Archiv

des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland für
die Pharmacie und ihre Hülfswissenschaften.

XXXIX Bandes zweites Heft.

Einige allgemeine Bemerkungen über Körper,
welche eine gleiche Zusammensetzung, aber unglei-
che chemische Eigenschaften haben;

von

Verzelus.

Unter isomerischen (*ισομερης*) Körpern verstehe ich solche, welche bei einer gleichen chemischen Zusammensetzung und gleichem Atomengewicht ungleiche Eigenschaften besitzen. Es giebt eine andere Klasse von Körpern, welche bei einer gleichen Zusammensetzung in Procenten verschiedene Atomengewichte haben; diese sind meistens Multipla von einander. Von dieser Art ist das Kohlen- Wasserstoffgas ($C + 2 H$), welches, wenn die Analysen genau sind, bildet: 1) stbildendes Gas; 2) ein anderes leichtes Gas, welches sich zu einem Del verdichtet, mit einem doppelt so großen Atomengewichte als das vorige; 3) einen oder mehrere krystallinische Körper. Diese schließe ich nicht ein, da sie erst noch besser zu studieren sind, und dann wahrscheinlich durch einen neuen Collectivnamen unterschieden werden.

Obgleich wir schon seit mehreren Jahren sehr bedeutende Beispiele von isomerischen Körpern besitzen, in den zwei

verschiedenen Zinnoxiden, welche aus einem Atom Metall und zwei Atomen Oxygen bestehen, so wie in der Knall- und Cyansäure, so hat doch Dr. Clarke's Abhandlung über die Differenz zwischen dem gewöhnlichen und geglüheten phosphorsauren Natron (Clarke's Pyrophosphat) zuerst dahin geführt, diese Körper näher zu untersuchen. Die Traubensäure (*Acidum paratartaricum*) stellt sich von selbst zu einer passenden Zeit dar, um ferneres Licht auf diese Materie zu werfen.

Die Zahl von Körpern, welche isomerische Verbindungen geben, ist wahrscheinlich groß, obgleich sie bis jetzt wenig untersucht worden sind. Ich habe schon seit einiger Zeit bemerkt, daß wenn man das Ammoniak-Subphosphat der Magnesia in einem Platintiegel erst langsam erhitzt, um das Ammoniak zu entfernen und dann stark glühet, es dieselbe Erscheinung des Erglühens darbietet, welche ich zuerst bei einigen Salzen der Antimonsäure beobachtete, und die sich auch nachher bei der Zirkonerde, dem Chrom- und Eisenoxyde, dem Eisencarbonate u. s. w. gefunden hat. Bei den Phosphaten konnte ich diese Erscheinung nicht nach Gefallen hervorbringen, und deswegen kann ich sie nicht als eine mit jener Existenz nothwendig verbundene Eigenschaft ansehen. Für unsern gegenwärtigen Zweck ist es hinreichend, daß sie Statt findet. Sie scheint den Uebergang von einer isomerischen Modification zu einer andern anzuzeigen, während das Paraphosphat *) durch Glühen in einem Schmelz-

---

*) Berzelius schlägt vor, die isomerischen Körper durch das Wort (*μετα*), Veränderung bedeutend, zu unterscheiden, welches dem Namen des Körpers angehängt wird, der die Veränderung erlitten hat. Er nennt demnach die Pyrophosphorsäure einfach Phosphorsäure, als den Zustand der frisch bereiteten Säure; die gewöhnliche

tiegel in Phosphat verändert wird. Es ist daher wahrscheinlich, daß alle Körper, welche diese Erscheinung zeigen, in eine andere isomerische Modification übergehen können; obwohl nicht daraus folgt, daß dieser Uebergang stets mit Entwicklung von Licht begleitet sey, da wir wissen, daß chemische Verbindungen oft davon begleitet werden, obgleich sie in den meisten Fällen ohne Feuererscheinung vor sich gehen. Es ist ferner wahrscheinlich, daß die schnelle aber bleibende Veränderung, welche gewisse Körper beim Erhitzen in Flüssigkeiten erleiden, wobei sie wie das Eiweiß, die färbende Materie des Blutes und das Fibrin vom auflösliehen in den unauflösliehen Zustand übergehen, einem Uebergange von einer isomerischen Modification zu einer andern zugeschrieben werden kann. Auf der andern Seite gehören die verschiedenen dimorphen Salze nicht zu dieser Klasse von Körpern, da ihre Verschiedenheiten gänzlich mechanisch sind und beim Auflösen verschwinden.

Eine sehr wichtige, aber bis jetzt nicht zu beantwortende Frage ist die: „Kann ein Element in zwei verschiedenen Zuständen existiren?“ Von einem Gesichtspunkte aus hat diese Vorstellung keinen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, und doch giebt es viele Thatsachen, welche dieselbe unterstützen dürften. Zum Beispiel, die verschiedenen Zustände des Kohlenstoffs im Diamant und Graphit; die Verschiedenheiten des metallischen Platins, wenn es auf nassem Wege aus seinen Salzen mit Alkohol oder durch Er-

---

Phosphorsäure nennt er Paraphosphorsäure, da sie durch die Gegenwart des Wassers in einiger Rücksicht modificirt ist. Eben so nennt er das Zinnoryd, welches aus dem flüchtigen Chloride durch Kali gefällt worden ist, Oxydum parastannicum.

thümer statt fänden, welche sie als isomerische Körper bezeichnen.

3) Die Phosphorsäure gab zu der Idee einer gleichen chemischen Zusammensetzung mit ungleichen chemischen Eigenschaften Veranlassung. Ueber diesen Gegenstand hat Stromeyer selbst am entscheidendsten sich ausgedrückt. Nach ihm liegt der Unterschied nicht in dem Verhältniß der Bestandtheile, „sondern in den verschiedenen Wegen, in welchen sie verbunden sind und in der ungleichen Verdichtung, welche sie erlitten haben.“

Was die ungleiche Verdichtung betrifft, so kann diese nur von der Phosphorsäure selbst und nicht von ihren Bestandtheilen verstanden werden. Auf der andern Seite hat Stromeyer die Frage, die Ansichten betreffend, durch seine Versuche verdunkelt, da er daraus den Schluß zog, daß diese Säuren verschiedene Sättigungscapacitäten besäßen. Diese Capacitäten drückt Stromeyer durch die Quantität des Silberoxydes aus, welche nöthig, ist um 100 Theile der geglüheten und der gewöhnlichen Säure (die Phosphorsäure und Paraphosphorsäure nach Berzelius) zu sättigen, und welche für die erste 306,388 und für die andere 504,412 Theile beträgt. Indessen aber es ändert sich die Sättigungscapacität nicht, wenn das gewöhnliche phosphorsaure Natron durch Glühen in das andere Salz umgewandelt wird. In Bezug auf die von Stromeyer angeführte Quantität von Silber muß ich bemerken, daß sie nicht genau ist, nicht nur, wenn in Bezug auf die Phosphorsäure, das von mir bestimmte Atomengewicht genommen wird, sondern auch in Bezug gegen einander, so daß sie beide nicht demselben Atomengewichte correspondiren.

Das gelbe phosphorsaure Silber habe ich schon vor geraumer Zeit analysirt und gefunden, daß 100 Phosphorsäure nur 488 Silberoxyd aufnehmen. In Bezug auf das

Atomengewicht gründet sich Stromeyer's Resultat auf das Mittel von drei auf verschiedenen Wegen angestellten Analysen, wobei die Quantitäten des Silbers nur $\frac{1}{2}$ Procent abweichen (von 83,183 zu 83,712). So bedeutende Beobachtungsfehler sind nicht mehr zulässig in der chemischen Analyse, besonders wenn diese so leicht ausführbar ist wie im vorliegenden Falle. Ich habe es deshalb für unnöthig gehalten, meine frühere Analyse durch eine neue zu bestätigen. Das gelbe Silberphosphat ist $\text{Ag}^3 \text{P}^2$.

Derselbe Einwurf trifft Stromeyer's Analyse bei dem Salze, welches er pyrophosphorsaures Silber nennt; da er von 100 Theilen geglüheten phosphorsauren Natrons durch Präcipitiren mit salpetersaurem Silber in einem Versuch 223,11 und in einem andern 221,06 phosphorsaures (pyrophosphorsaures) Silber erhielt.

Da ich zuvor keine Gelegenheit hatte, dieses Salz zu analysiren, so habe ich dasselbe kürzlich untersucht und gefunden, daß die geglühete Phosphorsäure nicht weniger als drei verschiedene Salze mit dem Silberoxyde bildet, ein neutrales, doppelt, und anderthalbfach phosphorsaures Natron. Die letztern werden zersezt, obgleich sehr langsam, durch reines Wasser, und ohne besondere Sorgfalt kann man leicht eine Mischung derselben mit dem neutralen Salz erhalten.

Das Biphosphat (Bipyrophosphat von Stromeyer und andern) wird gefällt, wenn eine Auflösung von geglüheter Phosphorsäure in Wasser mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber vermischt wird. Es kann mit kaltem Wasser ausgewaschen werden, bis alles Silbernitrat entfernt ist, ohne daß mehr als ein sehr kleiner Theil des Salzes zersezt wird. Bei 100°C . wird dieses Salz weich und halbflüssig, und bei einer höheren Temp. schmilzt es zu einer

farblosen und durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer zerbrechlichen Masse gefriert, die ganz das Ansehen von Kryptallglas besitzt. Bei einer Analyse dieses Salzes erhielt ich 64,517 Silberoxyd und 34,483 Phosphorsäure (Pyrophosphorsäure). Wenn das Salz durch Auswaschen nicht zerlegt worden wäre, hätte ich 61,932 Silberoxyd und 38,068 Phosphorsäure erhalten müssen.

Der Sesquiphosphat (Sesquipyrophosphat) wird erhalten, wenn auf das frisch niedergeschlagene Biphosphat heißes Wasser gegossen wird, wodurch es in eine gummiartige, dem dicken Terpentin ähnliche, Masse verwandelt wird. Diese geschmolzene Masse ist Sesquiphosphat, ausgenommen in den innern Theilen, wohin wegen der Zähigkeit der Masse das Wasser nicht dringen konnte, und mithin etwas Biphosphat zurückbleibt. Nachdem es eine Zeitlang mit warmen Wasser behandelt worden ist, wird es mit kaltem Wasser ausgewaschen und ist dann für sich schwerer zu schmelzen als unter heißem Wasser. Das geschmolzene Salz besteht aus 69,583 Silberoxyd und 30,417 Phosphorsäure. Wäre es ganz frei von Biphosphat, so würden wir 70,933 Base und 29,067 Säure erhalten haben müssen. Kalk giebt bekanntlich ein ähnliches terpentinartiges Sesquiphosphat.

Diese Salze wurden durch Auflösen in Salpetersäure und Niederschlagen des Silbers im Zustande des Chlorids analysirt. Ich führe das Detail der Analysen nicht an, weil es unmöglich ist, diese Salze vollkommen rein zu erhalten, so daß die Resultate nur als eine Annäherung betrachtet werden können.

Das neutrale Phosphat (Pyrophosphat) des Silbers wird erhalten, wenn eine Auflösung von reinem geglähten phosphorsaurem Natron mit einer Auflösung von reinem zuvor geschmolzenen Silbernitrate vermischt wird. Der Nieder-

schlag wird wohl ausgewaschen und geschmolzen, wodurch ein opakes, emailähnliches Glas entsteht, welches gepulvert und in diesem Zustande gewogen wird. Da Stromeyer in seinen Versuchen das Doppelatom des Chlors auf 4.5 statt auf 4.4265 setzt, und hieraus eine Abweichung von dem wahren Resultate entstehen muß, so hielt ich es für nothwendig, meine Versuche so anzustellen, daß diese Quelle des Irrthums vermieden wurde. Ich zersetzte deshalb das Silber Salz durch Erhitzen mit seinem doppelten Gewichte wasserleeren kohlen sauren Natron in einem Platintiegel, welcher inwendig zuvor mit kohlen saurem Natron glasirt worden war, so daß das Silber nicht an dem Tiegel selbst sich anhängen konnte. Nach halbstündigem mäßigen Erhitzen wurde es zum Schmelzen gebracht. Nach Erkalten wurde das Salz in Wasser aufgelöst, das metallische Silber ausgekocht und auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. 7,645 Theile des Salzes gaben 5,435 Theile Silber = 5,8571 Silberoxyd, und folglich bestehen 100 Theile aus 76,351 Silberoxyd und 23,649 Säure. Da dieses um ein Veringes weniger ist, als 76,49, die durch Rechnung zu erhaltende Menge, so behandelte ich die Auflösung des Phosphats (Pyrophosphates) und Natroncarbonates mit Salzsäure, wodurch die Auflösung opalescirend wurde und folglich noch etwas Silber enthielt, obwohl in einer so geringen Menge, daß sie nicht genau bestimmt werden konnte. Der Versuch beweist jedoch hinreichend, daß dieses Silber Salz genau die Zusammensetzung des neutralen phosphorsauren Silbers besitzt *).

---

*) Der Schluß aus diesen Versuchen ist, daß Stromeyer sich irrte, indem er das gelbe Phosphat für das neutrale Salz hielt, da es ein Bisessquisalz ist, und, indem er die Säure, die es enthält, mit der verglich, die in dem letzten dieser von Berzelius beschriebenen Salzen sich findet, welches wirklich ein Neutralsalz ist,

Wenn die flüssige Säure, in welcher das Sesquiphosphat durch Erhitzen sich bildete, filtrirt und verdunstet wird, so zeigt sich während des Verdunstens eine krystallinische emailähnliche Kruste, welche ich analysirt habe und ebenfalls als das neutrale Phosphat erkannte. Die rückständige Flüssigkeit gab durch Verdunsten einen dicken farblosen Syrup, der wesentlich aus Phosphorsäure bestand, welche beim Wiederauflösen in Wasser eine gelatinöse Masse hinterließ, aber kein gelbes Silbersalz, die ich noch nicht analysirt habe.

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, daß obwohl keine isomerische Verbindung bei der arsenigen Säure entdeckt worden ist, die in ihrem Verhalten dem des Silberoxydes gegen die geglühete Phosphorsäure entspricht, doch aus der Verschiedenheit des Aussehns und der ungleichen Auflöslichkeit in Wasser hervorzugehen scheint, daß die arsenige Säure zweier isomerischen Zustände fähig sey.

4) Cyan; es kann, nach den Versuchen von Johnson, in zwei isomerischen Zuständen erhalten werden, in welchem einen es gasförmig erscheint, und in dem andern es eine schwarze, der Kohle ähnliche, Masse bildet, die bei der Zersetzung des Mercurcyanides durch Destillation zurückbleibt.

5) In der organischen Natur scheint eine große Zahl isomerischer Körper zu existiren. Die Weinsäure und Paraweinsäure sind die zuerst genau bestimmten Beispiele, wir können aber sicher seyn, in kurzer Zeit mehrere zu finden. Proust hat z. B. gefunden, daß der krystallisirte Trauben- und Harnruhrzucker dieselbe Zusammensetzung haben als der Milchsucker. Beide enthalten Wasser,

---

zog er aus dieser Vergleichung das irrige Resultat, daß die beiden Phosphorsäuren verschiedene Atomengewichte oder Sättigungscapacitäten besäßen.

dessen Menge im Traubenzucker noch nicht bestimmt ist. Wenn sie aber dieselbe wäre wie im Milchzucker, so würde daraus folgen, daß diese Körper zu der Klasse gehören, die ich isomerische Körper genannt habe.

Ueber ein Fossil, welches sich durch Ablagerung aus der heißen Quelle des Vulkans Marrabu auf Java bildet;

von

Rudolph Brandes.

Die richtige Kenntniß der Produkte, welche das Resultat einer chemischen Operation sind oder aus großen Naturerscheinungen hervorgehen, müssen nothwendig einer richtigeren Einsicht in das Wesen der Vorgänge uns näher führen, aus welchen diese Produkte hervorkommen. Besonders sind die Kenntnisse dieser Art den Naturforschern nöthig, von den Produkten der vulkanischen Thätigkeiten, mit denen die heißen Quellen, wie die Forschungen der neuesten Zeit hinreichend erwiesen haben, in naher Beziehung stehen. Eine nicht unansehnliche Menge von den Niederschlägen, welche die heißen Quellen erzeugen, sind von den Chemikern analysirt worden, und diese Untersuchungen haben auf die Beschaffenheit des Terrains, aus welchem diese Quellen emporsprudeln, ein bedeutendes Licht geworfen. Ich führe beispielsweise nur den kieselserdenhaltigen Absatz aus den Quellen des Geysers auf Island, die Boraxsäure aus den heißen Quellen im Toskanischen, die Sprudelsteine und Sinter der heißen Quellen von Karlsbad und anderer an.

Einen neuen Beitrag zu diesen Untersuchungen, und