lepidoliths, das jedoch bei der eigenthümlichen Struktur desselben schwer und theuer ist, hätte verringert werden können. Für die weitere Verarbeitung des Glührückstandes besitzt man jetzt bessere und schärfere Methoden als Jass.

2) Die Müllersche Methode verlangt, abgesehen von dem Schmelzen des Lepidoliths, das nicht immer leicht von Statten geht, eine doppelte Glühung resp. Schmelzung und lässt eine grosse Quantität Thonerdehydrat auswaschen, denn die Zersetzung des Thonerdesulfats ist nach meinen Erfahrungen und denen von Varrentrapp*) selbst nach längerem Glühen durchaus nicht vollständig. Hinsichtlich der Abscheidung des kohlensauren Lithions mit Soda würde ich immer einer Fällung von Chlorlithium mit kohlensaurem Ammon den Vorzug geben. Der Werth der ausgelaugten Rückstände als Farbe ist wohl kaum bedeutend.

3) Das Aufschliessen des Lepidoliths mit Gyps erfordert sehr fein gepulverte, sorgsamst gemischte Materialien und häufiges Durcharbeiten der Masse während des lang ausdauernden Glühens, so dass diese Methode schon deshalb für die Technik nicht brauchbar ist. Der Thonerdehydratniederschlag ist hier, weil durch Ammon bewirkt, noch voluminöser als nach Müller.

4) Als 100 Theile Lepidolith, 50 Theile Schwerspath und 50 Thl. Witherit heller Rothgluth ausgesetzt wurden, schmolz zwar diese Mischung, sonderte sich aber beim Erkalten nicht in die zwei erwähnten, so scharf characterisirten Schichten, sondern lieferte eine graue Schlacke, welche schwierig zu pulvern und schlecht mit Wasser zu erschöpfen war. Es ist zu bedauern, dass Troost keine Angaben über das Verhältniss der Barytsalze zum Lepidolith macht, da das Misslingen meines Versuchs vielleicht hierin seinen Grund hat.

5) Mallets Methode bietet für den technischen Chemiker deshalb wenig, weil der Zweck derselben, die Herstellung

*) Dinglers Journal B. CLXVI. 443.

chemisch reinen Chlorlithiums zur Atomgewichtsbestimmung war. Beim Glühen von 1 Thl. Lepidolith mit 3—4 Thl. Aetzkalk und $\frac{3}{4}$ Thl. Chlorammonium resultirt allerdings auf leichte und einfache, aber auch leider theure Weise ein Glühproduct, das insofern günstig beschaffen ist, als ihm Wasser fast nur die Chloralkalien entzieht. Warum Mallet die in dem Rückstand befindlichen unlöslichen Basen durch Behandeln mit Schwefelsäure wieder in Lösung bringt, ist unerklärlich.

6) Allens Methode soll bei Erwähnung des Smith'schen Verfahrens besprochen werden.

7) Die Aufschliessung mit $\frac{1}{6}$ Thl. Kalkhydrat kann nie vollständig sein, da dies ein viel zu geringes Quantum ist, auch die dann folgende Behandlung mit Schwefelsäure in der Kälte vermag trotz der lang andauernden Einwirkung das Mineral nicht vollständig aufzuschliessen, da hierzu unbedingt hohe Temperatur erforderlich ist. Nach Lunglmayr's Methode ist zwar nur ein Niederschlag auszuwaschen, doch dürfte derselbe ein in der Praxis kaum zu bewältigendes Volumen besitzen.

8) Das Aufschliessen nach Reichardt oder eigentlich nach Prof. Lehmann geht leicht und vollständig von Statten. Die vollständige Reduction der schwefelsauren Salze zu Sulfiden durch Glühen mit Kohle dürfte nach meinen Erfahrungen in der Technik schwer, wenn nicht unmöglich sein, trotzdem wäre es unstatthaft, das Salzgemenge unvollständig zu reduciren, da erhebliche Verluste von Lithion die nothwendige Folge wären.

9) Die neueste Auflage von Graham-Ottos Lehrbuch sagt mit Rücksicht auf das Schröttersche Verfahren „es dürften jetzt überhaupt alle Methoden durch Schrötters Methode verdrängt sein.“ Bezieht sich diese Ansicht auf Bereitung der Lithionsalze im Laboratorium, bei Anwendung von Pfunden Material, so mag sie gelten, sollte damit aber auch die fabrikliche Darstellung des kohlensauren Lithions, bei welcher man doch mindestens Quantitäten von 2 bis 3 Cent-

nern in Arbeit nehmen muss, gemeint sein, so muss ich diesen Ausspruch bestreiten. 300 Pfund Lepidolith mit 600 Pfund Salzsäure, also 900 Pfund einer Masse, welche $\frac{2}{3}$ Säure ist, vermag kein Fabrikant zu kochen, denn er besitzt keine Gefässe dazu. Das Auswaschen eines enormen Niederschlages von Thonerdehydrat und das damit verbundene Eindampfen grosser Waschwassermengen bildet ebenfalls eine schwache Stelle des Schröterschen Verfahren.

10) Bis auf die Abscheidung der Thonerde bildet der Mierzinski'sche Vorschlag eine Methode, nach welcher auch im Grossen recht gut gearbeitet werden kann.

11) Die von L. Smith vorgeschlagene und von Kraut auf Lithionglimmer angewendete Methode erreicht den beabsichtigten Zweck vollständig und giebt einen Glührückstand, welchen heisses Wasser nur die Chloralkalien entzieht, während die gesammte Thonerde als Kalkaluminat ungelöst bleibt. Es ist wahrscheinlich, dass man das theure Chlorammonium durch das sehr billige Chlorcalcium wird ersetzen können, da bei der hohen Temperatur, welcher die Masse ausgesetzt wird, eine Mitwirkung des Ammons bei der Aufschliessung kaum anzunehmen ist. Hierauf bezügliche Versuche hat Allen bereits gemacht. Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass Allen das Mineral unvollständig aufgeschlossen haben könnte, doch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass durch den erforderlichen Kalkzusatz das Gewicht der zu glühenden Masse zu bedeutend vermehrt wird.

12) Fuchs wendet jedenfalls zu wenig Kalkhydrat an.

13) Stolba's Vorschlag ist meines Wissens noch nirgends praktisch ausgeführt worden.

14) 15) 16) und 17) Quesneville's, Arfvedson's, Settersberg's und Fuchs' zweite Methode sind theils in der Ausführung zu umständlich, theils zu theuer. Da nun alle angeführten Methoden aus einem oder, die meisten aber aus einem und dem andern Grunde für die Ausführung im Grossen nicht geeignet erschienen, so war es nöthig, ein anderes Verfahren ausfindig zu machen.

Filsinger'sche resp. Schering'sche Methode.

Der auf dem Kellergang gemahlene und fein gesiebte Lepidolith wurde in einem Bassin von Mauerwerk, welches an einer warmen Stelle oben auf dem Flammenofen angebracht war, mit concentrirter Schwefelsäure, welche schon anderweitig benutzt war und daher geringe Mengen Salpetersäure enthielt, zum dünnen Brei angerührt und unter gelegentlichem Durcharbeiten mit starken Thonstäben so lange digerirt, bis in Folge der eintretenden Reaction die Masse in Klumpen verwandelt war und in diesem Zustande leicht in den Flammenofen gebracht werden konnte. Bei gelindem Feuer wurden diese Stücke bis zur Verjagung der Fluorwasserstoffsäure und des unbedeutenden Schwefelsäureüberschusses calcinirt, darauf allmählig stärker erhitzt und, meistens noch warm, in einem System mit Blei ausgefütterter Gefässe durch Wasser völlig erschöpft. Der Auslaugerückstand erwies sich als ziemlich reine Kieselsäure, welche für andere Zwecke gut zu verwenden war und nur höchstens 3 % unzersetzten Lepidolith enthielt. Da früher angestellte Versuche ergeben hatten, dass das schwefelsaure Lithion nicht im Stande ist, im Alaun die Stelle des schwefelsauren Kalis zu vertreten, wie schon Rammelsberg*) erwähnt, so fügte man nach Ausführung einer Kali- und Thonerdebestimmung der Lauge so viel schwefelsaures Kali zu, dass es mit dem schon darin enthaltenen und der Al^2O^3 . 3SO^3 Alaun bilden musste, dampfte in grossen kupfernen Kesseln, deren Boden, um das Alaunmehl nicht festbrennen zu lassen, durch ein kleines Gewölbe geschützt war, bei scharfem Sieden ein und soggte das Alaunmehl, in dem Maasse als es niederfiel, aus. Dasselbe wurde, völlig erkaltet, in einer Schleudermaschine mit kupferner Trommel möglichst scharf centrifugirt, mit kaltem Wasser in der Maschine gedeckt und gab durch einfaches Umkrystallisiren einen völlig chemisch reinen, sehr gut abzusetzenden Kalialaun, dessen Mutterlauge nennenswerthe Lithionmengen nicht mehr enthielt. Unter

*) Pharm. Centralblatt 1849. S. 106.

lebhaftem Kochen schlug man nun aus der lithionhaltigen Flüssigkeit mittelst einer reinen, homogenen Kalkmilch die noch in Auflösung befindliche, auf das Gewicht der Gesamtlauge bezogen nur 1,5 % betragende Thonerde nieder in Form eines dichten, durch Decantation leicht auszuwaschenden Breies, vereinigte darauf alle Laugen, fällte mit einer Chlorbaryumlösung möglichst genau aus und verwandelte so die schwefelsauren Salze in Chlorverbindungen. Auch der gewaschene, schneeweisse und gut deckende schwefelsaure Baryt liess sich passend verwerthen. Die zur Trockne eingedampfte, aus Chlorlithium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und (zuweilen auch) aus Chlorbaryum bestehende Salzmasse zog man in einer thönernen, im Glycerinbade stehenden und mit Kühler versehenen Blase durch absoluten Alkohol aus, brachte Chlorlithium und Chlorcalcium in Lösung, gewann aus einer daneben stehenden ähnlichen Blase fast sämtlichen Alkohol wieder und befreite den aufgelösten Rückstand durch oxalsaures Ammon vom Kalk und durch wenig Schwefelammonium von einem etwaigen Metallgehalt. Das nun völlig reine Chlorlithium wurde schliesslich im grossen silbernen Kessel concentrirt und gab häufig aus der syrupdicken, weit über 100 Pfund betragenden Lösung prachtvolle, farnkrautartige Krystallblätter. Durch Fällung mit Ammon und kohlen-saurem Ammon erhielt man einen schneeweissen, sehr lockeren Niederschlag, der sich durch 60procentigen Weingeist leicht völlig chlorfrei machen liess. Das auf grossen Auswaschkästen gesammelte Salz wurde auf Hürden getrocknet, gesiebt und verpackt.

Die Vorzüge dieses Verfahrens liegen auf der Hand und ausserdem hat eine vieljährige Praxis sie zur Geltung gebracht. Völlige Ausnutzung des Rohmaterials, billige Agention, leichte Wahl der Apparate und Gefässe, bequem auszuwaschende Niederschläge und eine sehr ökonomische Nutzbarmachung aller Bestandtheile des Lepidoliths sind Hauptvorzüge. Kieselsäure, Thonerde, Kali und Lithion, also alle wesentlichen Bestandtheile des Glimmers werden zu Gute gemacht und in einer handelsüblichen, leicht verkäuflichen

Form erhalten. Desshalb war es auch möglich an der Hand dieser Methode vortheilhaft zu arbeiten und es that dies sehr Noth, denn in kurzer Zeit bemächtigte sich die Concurrenz der Lithionfabrikation und der Preis des kohlensauren Salzes fiel sehr schnell von 50 Thlr. auf 15 — 10 Thlr.; heute kann man ein völlig reines Präparat für 7 — 8 Thlr. kaufen. Trotz dieses enormen Preisrückganges haben sich die an denselben geknüpften Erwartungen nur zum Theil erfüllt, da nur die Photographie grössere Mengen von Lithion als Jodlithium comsumirt.

Mit Darstellung und Untersuchung der Lithionsalze haben sich namentlich beschäftigt: Berzelius, Liebig, *) Bunsen, **) Rammelsberg, ***) Mayer, ****) Fresenius, C. Scheibler, †) Kremers, ††) Stolba, †††) Wächter. Mir standen in Hannover für diesen Zweck nur 2 Sorten von kohlensaurem Lithion zur Verfügung, welche vor ihrer Anwendung einer genauen Prüfung unterzogen wurden.

1) Kohlensaures Lithion v. E. de Haën, List von Hannover.

2) „ „ v. Dr. Schuchardt, Görlitz.

Beide Präparate stellten ein sehr leichtes, schneeweisses Pulver dar, welches in der äussern Beschaffenheit grosse Aehnlichkeit mit der Magnesia carbonica der Apotheken zeigte. Beide Präparate enthielten nur sehr geringe Spuren von Chlorlithium, Chlorammonium, Thonerde und kohlensaurer Magnesia.

Verbindungen des Lithions mit der Borsäure.

Ueber diese Verbindungen ist nur sehr wenig bekannt. Nach Bloxam ††††) entweichen beim Hellrothglühen von

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. CXXI. 222.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXII. 350.

***) Poggendorfs Annal. B. LXVI. 85.

****) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. XCVIII. 193. u. Journal f. pr. Chem. B. LXIX. 14.

†) Journ. f. pr. Chem. B. LXVIII. 485.

††) Poggendorfs Ann. XCII. 520.

†††) Journal f. pr. Chem. LXVI. 85.

††††) Jahresbericht 1859. 72.

1 Atom Borsäure mit 3—5 Atomen kohlen-saurem Lithion ziemlich constant 2,5 Atome Kohlensäure. Das zweifach borsaurer Salz bildet nach Arfvedson alkalisch reagirende Krystalle, die in der Hitze ihr Krystallwasser unter Aufblähen verlieren und zu einem klaren Glase schmelzen. Nach C. Gmelin bildet dasselbe Salz eine durchsichtige, gummiartige Masse.

Um eine Verbindung der Borsäure mit dem Lithion herbeizuführen, wurden 4 verschiedene Wege ins Auge gefasst.

1) Zersetzung von kohlen-saurem Lithion durch Borsäure in wässriger Lösung.

2) Herbeiführung einer Doppelzersetzung von Chlorthium mit borsaurer Natron.

3) Kochen und Eindampfen einer Lösung von essigsaurer Lithion mit Borsäure bis zur Verflüchtigung der Essigsäure.

4) Zusammenschmelzen von Chlorthium mit borsaurer Natron.

Nachdem durch Vorversuche constatirt war, dass die darzustellenden Verbindungen in Wasser leicht löslich seien, fielen No. 2 und 4 fort.

In dem Verhältniss gleicher Aequivalente, um eventuell das neutrale borsaurer Lithion zu bilden, wurden kohlen-saures Lithion und Borsäure unter genügendem Wasserzusatz gekocht und zwar so lange, bis die anfangs ziemlich lebhaftere Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Die stark trübe Flüssigkeit wurde filtrirt, der Rückstand ausgewaschen und das Filtrat eingedampft, der Filterinhalt erwies sich bei der Analyse als kohlen-saures Lithion und zwar ohne jeden Borsäure-Rückhalt, die Säure hatte also nicht vermocht das kohlen-saure Salz völlig zu zersetzen. Da die gewonnene Lösung nach erheblichem Eindampfen noch keine Neigung zur Krystallbildung zeigte, vielmehr zu einer amorphen, gummiartigen Masse eintrocknen zu wollen schien, so wurde sie mit absolutem Alkohol überschichtet der Ruhe überlassen. Auch hierdurch gelang die Abscheidung eines festen Salzes nicht,

wesshalb die syrupdicke Flüssigkeit so lange mit neuen Mengen Alkohol behandelt wurde, bis sie in eine plastische, leicht knetbare Masse verwandelt war, welche unter Alkoholeinwirkung allmählig fester werdend, schliesslich in ein körniges Pulver zerfiel, das nun auf dem Filter so lange mit Alkohol gewaschen wurde, als letzterer noch fixe Stoffe aufnahm. Das völlig lufttrockne, alkoholfreie Salz wurde als Borsäuresalz No. 1 bezeichnet und analysirt. Ueber die Art und Weise, in welcher die Analyse der borsauen Lithionverbindungen bewirkt wurde, erwähne ich, dass einmal eine Wasserbestimmung bei 100° bis zur Constanz gemacht wurde und darauf der Gesamtwassergehalt durch zuerst sehr vorsichtiges Erhitzen im gut bedeckten Platintiegel, um eine Verflüchtigung der Borsäure mit den Wasserdämpfen zu verhüten, und darauf erfolgendes schwaches, aber anhaltendes Rothglühen sich ergab. Zur Lithionbestimmung löste ich das Salz in concentrirter Fluorwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, trocknete im gut bedeckten Tiegel ein, bei welcher Operation das die Flamme prachtvoll färbende Fluorbor entwich, und erhielt schwefelsaures Lithion, welches nach Behandlung mit kohlensaurem Ammon bis zum constanten Gewicht als ein schneeweisses, zuweilen geschmolzenes, völlig neutral reagirendes Salz zur Wägung gelangte.

Borsaures Salz No. I.

			Mittel.
Wasser	= 34,31 %.	34,02 %.	34,16 %.
Lithion	= 11,63 „	11,57 „	11,60 „
Borsäure	= —	—	54,24 „

Die erhaltenen Procente durch das Aequivalentgewicht der betreffenden Körper dividirt:

$$= 3,795$$

$$= 0,773 \text{ und der Lithionquotient als } 1 \text{ angenommen}$$

$$= 1,549$$

$$\text{ergeben: } 4,909 : 1 : 2,003 = 5 \text{ HO} : \text{LiO} : 2 \text{ BO}^3.$$

	Berechnet.	Gefunden.
5 HO = 45	34,61	34,16
LiO = 15	11,53	11,60
2 BO ³ = 70	53,84	
<hr/> 130.		

Diese Analysen führen zu der Formel $\text{LiO}, 2 \text{BO}^3 + 5 \text{HO}$ resp. $\text{Li}^2\text{O}, 2 \text{B}^2\text{O}^3 + 5 \text{H}^2\text{O}$. Obgleich die Borsäure mit einem erheblichen Ueberschuss an kohlensaurem Lithion gekocht war, entstand nicht das erwartete neutrale, sondern das zweifach borsaurer Salz und zwar mit einem Wassergehalt, welcher dem des octaëdrischen Borax entspricht. Es ist wahrscheinlich, dass sich in der wässrigen Lösung ursprünglich das dem prismatischen Borax analoge Salz befunden hat, demselben aber, da es nicht krystallisiren wollte, durch die hygroskopische Beschaffenheit des absoluten Alkohols 5 Aequivalente Wasser entzogen wurden. Das erhaltene Salz bildet ein rein weisses, nicht sehr dichtes Pulver, an welchem ich unter dem Mikroskope wohl einen krystallartigen Habitus, allein durchaus keine deutliche Krystallform entdecken konnte. Bei 200° getrocknet giebt es 2 Aequivalente Wasser ab, entspricht also dann der Formel $\text{LiO}, 2 \text{BO}^3 + 3 \text{HO}$ resp. $\text{Li}^2\text{O}, 2 \text{B}^2\text{O}^3 + 3 \text{H}^2\text{O}$. Am Platindraht in der Gebläseflamme schmilzt es leicht zu einem Glase, welches auffallender Weise nicht nur bei diesem, sondern auch bei den später beschriebenen Salzen fast schwarz erschien, aber nach Betupfen mit Schwefelsäure und erneutem Glühen, eine völlig farblose, klare Perle bildete. Ich vermuthete demnach einen Rückhalt an organischer Materie, konnte einen solchen aber weder in dem kohlensauren Lithion, noch in der benutzten Borsäure finden, weshalb anzunehmen ist, dass er vom Alkohol herrührt.

Zu einem zweiten Versuche wurde ein Quantum Borsäure in zwei gleiche Theile getheilt, der eine heiss mit so viel kohlensaurem Lithion versetzt, als sich unter Brausen klar lösen wollte, also ein Ueberschuss davon vermieden und darauf die andere Hälfte Borsäure zugefügt. Da auch dieses Salz nicht krystallisiren wollte, so trat auch hier die oben beschriebene Behandlung mit Alkohol ein.

Borsaures Salz No. II.

			Mittel.
Wasser	= 29,62 %	29,56 %	29,56 = 3,284
Lithion	= 8,49 „	8,58 „	8,53 = 0,568
Borsäure	= —	—	61,91 = 1,768

$$5,800 = 6 \text{ HO}$$

$$1 = \text{LiO} = \text{LiO} \cdot 3 \text{ BO}^3 + 6 \text{ HO resp.}$$

$$3,112 = 3 \text{ BO}^3 = \text{Li}^2 \text{ O} \cdot 3 \text{ B}^2 \text{ O}^3 + 6 \text{ H}^2 \text{ O}.$$

	Berechnet.	Gefunden.
6 HO =	54	31,03
LiO =	15	29,56
3 BO ³ =	105	8,60
		8,53
		—

174.

Obleich der gefundene Wassergehalt mit dem berechneten nicht genau übereinstimmt, sondern geringer ist, so halte ich die Analyse dessenungeachtet für richtig und zwar einmal, weil die Uebereinstimmung im Lithiongehalte eine befriedigende genannt werden muss und zweitens, weil das Salz längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet war und dabei wohl schon Wasser verloren hatte.

Ueber die Existenz einer analog zusammengesetzten Natronverbindung konnte ich in Jahrbüchern und Journalen keine Angaben finden, wohl aber enthält die neueste Auflage von Graham-Otto's Lehrbuch B. II. Abtheilung 2. Lief. 3 u. 4 S. 247 eine Notiz, dass Laurent zuweilen aus einer mit kohlensaurem Kali genau neutralisirten und bis zur alkalischen Reaction mit Kalilauge versetzten Borsäurelösung dreifach borsaures Kali, $\text{KO} \cdot 3 \text{ BO}^3 + 3 \text{ HO}$ in kleinen, vierseitigen, vierflächig zugespitzten Prismen erhielt.

Im dreifach borsauren Lithion konnte ich, obgleich dasselbe schon dem blossen Auge ein krystallinisches Aeussere zeigt, dennoch unter dem Mikroskop keine bestimmte Krystallform finden, sondern beobachtete nur Krystallblättchen, die vielmehr den Eindruck eingetrockneter Schüppchen, als bestimmter Krystallindividuen machten. Das Salz erscheint dichter und schwerer als das zweifach borsauré Lithion, ist

in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich und verhält sich vor dem Gebläse wie das zweifach borsäure Salz.

Zur Zersetzung des essigsauren Lithions durch Borsäure übergehend, wurde eine Lösung desselben mit 2 Aeq. Borsäure versetzt, anhaltend gekocht und zur völligen Verflüchtigung der Essigsäure wiederholt zur Syrupsconsistenz eingedampft und zuletzt neben Schwefelsäure längere Zeit der Ruhe überlassen. Nach Verlauf von ohngefähr 8 Tagen zeigte sich am Boden des Gefässes eine schneeweisse, äusserst harte, krystallinische Kruste, welche nur durch Zerbrechen der Glasschaale zu gewinnen war. Diese Kruste wurde zerkleinert, einige Male mit wenig kaltem Wasser abgespült, an der Luft völlig getrocknet und analysirt.

Borsäures Salz No. III.

		Mittel.
Wasser =	34,17 %	34,35 %
Lithion =	5,62 „	5,69 „
Borsäure =	—	—
		60,09 „ = 1,728

$$10,122 = 10\text{HO}$$

$$1, = \text{LiO}$$

$$4,594 = 4,5\text{BO}^3$$

woraus sich die Formel: $2\text{LiO} \cdot 9\text{BO}^3 + 20\text{HO}$ resp. $2\text{Li}^2\text{O} \cdot 9\text{B}^2\text{O}^3 + 20\text{H}^2\text{O}$ ableiten liesse.

	Berechnet.	Gefunden.
20 HO =	180	34,28
2 LiO =	30	5,71
9 BO ³ =	315	60,00
	<hr/> 525.	

Da weder unter den Kali- noch Natronsalzen der Borsäure sich eine so oder ähnlich zusammengesetzte Verbindung beschrieben findet, die abgeleitete Formel auch aussergewöhnlich erschien, so wurde eine neue Darstellung des Salzes ausgeführt und das erhaltene Präparat mit

Borsaures Salz No. IV bezeichnet.

			Mittel.
Wasser	= 36,53 %	36,78 %	36,65 = 4,072
Lithion	= 6,18 „	6,24 „	6,21 = 0,414
Borsäure	= —	—	57,14 = 1,631
	9,835 = 10 HO		
	1 = LiO		
	3,939 = 4 BO ³		

welches Resultat genügend übereinstimmt mit den Formeln
 $\text{LiO} \cdot 4 \text{BO}^3 + 10 \text{HO}$ resp. $\text{Li}^2\text{O} \cdot 4 \text{B}^2\text{O}^3 + 10 \text{H}^2\text{O}$.

	Berechnet.	Gefunden.
10 HO = 90	36,73	36,65
LiO = 15	6,08	6,21
4 BO ³ = 140	57,10	—
245.		

Diese Analyse ergibt, dass Salz No. III, obgleich in seiner äussern Erscheinung mit No. IV durchaus übereinstimmend, dennoch ein Gemenge von No. IV mit Borsäure ist und nicht als bestimmte chemische Verbindung betrachtet werden darf.

Die Salze No. III und IV bilden, wie schon erwähnt, sehr harte, weisse, klingende Krusten, die sich leicht in Wasser lösen, sich in ihrem Verhalten gegen Alkohol aber dadurch erheblich unterschieden, dass No. III Borsäure an denselben abgab, während No. IV sich auch nicht einmal theilweise darin löste und völlig unverändert blieb. Diese Beobachtung war Veranlassung, dass eine grössere Menge des Salzes No. III im feingeriebenen Zustande mit Alkohol erschöpft und getrocknet von Neuem untersucht wurde. Hierbei stellte sich nun deutlich heraus, dass dasselbe ein Gemisch von No. IV mit freier Borsäure war, denn letztere liess sich durch die Behandlung mit Weingeist entfernen und es blieb, wie nachstehende Analysen beweisen, vierfach borsaures Lithion zurück, auffallenderweise, ohne durch den Alkohol Wasser verloren zu haben.

			Mittel.
Wasser • =	36,82 %	36,54 %	36,68 %
Lithion =	6,42 „	6,31 „	6,36 „
Borsäure =	—	—	56,96 „

Es war Bolley *) welcher zuerst das vierfach borsaure Natron $\text{NaO} \cdot 4\text{BO}^3 + 10\text{HO}$, vielleicht $(\text{NaO} \cdot \text{BO}^3 + \text{HO} \cdot \text{BO}^3) + 2(\text{HO} \cdot \text{BO}^3) + 7\text{HO}$ darstellte. Es entsteht, wenn man eine Lösung von 2 Aeq. Borax und 1 Aeq. Chlorammonium anhaltend kocht, unter Entweichen von Ammon und Bildung von Chlornatrium.

Nach Bolley bildet das Salz harte milchweisse oder glasglänzende Krystallkrusten, die in 5—6 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich sind und aus welchen verdünnte Säuren Borsäure abscheiden. Dargestellt sind also:

- 1) $\text{LiO} \cdot 2\text{BO}^3 + 5\text{HO}$ resp. $\text{Li}^2\text{O} \cdot 2\text{B}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$
- 2) $\text{LiO} \cdot 3\text{BO}^3 + 6\text{HO}$ „ $\text{Li}^2\text{O} \cdot 3\text{B}^2\text{O}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$
- 3) $\text{LiO} \cdot 4\text{BO}^3 + 10\text{HO}$ „ $\text{Li}^2\text{O} \cdot 4\text{B}^2\text{O}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$

Eben so wenig, wie es mir gelang durch Behandlung von Borsäure mit einem Ueberschuss von kohlelsauerm Lithion ein Salz darzustellen, das auf 1 Aeq. LiO weniger als 2 Aeq. BO^3 enthielt, so konnte ich auch nicht durch Zuführung von Borsäure eine Verbindung erhalten, welche auf 1 Aeq. LiO mehr als 4 Aeq. BO^3 zeigte. Auf solche Weise erhaltene, krystallisirte Ausscheidungen liessen sich immer als Gemische eines borsauren Lithions mit Borsäure erkennen, da Alkohol, namentlich siedend, aus denselben stets die Borsäure aufnahm. Trotzdem ist die Existenz eines, dem neutralen borsauren Natron analog zusammengesetzten Salzes sehr wahrscheinlich und wäre dessen Darstellung mit Hülfe von Lithionhydrat leicht zu bewirken. Dasselbe stand mir jedoch nicht zu Gebote und konnte auch der Kürze der Zeit wegen nicht angefertigt werden. Ich behalte mir vor, in einer neuen Arbeit auf die übrigen Verbindungen des Lithions mit der Borsäure zurückzukommen.

Recapituliren wir noch ein mal die Eigenschaften der beschriebenen drei neuen Salze, so lässt sich von denselben sagen, dass sie in Wasser, namentlich in heissem, leicht löslich sind, sämmtlich alkalisch reagiren und zwar in dem Maasse

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. LXVIII. 122.

schwächer, als sie borsäurereicher sind. In Alkohol sind alle drei unlöslich. Die Flammenreaction ist bei No. 1, dem Borax entsprechend, nur die der Basis; bei No. 2 ist die Lithionflamme grün gesäumt und bei Nr. 3 treten beide Reactionen neben einander auf, abwechselnd stärker oder schwächer. Gleichgrosse Volumina gleichhaltiger verdünnter Lösungen zeigen gegen verdünnte Schwefelsäure abweichendes Verhalten, No. 1 bleibt klar (Borax auch), No. 2 scheidet Borsäure ab und No. 3 thut dies in noch stärkerem Maasse.

Zur gerichtlichen spectrokopischen Blutuntersuchung.

Von Dr. Christian Gänge in Jena.

Professor Reichardt hat in seiner Mittheilung über den gerichtlichen Blutnachweis (Archiv der Pharmacie IV. Bds. 6. Heft. 1875.) angegeben, dass die Purpurinschwefelsäure dieselbe spectralanalytische Absorption zeige wie alkalisches Blut.

Bei genauer Feststellung der Lage der Absorptionsstreifen zu den Fraunhoferschen Linien hat sich zwar das Spectrum der Purpurinschwefelsäure demjenigen des Blutes unter gewissen Bedingungen ähnlich, aber genügend verschieden erwiesen, um eine Verwechslung beider auszuschliessen.

Die Purpurinschwefelsäure (im Uebrigen noch nicht näher untersucht) bildet sich vorübergehend durch Erwärmen einer alkalischen Indigcarminlösung. Kochen zerstört sie. Man erhält sie für diesen Zweck schnell und sicher durch Zusatz einiger Tropfen wässriger Indigcarminlösung zu vorher zum Kochen erhitzter schwacher Aetzlauge. Die Farbe wird sogleich schön grün, verwandelt sich aber in wenigen Minuten durch unscheinbare Farbtöne in ein Braunroth, welches der Farbe der alkalischen Blutlösung gleicht. Beim Ausgiessen der Flüssigkeit in ein kaltes Probirrohr plötzlich, bei freiwilligem Abkühlen allmählig geht das Roth wieder in Grün über, kann aber durch Erwärmen bis nahe dem Siedepunkte und kurzes Abwarten wiederholt hervorgerufen werden, wobei die Farbenintensität immer mehr abnimmt und schliesslich ein unver-