

---

# ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

---

JAHRGANG 1830, SIEBENTES STÜCK.

---

- I. *Ueber die Zusammensetzung der Weinsäure und Traubensäure (John's Säure aus den Vogesen), über das Atomengewicht des Bleioxyds, nebst allgemeinen Bemerkungen über solche Körper, die gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Eigenschaften besitzen;*  
von J. J. Berzelius.

(Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1830.)

---

Die Zusammensetzung der Weinsäure ist von Prout anders wie von mir angegeben worden. Ich hatte in ihr 5 Atome Sauerstoff, 4 Atome Kohle und 5 Atome Wasserstoff gefunden; wogegen Prout's Analyse nur 4 At., d. h. 2 Doppel-Atome von letzterem Elemente angiebt. Obgleich dieß Resultat eine Folge davon seyn könnte, daß es Prout, welcher zwei Volumina Wasserstoff einem Atome gleich setzt, für ungereimt hält,  $2\frac{1}{2}$  At. in der Säure anzunehmen, so ist doch die Genauigkeit dieses Chemikers zu wohl bekannt, als daß ich nicht hätte mein Resultat für fehlerhaft halten sollen, zumal es bei meinem ersten Versuche zur Zerlegung organischer Körper erhalten wurde, bei welchem ich wahrscheinlich noch nicht achtsam genug auf die Entfernung des hygroskopischen

Wassers gewesen bin. Diefs hat mich veranlaßt, die Analyse dieser Säure zu wiederholen.

Ich habe in der vorliegenden Abhandlung das bei meinen Versuchen angewandte Verfahren unständlich beschrieben, auch die Ergebnisse der unmittelbaren Wägung, aus denen das wissenschaftliche Resultat berechnet wurde, genau angegeben. Man hat in neuerer Zeit stark angefangen, diesen für die Beschreibung einer jeden Untersuchung so höchst wichtigen Punkt zu vernachlässigen, und, mit kurzer Andeutung der Methode, nur das wissenschaftliche Resultat anzugeben. Diefs kürzt zwar die Aufsätze bedeutend ab, und erleichtert den Zugang zu den Resultaten für jeden Leser, der sie nicht näher zu prüfen beabsichtigt. — Allein Derjenige, welcher seine etwaigen Zweifel zu heben wünscht, sieht sich dazu aller Mittel beraubt, und es bleibt ihm nur übrig, die Versuche zu wiederholen, wozu es aber oft an Zeit und Gelegenheit fehlt. — Eine detaillirte Beschreibung der Vorrichtungen, der befolgten Vorsichtsmaßregeln und der unmittelbar erhaltenen Resultate, hat den Zweck, den Leser so nahe wie möglich in die Lage zu versetzen, als wäre er bei den Versuchen zugegen und könnte selbst über sie sein Urtheil abgeben.

### 1) Weinsäure und Bleioxyd.

A. *Weinsaures Bleioxyd und dessen Analyse.*  
Weinsäure wurde in Wasser gelöst und in dasselbe eine Auflösung von essigsauerm Bleioxyd geträpelt, bis der anfangs verschwindende Niederschlag bleibend zu werden anfangt; es schlug sich eine Portion weinsteinsaueren Bleioxyds nieder, mit welcher die Flüssigkeit zwölf Stunden lang digerirt wurde, wobei eine Portion dieses Salzes an der Innenseite des Glases krystallisirte. Auf diese Weise wird aus der Weinsäure der Hinterhalt von Schwefelsäure gefällt, so dafs, wenn man eine Portion der Flüssigkeit abfiltrirt und mit Salpetersäure versetzt, nicht die

geringste Trübung durch essigsauren Baryt darin hervor- gebracht wird. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun, jedoch nicht bis zur Abscheidung aller Weinsäure, mit essigsauerm Bleioxyd gefällt, der Niederschlag gewaschen und getrocknet, erstlich an trockner Luft in gewöhnlicher Temperatur, und dann bei 100° C., wobei er indess nur eine Spur von Feuchtigkeit verlor. Bei 120° C. änderte sich sein Gewicht nicht mehr. Diese Umstände beweisen, daß dieses Salz kein chemisch gebundenes Wasser enthält.

Die Analyse desselben stellte ich auf folgende Weise an. Das Salz wurde bei 100° C. in einem Luftstrom, welcher durch eine lange, mit geschmolzenem und gröblich gepulvertem Chlorcalcium gefüllte Röhre ging, getrocknet, darauf unter fortwährendem Hinüberleiten desselben Luftstroms bis zur gewöhnlichen Temperatur der Luft erkalten gelassen, und nun auf einem tarirten Uhrglase gewogen. Auf demselben Glase wurde es über der Flamme einer Weingeistlampe erbitzt, und zwar so, daß das Bleisalz in einem Punkte am Rande zu glimmen anfing, worauf dann die Hitze vermindert wurde, damit die Verbrennung von der angezündeten Stelle langsam fortschritt. Ohne diese Vorsichtsmaßregeln nimmt die Hitze bei der Verbrennung des Salzes leicht so zu, daß die Masse lebhaft glühend wird und etwas Blei verdampft. Nach beendigter Verbrennung wurde die Masse, damit keine etwa unverbrannte Kohle zurückbleibe, bis zu anfangendem Glühen erhitzt, darauf erkalten gelassen und gewogen. Der gebrannte Rückstand ist ein Gemenge von Blei oder dessen Suboxyd mit Bleioxyd. Wenn man die Masse mit verdünnter Essigsäure übergießt, löst sich zuerst Bleioxyd, und dann, wenn mehr Essigsäure hinzukommt, backt das zuvor pulverförmige Suboxyd zu einer zusammenhängenden Masse von reducirtem Blei zusammen; diese wurde gut mit Wasser ausgewaschen, im Wasserbad getrocknet und gewogen. Für 100 Th. reducir-

ten Bleies wurden 7,725 Th. als fortgegangener Sauerstoff zu dem Rückstand addirt.

Folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt die Resultate von 4 Analysen. Die letzte Angabe darin ist die Mittelzahl.

Verbrannte Menge.	Rückstand.	Metallisches Blei.	Hinzugefügter Sauerstoff.	Gesamter Rückstand.	Procentische Zusammensetzung.	
					Bleioxyd.	Weinsäure
2 Grm.	1,2120	0,5500	0,042188	1,25449	62,7245	37,2755
2 -	1,2025	0,6710	0,051835	1,25434	62,7170	37,2830
2 -	1,1945	0,7860	0,060720	1,25522	62,7610	37,2390
2,8873	1,7390	0,9465	0,073120	1,81212	62,7618	37,2382
8,8873				5,57617	62,7431	37,2569

Da das Atomengewicht des Bleioxyds 1394,5 ist, so ergibt sich das der Weinsäure aus der Proportion  $62,7431 : 37,2569 = 1394,5 : 828,95$ . Nach meiner Analyse der Weinsäure sollte das Atomengewicht derselben seyn: 836,949; nach der von Prout dagegen: 830,709. Die letztere Zahl stimmt also besser mit der Analyse des weinsäuren Bleioxyds. Es würde auch kein fernerer Beweis für deren Richtigkeit nöthig gewesen seyn, wenn nicht die Analyse der Traubensäure, des Vergleiches mit der Weinsäure halber, zu einer neuen Untersuchung der letzteren aufgefördert hätte.

B. *Analyse der Weinsäure.* Der Gang der Analyse war folgender. Ein Gramm wasserfreien weinsäuren Bleioxyds wurde mit 20 Grm. feingeriebenen und frisch zuvor geglühten Kupferoxyds vermischt. In eine an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre wurde ein Gemenge von 0,5 Grm. geschmolzenen und gepulverten chloresäuren Kali's und 1 Grm. Kupferoxyd eingelegt, dann erstlich das Gemenge von Kupferoxyd und Bleisalz, und endlich noch eine  $1\frac{1}{2}$  Zoll hohe Schicht Kupferoxyd darauf geschüttet. Durch die ganze Länge der Röhre bis zum Boden wurde ein dünner, kurz vorher geglühter Ku-

pferdraht eingeschoben, so daß er  $1\frac{1}{2}$  Linien aus der Kupferoxyd-Masse herausragte; dann wurde die Röhre ausgezogen und zugerichtet, wie es aus älteren Beschreibungen bekannt ist. Das hygroskopische Wasser wurde nach Gay-Lussac's Methode fortgenommen, dadurch, daß ich die Röhre, ihrer ganzen Länge nach, in einen Blechcylinder stellte, worin Wasser fortwährend im Sieden erhalten wurde, sie dann durch eine Kautschuckröhre mit der Luftpumpe verband, auspumpfte, neue Luft, die durch eine mit grobgepulvertem und geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre gegangen war, eintreten liefs, und diese Operation 15 Mal hinter einander wiederholte. Der Kupferdraht hat den Zweck, bei dem Auspumpen der Luft das Auflüften und Herausblasen der Masse in der Röhre zu verhindern, indem er den Zusammenhang der Masse aufhebt und der Luft dadurch einen Ausgang verschafft. — Das unten in die Röhre eingelegte chlor-saure Kali dient bekanntlich dazu, mittelst des Sauerstoffgases die letzte Spur von Kohlensäure aus der Röhre und dem Gasleitungs-Apparat auszutreiben.

Die Verbrennung, welche im Uebrigen mit den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln angestellt wurde, gab 0,101 Grammen Wasser und 0,4975 Grm. Kohlensäure, absorbiert von kaustischem Kali. Berechnet man, von der Formel  $H^2C^4O^5$  ausgehend, die Menge beider Stoffe, welche man erhalten müßte, so erhält man für Wasser 0,10109, und für die Kohlensäure 0,49692. Die Uebereinstimmung ist mithin vollkommen. Die Weinsäure besteht demnach also in 100 Th. aus:

Wasserstoff	3,0045
Kohle	36,8060
Sauerstoff	60,1895
	<hr/>
	100,0000.

Ihr Atomgewicht ist mithin 830,709. Die Abweichung dieses Atomgewichts von dem aus der Analyse des weinsäuren Bleioxyds hergeleiteten 828,05, nämlich

2,654, ist zwar nicht bedeutend; indess, da sie zu Gunsten der Hypothese, daß die Atomgewichte der Körper gerade Multipla vom Doppel-Atomgewicht des Wasserstoffs seyen, ausgelegt werden könnte, so kann ein Versuch, sie zu erklären, nicht für überflüssig gehalten werden, zumal, nach dieser Hypothese, das Atomgewicht der Weinsäure nur 825 oder das 65fache des vom Wasserstoff beträgt. Es liegt in der Natur der beim weinsäuren Bleioxyd angewandten Berechnungsweise, daß, wenn das Atomgewicht des Bleioxyds fehlerhaft ist, auch das darnach berechnete Atom der Weinsäure unrichtig wird, nämlich zu leicht, wenn das des Bleioxyds zu leicht ist, und umgekehrt. Diefs veranlafste mich zum dritten Male eine Reihe von Versuchen zur Prüfung des Atomgewichts vom Bleioxyd zu unternehmen.

C. *Abermalige Versuche über das Atomgewicht des Bleis und seines Oxyds.* Die Reduction eines Metalloxyds durch Wasserstoffgas scheint ein so einfacher Versuch zur Bestimmung des Atomgewichts eines Metalls zu seyn, daß man wohl glauben könnte, die erhaltenen Resultate wären auch zur Entscheidung der Frage, ob das Atomgewicht des Metalls ein Multiplum von Wasserstoff sey, hinlänglich genau; allein je mehr man sich der äußersten Genauigkeit nähert, je schwieriger sind auch die letzten Hindernisse, die sich deren Erreichung entgegenstellen, zu überwältigen. Schon der Umstand, daß es wenige der zu analysirenden Körper giebt, die von aller Einmischung oder von den Stoffen, aus deren Verbindungen sie abgeschieden wurden, vollkommen frei sind, ist oft nicht weniger schwierig, als die Anstellung einer genauen Analyse an sich.

Ich war der Meinung, daß krystallisirtes salpetersaures Bleioxyd, welches im Platintiegel bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure geglüht worden ist, ein vollkommen reines Bleioxyd geben würde; allein als dieses Oxyd mit Wasserstoffgas reducirt, und das Blei

in Salpetersäure aufgelöst wurde, blieben bleifarbene Schuppen zurück, die sich als metallisches Platin ergaben. Die Quantität desselben war zwar sehr gering, allein, wenn man sich auf das Resultat bis zur letzten Ziffer verlassen will, muß auch die geringste Einnengung vermieden werden. Auch Gold und Silber, als Tiegel genommen, werden oxydirt und mit dem Bleioxyd verbunden, sogar, wenn man das Salz in kleinen Portionen in die zuvor glühend gemachten Tiegel einträgt; auch ist das so erhaltene Bleioxyd stärker mit dem fremden Metall verunreinigt, als wenn das Glühen in einem Platintiegel geschieht. Diefs veranlaßte mich, kohlen-saures Blei anzuwenden, theils aus essigsauerm, theils aus salpetersauerm Bleioxyd gefällt, und zwar, um jede Einnengung des hiezu angewandten kohlen-sauren Natrons zu verhüten, nicht bis zur vollständigen Zerlegung des Salzes; allein, ungeachtet der vollkommenen Auswaschung des Niederschlags, schwankte in beiden Fällen das durch die Reduction erhaltene Atomgewicht von 1303,5 bis 1306, und als das Blei mit reinem Wasser übergossen wurde, fand sich kohlen-saures Natron darin. Kohlen-saures Ammoniak, als Fällmittel angewandt, würde zwar diesen Uebelstand nicht mit sich geführt haben; allein theils ist es schwer, falls man nicht besondere Sorgfalt anwendet, dasselbe frei von aller Spur von Chlorammonium und schwefelsauerm Ammoniak zu erhalten, theils auch kann, beim Ausglühen des Oxyds, der Wasserstoff des Ammoniaks ein wenig Suboxyd erzeugen, welches nicht sichtbar ist, aber das Resultat merklich ändert.

Auf folgende Weise glaube ich ist es mir geglückt, ein ganz reines Bleioxyd zu erhalten. Salpetersaures Bleioxyd wurde in einem Platintiegel geglüht, bis nur Bleioxyd übrig war, dann zu Pulver gerieben, und einige Stunden lang mit seinem doppelten Gewicht an neutralem salpetersauern Bleioxyd und mit Wasser digerirt, dann wurde die Flüssigkeit abgegossen. Das Bleioxyd,

welches in halb-salpetersaures Bleioxyd ( $\text{Pb}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ ) verwandelt war, wurde nun in siedendem Wasser gelöst, die Lösung kochendheiß filtrirt und dem Erkalten überlassen, wobei das Salz in feinen schuppigen Krystallen ausfiel. Diese wurden gesammelt, gewaschen, zu einem zusammenhängenden Klumpen geprefst und getrocknet. Die Mutterlauge von diesen Krystallen enthält ein noch basisches Salz, welches beim Vermischen mit einer Lösung des neutralen Salzes niederfällt, wozu für diesen Versuch die zu Anfange dieser Operation abgegossene Flüssigkeit angewandt wurde. Der neue Niederschlag, welcher pulverförmig war, wurde auf ein Filtrum gebracht, und, nachdem er sich ausgetropfelt hatte, noch feucht mit ihm ein Platintiegel eine halbe Linie dick inwendig ausgestrichen. Dieser Beschlag saß, nachdem er getrocknet war, sehr fest im Tiegel. Da dieses basische Salz bei der zu seiner vollständigen Zersetzung erforderlichen Temperatur nicht schmilzt, so bildet sich auf diese Weise ein Tiegel von Bleioxyd, welcher zwar an seiner Berührungsfläche mit dem Platin platinhaltig wird, aber diesen Platingehalt nicht dem Innern mittheilt. In den so ausgefüllten Tiegel wurde das basische Salz gelegt, in einzelnen Stücken, damit es nach beendigtem Glühen, ohne Vermengung mit dem Oxyd vom Beschlage, herausgenommen werden konnte. Beim Brennen wurde der Tiegel in einen noch größeren bedeckten Tiegel gestellt, und letzterer zwischen Kohlen bis zum Rothglühen erhitzt, bei welcher Temperatur das Bleioxyd nicht schmilzt. Man sieht sehr leicht, wenn das Bleisalz vollständig zersetzt ist, denn es verwandelt sich erst in Mennige, welche in der Glühhitze fast schwarz aussieht, und von der man auch den letzten Punkt deutlich erkennen kann. Nachdem diese verschwunden ist, wird die Hitze noch eine gute halbe Stunde lang unterhalten, und dann der Tiegel herausgenommen. Das erhaltene Oxyd war schön



citronengelb und haftete nicht im Mindesten mit dem Beschlag zusammen. Er besafs noch den Schimmer der zersetzten Krystallschuppen. Es löste sich in verdünnter Essigsäure, ohne im geringsten seine Farbe zu ändern oder einen Rückstand zu hinterlassen, zum Beweis, dafs es keine Mennige enthielt. Die Lösung wurde auch nicht von salpetersaurem Silberoxyd getrübt.

Als man das Oxyd in Salpetersäure löste, mit Schwefelsäure fällte, die filtrirte saure Flüssigkeit abdunstete und die Schwefelsäure forttrauchen liefs, blieb schwefelsaures Bleioxyd zurück, aus welchem Wasser keine Spur eines Kupfersalzes auszog, und das Wasser wurde vom kaustischen Ammoniak weder gefärbt noch gefällt. Daß aus dem Oxyd mit Wasserstoff reducirte Blei löst sich ohne Rückstand in Salpetersäure. Das Oxyd war also rein.

Das Oxyd wurde, in Stücken, nicht in Pulver, in eine aus einer Barometerröhre geblasenen Glaskugel gebracht und in dieser gewogen. Um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, wurde die Kugel über der Weingeistlampe erbitzt, bis das Oxyd eine dunkel orangerothe Farbe angenommen hatte, dann ein Strom wasserfreier Luft durch dieselbe geleitet und hiemit bis zum Erkalten fortgefahren, worauf die Lampe ausgelöscht wurde. Das Oxyd hatte nun seine frühere citronengelbe Farbe wieder angenommen, zum Beweis, dafs keine Mennige gebildet worden, wozu auch überdies die Temperatur nicht hoch genug war. Das auf diese Weise bereitete Oxyd ist ungemein wenig hygroskopisch, so dafs 13 bis 14 Grane höchstens  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Milligrm. Feuchtigkeit enthielten.

Das Wasserstoffgas wurde mittelst destillirten Zinks und Schwefelsäure entwickelt, erstlich durch eine Auflösung von Bleioxyd in kaustischem Kali geleitet, und dann in eine Röhre, welche grob gepulvertes Kalihydrat enthielt. Beim Anfange der Operation, und bis ungefähr zwei Drittel reducirt waren, wurde die Temperatur nicht

so hoch gesteigert, daß die Kugel am Boden glühte. Wenn diese Vorsicht außer Acht gelassen wird, vereinigt sich eine Portion Bleioxyd mit dem Glase und wird nachher nicht reducirt. Aus diesem Grunde auch wurde das Oxyd in Stücken eingelegt, welche das Glas nur in wenigen Punkten berührten, und zwischen einander dem Wasserstoffgase freien Spielraum darboten. Die erste Einwirkung des Wasserstoffgases besteht darin, daß es das Oxyd in Suboxyd verwandelt, wobei die Stücke dunkelgrau werden, übrigens ihre Form und Größe behalten, ungeachtet die Temperatur höher ist, als zum Schmelzen derselben erforderlich wäre, wenn diese grauen Stücke aus metallischem Blei beständen. Zuerst, wenn das Glas am Boden zu glühen anfängt, sieht man kleine Bleitropfen sich bilden, wobei die Stücke allmählig zusammensinken und sich hernach in flüssiges Blei verwandeln. Von den weiterhin analysirten Portionen Bleioxyd waren bloß zwei in einer und derselben Operation bereitet; jede der übrigen war für sich dargestellt, damit nicht ein Fehler in der Bereitung des Oxyds einen constanten Fehler in allen Analysen hervorbringe, was leicht geschehen kann, sobald man zu den verschiedenen Analysen ein zu demselben Male bereitetes Oxyd anwendet.

No.	Bleioxyd in Grm.	Blei.	Sauerstoff.	Atomgew. des Blei's.	Blei   Sauerstoff in Procenten.		
1	6,6155	6,1410	0,4745	1294,202	92,8275	7,1725	
2	8,0450	7,4675	0,5775	1293,174	92,8222	7,1778	
3	13,1465	12,2015	0,9420	1295,695	92,8346	7,1654	
4	14,1830	13,1650	1,0180	1293,222	92,8224	7,1776	
5	14,4870	13,4480	1,0390	1294,315	92,8201	7,1779	
6	14,6260	13,5775	1,0485	1294,946	92,8314	7,1686	
Mittelzahl.					1294,259	92,8277	7,1723

Diese Resultate, welche nicht ganz zwischen 1293 und 1296 schwanken, scheinen zu beweisen, daß das Atomengewicht zwischen diesen beiden Zahlen liege. Die

Mittelzahl dieser neuen Versuche weicht so wenig von der bei meinen früheren Versuchen erhaltenen Zahl, nämlich 1294,489 ab, daß ich es nicht für nöthig halte, die letztere zu ändern.

Wenn das Wasserstoffatom 12,5 wiegt, so müßte das Atomgewicht des Blei's, wäre es ein Multiplum dieser Zahl, entweder 1287,5 oder gerade 1300 seyn. Und wenn eine dieser Zahlen die wahre wäre, so hätten, wie mir scheint, auch meine Resultate um dieselbe oscilliren müssen, statt dessen sie, wie man gesehen, um eine Zahl oscillirten, die zwischen den beiden eben genannten liegt.

Nehmen wir inzwischen das Bleiatom zu 1300 an, wie es gewöhnlich von Denen geschieht, welche alle Atomgewichte zu Multiplis vom Doppelatom des Wasserstoffs machen, diese nehmen auch das Atomgewicht der Kohle zu 75 an, wonach das der Weinsäure zu 825 wird. Das Atomgewicht des weinsauren Bleioxyds würde dann 2225. Nach den vorhin angeführten Versuchen ist dasselbe 2225,207, kommt also dieser Zahl sehr nahe, und zwar weil das Atomgewicht der Kohle ersetzt, was dem des Blei's abgeht. Die Analyse des weinsauren Bleioxyds muß demnach natürlicherweise entscheiden, welche dieser Ansichten der Wahrheit am nächsten kommt, denn das weinsaure Bleioxyd enthält:

	nach meiner Atomzahl.	nach der Atomzahl, die ein Multiplum von der des Wasserstoffs ist.
Bleioxyd	62,668	62,913
Weinsäure	37,338	37,087

Das Mittelresultat der Analysen weicht in der Menge des Bleioxyds von beiden ab, allein von dem ersten nur um 0,00075, dagegen von dem letzteren um eine drittelhalb größere Zahl, nämlich um 0,0017, so daß die Abweichung schon auf eine Ziffer fällt, welche in dem Resultate einer einigermaßen guten Analyse constant seyn muß, nämlich auf die, welche die Tausendstel der analysirten

Quantität ausdrückt. Es muß demnach für höchst wahrscheinlich, wenn nicht gar bewiesen, angesehen werden, daß das Atomengewicht des Bleioxyds kleiner als 1400, und das der Weinsäure größer als 825 ist. Worin die Abweichung der nach meiner Atomenzahl berechneten Zusammensetzung des weinsauren Bleioxyds ihren Grund habe, ist nicht leicht zu entscheiden, ungeachtet sie erst bei einer Ziffer eintritt, auf welche schon gewöhnlich die Beobachtungsfehler Einfluß haben. Da kein Atomgewicht als absolut richtig angesehen werden kann, so kann jene Abweichung von einem Fehler in allen herrühren. Versucht man, nach der Analyse des weinsauren Bleioxyds, aus dem Atomgewicht der Weinsäure das des Bleioxyds zu berechnen, so findet man dasselbe = 1298,97.

Als ich über die Umstände nachdachte, welche oben bei dem analytischen Verfahren das Atomgewicht des Blei's um eine so geringe Größe constant zu leicht gemacht haben könnten, fiel es mir ein, daß das Bleioxyd, so bereitet, wie ich es anwandte, gemäß der Eigenschaft poröser Körper vielleicht in den von der Salpetersäure hinterlassenen Zwischenräumen wohl Luft condensirt haben möchte, da sie nur das doppelte Volumen des Oxyds zu betragen brauchte, um eine solche Aenderung in dem Resultate hervorzubringen.

Ich drückte deshalb 5 Grm. dieses Oxyds auf den Boden einer graduirten Röhre, füllte diese mit Quecksilber und kehrte sie in einer Quecksilberwanne um. Darauf brachte ich 4 Kubikcentimeter Wasser hinein; das Oxyd, welches darin niedersank, vermehrte das Volumen des Wassers nicht völlig um 4,6 K. C. Der vom Bleioxyd zuvor eingenommene Raum wurde um 0,6 K. C. vermindert. Der Rest war die zwischen dem Oxyd eingeschlossene Luft. Als zur Lösung des Bleioxyds etwas verdünnte Essigsäure hineingebracht wurde, entstand eine sehr schwache, aber fortdauernde Entwicklung von äußerst kleinen Luftblasen, welche langsam aufstiegen, und end-

lich, gesammelt, 1,1 Kubikcentimeter oder nahe das doppelte Volumen des Oxyds betragen. Da indess die Luftcapacität der hiebei angewandten Flüssigkeiten durch den darin gebildeten und aufgelösten Bleizucker bedeutend abgeändert worden seyn könnte, so läßt sich auf dieses Resultat kein großes Gewicht legen, zumal die Luft meistens aus dem Wasser und der angewandten Säure herführen kann.

Um dieses Resultat zu controlliren, gab ich einen Apparat, wie er gewöhnlich zur Reduction des Bleioxyds mit Wasserstoffgas benutzt wird, die Einrichtung, daß er luftleer gemacht, und das Bleioxyd darin sowohl offen, als nach Auspumpung der Luft gewogen werden konnte. Der Apparat, als er für sich luftleer gemacht wurde, verlor 0,043 Grm., welche er bei Füllung mit Luft wieder gewann; nachdem 20,46 Grm. Bleioxyd darin eingewogen und er abermals luftleer gemacht worden, verlor er 0,040. Die drei Milligramme, welche der Apparat jetzt mehr wog, entsprechen genau der Größe, um welche diese Quantität Bleioxyd im Vacuo mehr als in der Luft wiegen muß, wenn wir das specif. Gewicht des Bleioxyds zu 9,28 annehmen. Es ist also klar, daß bei diesem Versuch keine bestimmbare Menge Luft in den Poren des Bleioxyds condensirt gefunden wurde, weil die Kugel abermals 0,043 an Gewicht verloren haben würde, wenn das Bleioxyd ein ihm gleiches Volumen Luft enthalten hätte, und 0,046, wenn dasselbe das doppelte Luftvolumen enthalten hätte.

Zu fernern Beweis wurde eine Portion von dem so geprüften Oxyd in einem Platintiegel geschmolzen, und die geschmolzene Masse zur Reduction mit Wasserstoffgas angewandt. Das Resultat dieses Versuchs ist in der vorhergehenden Tafel unter No. 5. angeführt. Das reducirte Blei wurde indess platinhaltig befunden, denn es liefs, bei Auflösung in sehr verdünnter Salpetersäure, 0,0045 Grm. metallischen Platins zurück. Als die saure

Auflösung mit Blei gesättigt wurde, fiel kein Platin mehr nieder, zum Beweis, daß die Salpetersäure nichts von demselben gelöst hatte. Wenn das Platin als Oxydul im Bleioxyd vorhanden war, so bleibt das in der Tafel angeführte Resultat ganz ungeändert; war es aber als Oxyd zugegen, so wird das Atomengewicht: 1294,79, folglich nur um ein sehr Geringes gröfser. Die Ursache zu dieser Abweichung scheint also nicht in dem Atomgewicht des Bleioxyds zu liegen.

Nimmt man an, das Atomgewicht des Bleioxyds sey 1387,5, was der Versuch doch bestimmt zu widersprechen scheint, und das der Weinsäure sey 825, so wird die Zusammensetzung des weinsauren Bleioxyds: 62,712 Bleioxyd und 37,288 Weinsäure, welches also näher mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt.

Alle Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts der Kohle haben dasselbe gröfser als 75 gegeben. Als ich die Zahl 75,33, welche ich bei meinen ersten Versuchen gefunden hatte, auf die von mir angestellten Analysen organischer Stoffe anwenden wollte, entstand immer ein Verlust im Resultat. Als ich dagegen das von Dulong und mir gemeinschaftlich bestimmte Atomgewicht 76,426 anwandte, so stimmten die gefundenen Mengen von Kohlensäure ganz gut mit dem berechneten Verhältnifs. Daraus scheint also hervorzugehen, daß das Atom der Weinsäure gröfser ist als 825, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil in dieser Zahl das Atomgewicht der Kohle zu klein angenommen ist.

Nach den bis jetzt angeführten Versuchen, die Hypothese über die Wasserstoffmultipla für widerlegt zu halten, würde eine unzulängliche Bekanntschaft mit der Schwierigkeit der Anstellung einer ganz genauen Analyse verrathen; allein da sich kein natürlicher Grund für diese Hypothese einsehen läfst, und da sie ihre Stütze hauptsächlich darin hat, daß, zur Zeit ihrer Entstehung, eine grofse Menge von Analysen keine solche Genauigkeit

besafs, als dafs die Vergrößerung oder Verminderung der gefundenen Zahl auf ein gerades Multiplum vom Atomgewicht des Wasserstoffs auferhalb der Gränzen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler gefallen wäre; so sind wir zu dem Schlufs berechtigt, dafs diese Hypothese bis jetzt nicht oder wenigstens nicht hinlänglich von Thatsachen unterstützt wird, als dafs man sie für richtig halten sollte, wie es sehr viele Chemiker, besonders in England, bisher gethan haben.

## 2. Traubensäure.

Die Geschichte dieser bisher wenig bekannten Säure ist im Kurzen diese. Eine Person in Thann, einer kleinen Stadt im Wasgau, welche sich mit der fabrikmäßigen Bereitung der Weinsäure beschäftigte, fand, dafs mit der gewöhnlichen Weinsäure eine Portion einer anderen Säure anschofs, welche weniger löslich war als die Weinsäure. Er hielt sie für Oxalsäure, und suchte sie als solche in den Handel zu bringen. Die erste wissenschaftliche Untersuchung derselben gab John im J. 1819 (dessen *Handwörterbuch der Chemie*, Bd. IV. S. 125.), wobei er die Bemerkung machte, dafs sie weder Weinsäure noch Oxalsäure sey. Er nannte sie *Säure aus den Vogesen*. Gay-Lussac, welcher Thann im J. 1826 besuchte und von dem Fabrikanten daselbst die nämliche Säure bekam, stellte einige Versuche über sie an \*), aus denen er den Schlufs zog, dafs sie keine Weinsäure sey, obgleich ihre Sättigungscapacität nur um einige Tausendstel von der der Weinsäure abweiche. Die Untersuchungen, welche Gay-Lussac bei dieser Gelegenheit über die Zusammensetzung und das allgemeine Verhalten dieser Säure anzustellen verspricht, sind bis jetzt noch nicht bekannt gemacht. Kurz hernach unternahm Walchner \*\*) einige Versuche mit dieser Säure, welche er späterhin auf einen grofsen Theil ihrer Salze ausdehnte, und

\*) *Journal de chimie médicale*, Dec. 1826, p. 589.

\*\*) Schweigger's Journal, XLVIII. S. 238.

in L. Gmelin's *Handbuch der theoretischen Chemie*, 3. Aufl. Bd. 2. S. 53., mittheilte. Gmelin gab ihr den Namen *Traubensäure*.

Im Allgemeinen scheint man anzunehmen, daß diese Säure den im Wasgau wachsenden Weintrauben angehöre; allein dieß kann doch nicht richtig seyn, vielmehr ist sehr wahrscheinlich, daß sie sich in jedem Traubensaft finde. Man erhält diese Säure sehr leicht, wenn man traubensäurehaltigen Weinstein genau mit kohlsaurem Natron sättigt, und den größten Theil des dadurch gebildeten Doppelsalzes anschießen läßt; das weinsaure Doppelsalz scheidet sich dann ab, während das weit leichtlöslichere Salz der Traubensäure, welches auch nicht in solchen Krystallen wie das weinsaure Salz anschießt, in der Mutterlauge zurückbleibt. Die Mutterlauge wird dann verdünnt, mit einem Bleioxyd- oder Kalksalz gefällt, und der Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der sauren Flüssigkeit schießt zuerst Traubensäure und dann Weinsäure an. Die ungleiche Löslichkeit im Wasser, welche die erste Veranlassung zur Unterscheidung dieser Säuren gab, ist so groß, daß, während 2 Theile Weinsäure sich bei 15° C. in einem Theil Wasser lösen, zur Lösung von 1 Th. Traubensäure, nach Walchner, 5 Th. ser erforderlich sind.

Um die Sättigungscapacität der Traubensäure zu bestimmen, wurde traubensaures Bleioxyd bereitet, auf dieselbe Weise und mit Beachtung derselben Vorsichtsmaßregel, welche bei dem weinsauren angegeben ist. Das traubensaure Bleioxyd ist in überschüssiger Säure weit löslicher als das weinsaure, und bekleidet die Innenseite des Glases gewöhnlich mit einer dünnen Krystallrinde. Eine gesättigte warme saure Flüssigkeit setzt es beim Erkalten in kleinen Krystallkörnern ab; das gefällte Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser, das krystallisirte giebt Wasser und decrepitirt sachte zu einem Mehle.

Der Rückstand von 2 Grm. traubensauren Bleioxyds,  
wel-



welches bei  $100^{\circ}$  C. getrocknet war, schwankte in den Analysen von 1,2545 bis 1,2555, und die Mittelzahl der einzelnen Resultate war der bei den Analysen des weinsäuren Bleioxyds erhaltenen gleich. Ich halte es demnach für überflüssig, die Ziffern hier nochmals aufzustellen, da ich das Maximum und Minimum der Resultate bereits angegeben habe.

Die Verbrennung des traubensäuren Bleioxyds geschah auf gleiche Weise wie die des weinsäuren. Ein Grm. traubensäuren Bleioxyds gab: 0,101 Grm. Wasser und 0,498 Grm. Kohlensäure; ganz dasselbe Resultat wurde bei einem zweiten Versuch erhalten.

Das Resultat dieses Versuches zeigt also, daß die Traubensäure nicht nur dasselbe Atomengewicht, sondern auch dieselbe procentische und atomistische Zusammensetzung wie die Weinsäure besitzt, und daß sie uns mit einem neuen Beispiel der unerwarteten Erscheinung bereichert, daß es Körper giebt, die aus einer gleichen Anzahl derselben einfachen Atome zusammengesetzt sind, aber dennoch ungleiche Eigenschaften besitzen.

Jemehr sich das Daseyn solcher Körper bestätigt, desto wichtiger wird es, die Verschiedenartigkeit ihrer Eigenschaften und der Form ihrer krystallisirten Verbindungen kennen zu lernen.

Die *krystallisirte Traubensäure* schien mir besonders geeignet, eine bestimmte Verschiedenheit in den Eigenschaften und in der Form an den Tag zu legen, weil sie eine andere Krystallform hat als die Weinsäure, und in der Wärme verwittert, was die Weinsäure nicht thut. Die Traubensäure wurde zu feinem Pulver gerieben und 24 Stunden lang bei  $18^{\circ}$  C. in trockner Luft gelassen; darauf wurden 100 Th. von derselben abgewogen und bei  $100^{\circ}$  C. in einem Strom wasserfreier Luft getrocknet. Sie verloren dabei 10,63 Th. Wasser, und dieser Verlust nahm durch längere Erhitzung nicht mehr zu. Da dieses Resultat nicht mit der Sättigungscapacität der Säure

übereinstimmte, so wurde es wahrscheinlich, daß die krystallirte Traubensäure 2 At. Wasser enthalte. Es wurde eine andere Portion von dem lufttrocknen Pulver mit ihrem dreifachen Gewicht an frisch geglühtem, feingeriebenem Bleioxyd gemengt, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und im Wasserbade eingetrocknet. Sie hatte 0,195 verloren. Da aber dieser Verlust noch nicht dem richtigen Wassergehalt entsprach, so wurde sie auf's Neue mit Wasser angerührt und eingetrocknet; jetzt hatte sie wieder an Gewicht gewonnen, so daß der Verlust nur 0,165 betrug. Ich schloß daraus, daß ein basisches Bleisalz mit Krystallwasser gebildet worden war, und setzte deshalb das Gemenge einer Temperatur aus, die höher war als  $100^{\circ}$  C., die aber doch noch lange nicht das Salz zu zersetzen, oder eine auf derselben Sandcapelle danebenstehende Portion Traubensäure zu schmelzen vermochte. Nach Verlauf einer Viertelstunde hatte nun die Masse 0,2135 vom Gewicht der angewandten Traubensäure an Wasser verloren, und dieser Verlust zeigte sich nicht vermehrt, nachdem die Masse drei volle Stunden in derselben Temperatur erhalten worden war. Durch diesen Verlust ist bewiesen, daß die Traubensäure 2 Atome Wasser enthält, von denen einer beim Verwittern in der Wärme fortgeht, der andere aber erst durch eine stärkere Basis ausgetrieben wird.

Wenn wir für die Traubensäure dasselbe Symbol wie für die Weinsäure gebrauchen, nämlich  $\bar{T}$ , weil es durchaus dieselbe Anzahl derselben elementaren Atome bezeichnet, so besteht  $\bar{T}H^2$ , der Rechnung nach, aus 78,694 Th. wasserfreier Säure und 21,306 Th. Wasser, von welchen letzteren 10,653 beim Verwittern fortgehen. Es ist hieraus klar, daß über die Verschiedenheit zwischen der Krystallform der Traubensäure und Weinsäure nichts geschlossen werden kann, da die erste ein Atom Wasser mehr enthält als die letztere.

Die Traubensäure giebt *ein saures Salz mit Kali*,

eben so schwerlöslich wie der Cremor Tartari. Wie dieser enthält es ein Atom Krystallwasser. Seine Schwerlöslichkeit im Wasser und die geringe Menge von Säure, welche mir zu Gebote stand, haben mir nicht erlaubt sie in so regelmässigen Krystallen zu erhalten, um etwas über deren Form auszumachen, welche jedoch von der des sauren weinsauren Kali's abzuweichen scheint. Die Weinsäure giebt bekanntlich mit Kali und Natron ein Doppelsalz, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es in grossen regelmässigen Krystallen anschiesst. Die Traubensäure giebt kein solches Salz. Auch bei freiwilliger Verdunstung geseht die allnählig eindickende Lösung zu einer verworrenen Salzmasse, von welcher ich nicht einmal weifs, ob sie ein Doppelsalz oder ein Gemenge von beiden Salzen ist.

Wenn *saures traubensaures Kali* mit *reinem Antimonoxyd* gesättigt wird, so entsteht ein Doppelsalz, welches dem Tartarus antimonialis analog, aber in seiner Krystallform von diesem verschieden ist. Ich habe es zuweilen in Rhomboëdern, zuweilen in vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis und einer ganz stumpfen vierflächigen Zuschärfung erhalten. Es ist bekannt, dafs das saure weinsaure Kali, mit Antimonoxyd gesättigt, zwei verschiedene Salze giebt, von denen das eine krystallisirt, das andere aber, nach Herausnahme der Krystalle, zu einer farblosen, durchsichtigen, gummiähnlichen Masse eintrocknet, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht ist. Auch die Traubensäure giebt zwei Salze; aber das zuletzt anschiesende bildet kleine, zarte, kurze, leichte Krystallnadeln, in welche sich bei freiwilliger Verdunstung die ganze Mutterlauge verwandelt; an der Sonne getrocknet, werden diese Nadeln endlich milchweifs. Dasselbe ist der Fall mit dem gummiähnlichen weinsauren Salze, in welchem man nicht selten Spuren der eben erwähnten Nadeln sieht, wahrscheinlich von eingemengtem traubensaurem Salz herrührend.

Die *Kalksalze* beider Säuren bieten, wie Gay-Lussac gezeigt hat, die leichtst wahrnehmbaren Verschiedenheiten dar. Das traubensaure ist viel schwerlöslicher als das weinsaure, aber dennoch haben beide dieselbe Zusammensetzung, enthalten beide 4 Atome chemisch gebundenes Wasser. Das weinsaure Salz enthält 21,765 Procent Kalkerde, das traubensaure, bei 20° C. in einem Strom wasserfreier Luft getrocknet, hinterläßt nach gänzlicher Zerstörung der Säure im Feuer 21,775 Procent Kalkerde, welche sich ohne alles Aufbrausen in Salzsäure löst. Vermischt man eine Lösung von Gyps in Wasser mit ein wenig Traubensäure, so wird die Flüssigkeit nach einer Stunde getrübt, und nach 24 Stunden ist der größte Theil ihres Kalkgehalts als traubensaurer Kalk niedergeschlagen. Die Weinsäure bewirkt keine Trübung. Wenn man weinsauren und traubensaurer Kalk, jeden für sich, in ein wenig verdünnter Salzsäure auflöst, und diese Lösung mit kaustischem Ammoniak sättigt, so fällt der traubensaure Kalk sogleich oder nach wenigen Augenblicken als eine weiße undurchsichtige, halb krystallinische Masse nieder; der weinsaure Kalk dagegen wird nicht gefällt, die Flüssigkeit müßte denn sehr concentrirt seyn, allein nach einer Weile beginnen klare Krystallpunkte auf dem Glase anzuschiefen, welche allmählig zu erkennbaren Quadratocäedern anschiefen. Dies ist eine sehr zuverlässige Weise, diese Säuren zu erkennen, sobald man eine derselben in einer Flüssigkeit hat. Löst man traubensaurer Kalk in Salzsäure, und überläßt die Flüssigkeit einer freiwilligen Verdunstung, so schießt Traubensäure in Krystallen an; wenn sie aber in der Wärme verdunstet wird, so geht die meiste Säure fort, und Wasser läßt traubensaurer Kalk ungelöst, wenn der Rückstand damit übergossen wird.

Walchner hat bemerkt, daß die Traubensäure eine große Neigung besitzt, die edlen Metalle in reducirter Form zu fällen. Dieselbe Eigenschaft besitzt aber

auch die Weinsäure, sobald man nicht deren Doppelsalz von Kali und Natron in der Flüssigkeit hat. Löst man weinsaures Silberoxyd in kaustischem Ammoniak und verdunstet diese Lösung, so fällt metallisches Silber nieder, kohlenensaures Ammoniak geht fort, und ein etwas gelb gefärbtes weinsaures Ammoniak bleibt zurück. Dasselbe geschieht mit der Traubensäure. Allein die Weinsäure hat eine so große Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, daß, wenn man weinsaures Kali mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, der Niederschlag weinsaures Silberoxyd-Kali ist, welcher sich in kaustischem Ammoniak löst, und daraus in Krystallen anschießt, wenn das Ammoniak verdunstet.

Die Hauptsache in dieser Untersuchung, nächst einem bestimmten chemischen Unterschied zwischen der Trauben- und Weinsäure, ist: auszumitteln, wie weit die entsprechenden Verbindungen dieser Säuren mit andern Körpern isomorph oder heteromorph sind. Ungeachtet ich bisher einige Versuche angestellt habe, welche zu beweisen scheinen, daß sie heteromorph sind, so besitze ich doch in dieser Art von Untersuchung eine zu geringe Erfahrung, als daß ich dieß mit aller, in einem so wichtigen Falle nöthigen Bestimmtheit angeben könnte, und ich überlasse daher die Entscheidung andern Personen, die sich mehr als ich mit diesem Gegenstande beschäftigen. Es läßt sich voraussehen, daß, gleich wie wir bereits isomorphe Körper zusammengesetzt aus einer gleichen Anzahl verschiedenartiger und auf gleiche Weise mit einander vereinigter Elemente besitzen, wir auch eine Klasse von heteromorphen Körpern erhalten werden, worin eine gleiche Anzahl der nämlichen Elemente auf eine ungleiche Weise mit einander verbunden sind.

3. Allgemeine Bemerkungen hinsichtlich der Körper, welche gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Eigenschaften besitzen.

Um mit Leichtigkeit über diese Körper reden zu können, muß man eine allgemeine Benennung für dieselben haben; und diese nimmt man am besten, wie mir scheint, aus dem Griechischen, als der gewöhnlichen Wurzel der wissenschaftlichen Terminologieen. Ich habe geglaubt zwischen den Benennungen: homosynthetische und isomerische Körper wählen zu müssen. Die erste ist aus *ὁμῶς*, gleich, und *συνθετός*, zusammengesetzt, gebildet, die letztere von *ἰσομερής* hat dieselbe Bedeutung, obgleich sie nur eigentlich so viel sagt als aus gleichen Theilen zusammengesetzt. Die letztere hat in Bezug auf Kürze und Wohlklang den Vözug, und deshalb glaubte ich sie annehmen zu müssen.

Unter *isomerischen Körpern* verstehe ich also solche, welche, bei gleicher chemischen Zusammensetzung und gleichem Atomengewicht, ungleiche Eigenschaften besitzen. Es gibt noch eine andere Art Körper, welche, bei gleicher procentischen Zusammensetzung, ungleiche Atomengewichte besitzen, die meistens Multipla von einander sind; von dieser Art ist der Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , welcher, wenn anders die Analysen die erforderliche Zuverlässigkeit besitzen, bildet: 1) ölbildendes Gas, 2) ein anderes leicht zu Oel condensirbares Gas, mit doppelt so großem Atomengewicht wie das erstere, und 3) einen oder mehrere krystallisirte Körper. Diese schliesse ich nicht mit ein, da sie noch besser studirt werden müssen, und dann wahrscheinlich einen besonderen Collectivnamen erfordern.

Obgleich man schon seit einigen Jahren an den zwei verschiedenen, aus einem Atome Zinn und zwei Atomen Sauerstoff zusammengesetzten Oxyden, so wie an der Knallsäure und cyanigen Säure, wohl bestätigte Beispiele von isomerischen Körpern besafs, so muß man doch die

Abhandlung Clarke's über die Verschiedenheiten zwischen dem gewöhnlichen und dem geglühten phosphorsäuren Natron, seinem Pyrophosphat, als die erste Veranlassung zum näheren Studium dieser Körper betrachten. Die Traubensäure ist gerade zu rechter Zeit gekommen, um hievon eine fernere Entwicklung und Bestätigung zu geben.

Es ist nicht genug, dergleichen Körpern einen Collectivnamen zu geben, sie müssen auch ihren speciellen haben. Die Terminologie sich allmählig ausbilden lassen, wie es der Zufall giebt, hiesse die Gelegenheit zur Einführung einer folgerichtigen wissenschaftlichen Sprache vorübergehen zu lassen, um erst nach der Verwirrung, welche die Planlosigkeit der gewählten Namen veranlaßt hat, darauf zurückzukommen. Ich will die Benennung der Phosphorsäure zum Beispiel nehmen. Man hat angefangen die Phosphorsäure, welche durch unmittelbare Vereinigung ihrer beiden Bestandtheile entsteht, Pyrophosphorsäure zu nennen, und behält den einfachen Namen Phosphorsäure für eine Modification derselben, welche, so weit wir wissen, nicht ohne Mitwirkung eines dritten Körpers, wie z. B. Wasser, Salpetersäure oder eines ähnlichen, zu Stande kommen kann. Der einfache wissenschaftliche Name müßte wohl für die unmittelbar aus den Bestandtheilen entstehende Verbindung aufbewahrt bleiben, und der Beiname der mittelbar gebildeten Modification gegeben werden. Wenn wir voraussetzen, daß es nur zwei isomerische Verbindungen von jeder Gattung giebt, was, obgleich wir nicht mehrere kennen, wohl nicht als ausgemacht zu betrachten ist, so können sie in den Nomenclaturen, denen das Lateinische zum Grunde liegt, durch Zusatz einer Partikel zu dem Namen unterschieden werden; dazu kann man mit Recht das griechische Wort *παρά* anwenden, weil es sagt, daß der Name eine Abweichung von dem einfachen Wort, mit dem *para* verbunden ist, bedeutet, z. B. *paradoxon*.

Wenn man die durch Glühen entstehende Phosphorsäure *acidum phosphoricum* und deren Salze *phosphate* nennt, so kann man die vom Wasser modificirte Säure *acidum paraphosphoricum* und deren Salze *paraphosphate* heißen. Auf gleiche Weise können wir die Traubensäure *acidum paratartricum* und deren Salze *paratartrates* nennen. Eins der Zinnoxyde, z. B. das aus der Lösung des flüchtigen Chlorids durch Kali gefällt, kann man *Oxydum parastannicum* nennen, und deren Salze z. B. *sulfas parastannicus etc.* Einige Willkührlichkeit muß freilich in dieser Benennung dadurch entstehen, daß es nicht immer leicht ist zu bestimmen, welcher von beiden Modificationen der einfache Name gegeben werden muß.

In den Nomenclaturen, die das Gothische zur Wurzel haben, ist die Benennung nicht so leicht. Ich weiß für jetzt kein besseres Mittel, als die eine Modification *verändert* zu nennen; um indess Mißverständnissen vorzubeugen und einen bestimmten technischen Ausdruck zu gebrauchen, will ich *acidum paraphosphoricum* durch metamorphe Phosphorsäure, und den Namen ihrer Salze durch metamorphe phosphorsaure Salze übersetzen. In Zukunft wird man sicher bessere und leichter zu gebrauchende Benennungen auffinden.

Da eine chemische Formel nicht anders ist als der einfache Ausdruck der Gewichtsverhältnisse, so können die isomerischen Körper gleicher Art durch dieselbe Formel bezeichnet werden.

Vernuthlich ist die Zahl der Körper, welche isomerische Verbindungen geben, ziemlich groß, ungeachtet sie bisher nicht beachtet worden sind. Ich habe ein Paar Mal gesehen, daß basisches phosphorsaures Talk-Ammoniak, wenn es in einem Platintiegel anfangs zur Vertreibung des Ammoniaks gelinde erhitzt und darauf stark geglüht wurde, das Phänomen des Erglühens zeigte, wie ich es zuerst bei verschiedenen antimonsauren Salzen beobachtete, und welches man auch bei der Zirconerde, beim



Chromoxyd, Eisenoxyd, Kohleneisen u. s. w. wahrnimmt. Beim phosphorsauren Salze konnte ich es nicht nach Belieben hervorbringen, und daher kann ich die zu seiner Entstehung erforderlichen Umstände nicht angeben; indess ist es schon genug, dass es sich zuweilen einstellt. Es scheint den Uebergang aus einer isomerischen Modification in eine andere zu bezeichnen, weil das Paraphosphat, welches in den Tiegel gelegt wurde, nach dem Erglühen in Phosphat verwandelt ist. Es geht hieraus hervor, dass alle Körper, welche dieses Phänomen erleiden, in eine andere isomerische Modification übergehen, obgleich daraus noch nicht folgt, dass dieser Uebergang jederzeit von einem Feuerphänomen begleitet wird, zumal wir wissen, dass eine chemische Verbindung oft mit Feuererscheinung verknüpft ist, die in einer grossen Zahl von Fällen ohne dieses Phänomen zu Stande kommt. Es ist ferner wahrscheinlich, dass die schnellen und bleibenden Veränderungen, welche verschiedene Körper beim Erhitzen in Flüssigkeiten erleiden, indem sie dabei, wie z. B. das Eiweiss, der Farbstoff des Bluts und der Faserstoff, aus dem löslichen und in den unlöslichen Zustand übergehen, auf einem ähnlichen Uebergang aus einer isomerischen Modification in eine andere beruhen. Dagegen scheint die Dimorphie verschiedener Salze, da sie nur eine mechanische und mit dem Auflösen ganz verschwindende Verschiedenheit ist, nicht hieher zu gehören.

Eine sehr wichtige, aber noch nicht zu beantwortende Frage ist die: Giebt es auch für die Elemente einen ähnlichen doppelten Zustand? — Wenn diese Idee, von einer Seite betrachtet, auch keine grosse Wahrscheinlichkeit hat; so kann man doch auf der andern Seite als Grund zu dieser Frage anführen: den verschiedenen Zustand der Kohle im Diamant und im Graphit; die Verschiedenheit des Platins, je nachdem es auf nassem Wege aus seinen Salzen durch Alkohol reducirt oder durch Glü-

hen des Platinsalzi erhalten worden ist; die Verschiedenartigkeit mehrerer Metalle, z. B. des Eisens, je nachdem sie bei einer niederen oder einer höheren Temperatur durch Wasserstoffgas reducirt worden sind; der ungleiche Zustand des Titans und Tantals, wenn sie durch Kalium reducirt und durch Wasser von diesem befreit worden sind, oder wenn man sie in höherer Temperatur durch Kohle reducirt hat; die ungleiche Brennbarkeit und Löslichkeit in Fluorwasserstoffsäure des Siliciums vor und nach dem Glühen, u. s. w. Wenn einerseits zugegeben werden muß, daß diese Verschiedenartigkeiten durch eine ungleiche Aggregation der kleinsten Körpertheilchen leicht zu erklären sind, so muß man doch auch andererseits bedenken, daß die Atome der einfachen Körper sich möglicherweise unter verschiedenen Umständen auf mehr als eine Weise zu regelmässigen Gestalten zusammenlegen können, und daß eine Zusammenlegung auf diese oder jene Weise ein verschiedenes Verhalten zum Licht und eine verschiedene Neigung zur Verbindung mit anderen Körpern hervorbringen kann. — Aber dies heißt fast zu viel vermuthen.

Folgende Körper gehören gegenwärtig bestimmt zu denen, die isomerische Modificationen besitzen.

1) *Zinnoxid* und *Zinnchlorid* waren die ersten Körper, bei denen mit Sicherheit bei gleicher Zusammensetzung ungleiche chemische Eigenschaften nachgewiesen wurden. Ich habe in meinem Lehrbuche der Chemie ihre Verschiedenheiten umständlich angegeben; sie kamen zu unerwartet, als daß sie einige Aufmerksamkeit hätten erregen sollen. Viele haben vielleicht auch geglaubt, es läge den Angaben ein Irrthum zum Grunde.

Bei der Titansäure hat Heinrich Rose analoge isomerische Modificationen aufgefunden.

2) *Cyanige Säure* und *Knallsäure* bilden das andere wohl erwiesene Beispiel; aber auch dieses hat in der Länge nur dahin geführt, daß man sich bemühte, in

einigen der analytischen Versuche, welche veranlafsten diese Säuren als isomerisch zu betrachten, Fehler aufzusuchen, ohne doch dergleichen zu entdecken.

3.) Die *Phosphorsäure* hat die Idee von einer gleichen Zusammensetzung mit ungleichen chemischen Eigenschaften zu gründen angefangen. Am bestimmtesten drückt sich hierüber *Stromeyer* aus; nach ihm liegt die Verschiedenheit nicht in dem Verhältnifs der Bestandtheile, „sondern in der ungleichen Weise, nach welcher sie verbunden sind, und in der ungleichen Condensation, welche sie erlitten haben“ \*).

Was die ungleiche Condensation betrifft, so kann sie wohl nur von den Phosphorsäuren selbst, und nicht von deren Bestandtheilen verstanden seyn. Dagegen hat *Stromeyer* die Begriffe über diese Erscheinung durch die von ihm angestellte Untersuchung sehr verdunkelt, da er aus ihr den Schluß zieht, welchen wohl Wenige mit ihm theilen werden, dafs diese Säuren eine ungleiche Sättigungscapacität besitzen, deren Verhältnifs er durch die Menge von Silberoxyd ausdrückt, welche 100 Th. der geglühten und gewöhnlichen, d. h. metamorphen Säure sättigt, und für erstere 306,338 Th., für letztere 504,412 Theile beträgt. Gleichwohl ändert sich die Sättigungscapacität nicht, wenn das gewöhnliche oder metamorphe Natronsalz beim Glühen in das andere Salz übergeht. Ich habe überdies gegen die angeführten Mengen von Silberoxyd zu bemerken, dafs sie fehlerhaft sind, nicht nur in Bezug auf die Phosphorsäure, wenn man das von mir bestimmte Atomengewicht annimmt, sondern auch unter einander, so dafs beide nicht zu demselben Atomengewicht passen.

Was zunächst das gelbe phosphorsaure Silber betrifft, so habe ich dasselbe schon vor längerer Zeit genau analysirt \*\*) und gefunden, dafs 100 Th. Phos-

\*) *Schweigger-Seidels Jahrbuch*, Jan. 1830, S. 139.

\*\*) *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi*, V. p. 400.

phorsäure darin nur 488 Th. Silberoxyd aufnehmen; was auch dem Atomengewicht der Phosphorsäure entspricht, Stromeyer's Resultat ist das Mittel aus drei, nach verschiedenen Methoden angestellten Versuchen, bei denen der Silberoxydgehalt um  $\frac{1}{2}$  Proc. schwankt (von 83,183 bis 83,712 Proc.). So große Beobachtungsfehler sind gegenwärtig bei den chemischen Analysen nicht mehr zulässig, wenn diese so leicht wie im vorliegenden Fall anzustellen sind. Ich habe es demnach für ganz überflüssig gehalten, zur Bestätigung meiner älteren Analyse eine neue anzustellen; das gelbe phosphorsaure Silber ist  $\text{Ag}^3 \text{P}^2$ .

Derselbe Einwurf löst sich auch gegen Stromeyer's Analyse des von ihm pyrophosphorsaures Silber genannten Salzes machen, weil er von 100 Th. geglühtem phosphorsauren Natron, durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, bei einem Versuch 223,11 und bei einem andern 221,06 Th. phosphorsaures Silberoxyd bekam. Hier ist wieder ein Unterschied von  $\frac{1}{2}$  Procent in dem Resultate von Versuchen, die auf gleiche Weise angestellt wurden.

Da ich früher keine Gelegenheit gehabt, dieses Salz zu analysiren, so habe ich eine Untersuchung desselben angestellt, und dabei gefunden, daß es nicht weniger als drei Verbindungen von geglühter Phosphorsäure mit Silberoxyd giebt, nämlich ein Biphosphat, ein Sesquiphosphat und ein Phosphat. Die beiden ersten werden, obwohl sehr träge, von reinem Wasser zersetzt, und man erhält leicht eine Einmischung von ihnen in dem neutralen Salze, wenn man sie nicht mit besonderer Vorsicht zu verhindern sucht.

Das *Biphosphat* fällt nieder, wenn man eine Lösung von geglühter Phosphorsäure im Wasser mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es wird beim Auswaschen mit kaltem Wasser so langsam zersetzt, daß man alles salpetersaure Silberoxyd auszie-

hen kann, ohne dafs sich mehr als ein geringer Theil des Salzes zersetzt. Bei 100° C. wird es weich und halbflüssig, und bei einer noch etwas höheren Temperatur schmilzt es zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten geseht, zerspringt und völlig wie Krystallglas aussieht. Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich 64,517 Th. Silberoxyd und 35,483 Th. Phosphorsäure. Wäre das Salz beim Auswaschen nicht zersetzt worden, so hätten erhalten werden müssen 61,932 Th. Silberoxyd und 38,068 Th. Phosphorsäure.

Das *Sesquiphosphat* erhält man, wenn man das Biphosphat noch feucht in siedendheifses Wasser bringt, wobei es nach wenigen Augenblicken zu einer terpenthinähnlichen, klebrigen, langfadigen, grauen Masse zusammenschmilzt. Bei diesem Zusammenschmelzen verwandelt es sich in Sesquiphosphat, allein in den inneren Theilen erhält sich noch etwas Biphosphat, welches wegen der Zähigkeit der Masse schwer von dem Wasser erweicht wird, und deshalb zurückbleibt. Nachdem es eine kurze Zeit in dem siedendheifsen Wasser verweilt hatte und darauf mit kaltem Wasser abgespült worden war, erhielt ich eine Masse, welche für sich weit schwerer schmolz wie unter warmen Wasser. Das geschmolzene Salz bestand aus 69,583 Th. Silberoxyd und 30,417 Th. Phosphorsäure. Ein vom Biphosphat völlig befreites Salz würde 70,933 Th. Basis und 29,067 Th. Säure enthalten. Bekanntlich giebt auch die Kalkerde ein ähnliches, terpenthinartiges, klebriges Sesquiphosphat.

Ich habe von den Analysen dieser Salze, welche durch Auflösung in Salpetersäure und Fällung des Silbers zu Chlorsilber geschahen, das Detail nicht angeführt, weil es nicht möglich ist, diese Salze in vollkommner Reinheit zu erhalten, weshalb denn auch die Resultate nur als eine Annäherung zu betrachten sind.

*Neutrales phosphorsaures Silberoxyd* erhält man, indem man eine Auflösung von geglühtem reinen krystal-

lisirten phosphorsauren Natron mit einer Auflösung von frisch zuvor in der Hitze geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd niederschlägt. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen, geschmolzen, wobei er ein trübes emailartiges Glas gab, zu Pulver gerieben und in diesem Zustand gewogen. Da Stromeyer bei seinen Versuchen das doppelte Atomgewicht des Chlors statt 442,65 zu 450 annimmt, und schon daraus eine Abweichung vom wahren Resultat entstehen muß, so glaubte ich die Analyse so anstellen zu müssen, daß dieser Grund zu einer Verschiedenheit weg falle. Ich zersetzte deshalb das Silbersalz durch Glühen mit seinem doppelten Gewichte an verwittertem kohlensauren Natron, und zwar in einem Platintiegel, welcher zuvor mit einem trocknen Beschlage von kohlensaurem Natron ausgefüttert worden war, damit nicht das Silber mit dem Platin in Berührung komme und sich daran befestige. Nachdem der Tiegel eine halbe Stunde lang gelinde geglüht hatte, wurde er bis zum beginnenden Schmelzen des Salzes erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Salz in Wasser gelöst, und das metallische Silber mit Wasser ausgekocht, und darauf auf dem Filtrum mit siedendheißem Wasser gewaschen. 7,645 Th. phosphorsaures Silberoxyd gaben 5,435 Th. Silber, entsprechend 5,8571 Th. Silberoxyd; 100 Th. des Salzes bestehen also aus 76,351 Oxyd und 23,649 Säure. Da dieses ein wenig mehr ist als 76,49, was man der Rechnung nach erhalten müßte, so wurde die durchgegangene Lösung von phosphorsaurem und kohlensaurem Natron mit Salzsäure gesättigt, wobei die Flüssigkeit opalisirte, zum Beweis, daß sie noch eine geringe Menge Silber enthielt, die indess zu klein war, als daß sie sich mit Sicherheit hätte bestimmen lassen. Der Versuch ist indess vollkommen hinreichend, zu beweisen, daß dieses Silbersalz genau die Zusammensetzung besitzt, welche dem neutralen phosphorsauren Silberoxyd zukommt.

Als die saure Flüssigkeit, in welcher sich das Ses-

quiphosphat in der Wärme gebildet hatte, filtrirt und abgedunstet wurde, setzte sich aus ihr beim Verdunsten eine emailweise krystallinische Kruste ab. Ich habe sie analysirt und gefunden, dafs auch sie neutrales phosphorsaures Silberoxyd ist. Die rückständige Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten einen dicken farblosen Syrup, meist aus Phosphorsäure bestehend, welcher, bei Wiederauflösung in Wasser ein gelatinöses, aber nicht gelbes Silbersalz zurückliefs, das ich jedoch nicht analysirt habe.

Vermuthungsweise mufs ich hier anführen, dafs, obgleich von der Arseniksäure noch keine isomerische Verbindungen entdeckt worden sind, und die bisher bekannte in ihrem Verhalten zum Silberoxyd der metamorphen Phosphorsäure entspricht, es dennoch scheint, als deuteten bei der arsenigen Säure das ungleiche Ansehen und die ungleiche Löslichkeit in Wasser auf zwei verschiedene isomerische Modificationen.

4) Das *Cyan* soll nach Johnston's Versuchen \*) in zwei isomerischen Modificationen erhalten werden können, von denen die eine das Cyangas ist, und die andere eine starre, schwarze, wie Kohle aussehende Masse, welche bei Zersetzung des Cyanquecksilbers im Destillationsgefäfs zurückbleibt.

5) In der organischen Natur findet sich wahrscheinlich auch eine grofse Menge isomerischer Körper. Die hier beschriebenen Weinsäuren sind wohl das erste genau constatirte Beispiel, allein im Kurzen wird man gewifs mehrere finden. So z. B. hat Prout gefunden, dafs krystallisirter Traubenzucker und Harnzucker genau dieselbe Zusammensetzung haben wie der Milchzucker. Beide enthalten Wasser, dessen Menge im Traubenzucker zwar nicht bekannt, aber wenn sie gleich ist mit der im Milchzucker, würde daraus folgen, dafs diese Körper zu denen gehören, welche ich isomerische genannt habe.

\*) *Edinburg Journ. of Science N. S., Juli 1829, p. 119.*