gestellten Salzen zu identificiren. Die allgemeine Formel für dasselbe ist demnach

Es zerfließt dieses Salz sehr leicht, und aus der Mutterlauge gelingt es nur selten dasselbe wieder unverändert herauskrystallisirt zu erhalten. Gewöhnlich scheiden sich dabei Würfel von Chlornatrium ab, und die Doppelverbindung selbst krystallisirt alsdann stets in regulären Octaëdern, welche im Gegensatz gegen obige, nach allen Axen gleichmäfsig ausgedehnt sind.

VII. *Ueber die unorganischen Bestandtheile einiger Wasserpflanzen; von Dr. C. Schulz-Fleeth in Rostock.*

Die Pflanzen, welche zu den Analysen, deren Resultate im Folgenden aufgeführt werden sollen, verwandt wurden, waren in einem fließenden Bache, welcher zum Bereiche der Havel gehört, im südlichen Mecklenburg gewachsen, und im August und September eingesammelt. Um die unorganischen Bestandtheile aus ihnen zu erhalten, wurden sie zunächst in einer bedeckten Platinschale verkohlt. Die zerriebene, mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgezogene Kohle wurde dann bei Luftzutritt in der Platinschale allmählig eingeäschert. Sämmtliche Pflanzen konnten auf diese Weise durch eine bei Tage nicht sichtbare Rothglühhitze vollständig eingeäschert werden. Am schwierigsten war die Verbrennung bei den an Kieselsäure reichen Pflanzen, *Scirpus lacustris* und *Arundo phragmitis*.

Beim Digeriren der Kohle mit heißem Wasser konnte weder eine Entwicklung von Ammoniak, noch von Schwefelwasserstoff bemerkt werden.

Die

Die bei der Analyse der Aschen angewandte Methode ist im Wesentlichen die von Heintz (Pogg. Ann. Bd. 72.) beschriebene. Die Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien ist nicht immer durch Blei, sondern gewöhnlich durch Magnesia geschehen.

Zur Fällung des Kalks wurde oxalsaures Ammoniak statt der von Heintz vorgeschriebenen reinen Oxalsäure angewandt. Man kann bei Anwendung von reiner Oxalsäure, da die Lösung stets von überschüssiger Essigsäure sauer bleiben muß, nicht gut beurtheilen, ob Ammoniak genug zugesetzt sey, um einerseits, wenn viel Chlorcalcium vorhanden, das von Kalk getrennte Chlor, und andererseits die überschüssig zugesetzte Oxalsäure zu sättigen.

Das Chlor liefs sich aus der zerriebenen Kohle durch verdünnte Salpetersäure vollständig ausziehen: nach dem Einäschern der zurückbleibenden Kohle konnte in der Asche nie Chlor nachgewiesen werden.

Anmerkung: Das aus dem salpetersauren Auszuge der Kohle gefällte Chlorsilber färbte sich bald sehr stark, auch wenn der Auszug völlig weifs erschien; während das Chlorsilber, welches aus dem salpetersauren Auszuge der Asche gefällt wurde, sich nur sehr wenig färbte.

Der Niederschlag, welcher im Gange der Analyse durch Ammoniak in der vom Kalk befreiten Flüssigkeit entsteht, und aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestehen soll, erscheint öfters nicht rein weifs und färbt sich mitunter beim längern Stehen noch dunkler. Er enthält dann noch Eisen oder Mangan, oder beide zusammen. Der ganze Niederschlag wurde in diesem Falle mit einem Gemenge nach gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali geschmolzen, wodurch nach Weber's Versuchen die Magnesia vollständig von der Phosphorsäure getrennt werden kann. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser behandelt, und in dem Filtrat die Phosphorsäure bestimmt. In dem Ungelösten wurden Eisen, Mangan und Magnesia nach bekannten Methoden getrennt.

Die Kohlensäure konnte durch die befolgte Methode, wegen der leichten Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums und Eisenchlorids nicht mit Genauigkeit bestimmt werden. Die gefundene Quantität wird stets zu klein seyn, um so kleiner, je größer der Gehalt an kohlensaurer Magnesia (Chlormagnesium) in der Asche war. Alle übrigen für die Bestimmung der Kohlensäure angegebenen Methoden sind eben nicht genauer als die hier befolgte, die, wenn der Gehalt an kohlensaurer Magnesia in der Asche nur gering ist, ein sehr annähernd richtiges Resultat geben muß. Eisen (aus dem Eisenchlorid) ist durch das Glühen der Asche, wie vergleichende Versuche gezeigt haben, nicht verflüchtigt worden.

Auf die Reinigung der zur Analyse zu verwendenden Pflanzen ist die größte Sorgfalt verwandt. Unter ihnen ist *Scirpus lacustris* gewiß diejenige, welche sich am leichtesten reinigen läßt: auf ihrer glatten, fast spiegelnden Oberfläche ist jedes Stäubchen leicht zu erkennen. Dessen ungeachtet konnte ihr Kieselsäuregehalt nicht ganz in kohlensaurem Natron gelöst werden. Bei *Arundo phragmitis*, welches viel leichter Verunreinigung zurückhalten kann, löste sich die Kieselsäure bis auf eine Spur. Bei den Aschen aller übrigen Pflanzen, mit Ausnahme der *Hottonia palustris*, war der Gehalt an in Säuren unlöslichen Bestandtheilen so gering, daß er gar nicht mit kohlensaurem Natron behandelt worden, sondern als Kieselsäure aufgeführt worden ist.

Die Schwierigkeiten, welche sich uns bei den Aschenanalysen darbieten, bestehen nicht sowohl in der Bestimmung der Phosphorsäure und deren Trennung von den Basen, sondern weit mehr in der Bestimmung der Menge von Basen, an welche die Phosphorsäure in der Pflanze gebunden war, so wie in der Bestimmung der Kohlensäure. Könnte man die Kohlensäure genau bestimmen, so würde man berechnen können, wie viel Basis die Phosphorsäure sättigte, und umgekehrt. Diefs ist aber zur Zeit noch eine unüberwindliche Schwierigkeit.

Was die genaue Bestimmung der Kohlensäure betrifft, so sind die Gründe, welche sie unmöglich machen, in der neueren Zeit von vielen Chemikern auseinandergesetzt worden. Was die Phosphorsäure betrifft, so hat man geglaubt (vergleiche H. Rose in Pogg. Ann. Bd. 75) dadurch, daß man den wässerigen und sauren Auszug der Asche jeden für sich untersuchte, bestimmen zu können, an welche Basen dieselbe in der Pflanze gebunden war.

Um zu erforschen, in wie weit der durch diese Methode der Analyse erreichte Gewinn dem großen Aufwand an Zeit und Mühe, den sie erfordert, entspricht, mischte ich nachstehende Salze mit Zucker zusammen und verkohlte die Masse.

Magnesia alba, deren Gehalt an

$\dot{\text{Mg}}$	0,0255
$\dot{\text{Ca}} \ddot{\text{C}}$	0,313.

Krystallisirtes phosphorsaures Natron, dessen Gehalt an

$\text{Na}^2 \ddot{\text{P}}$	0,102
K Cl	0,050
$\text{K} \ddot{\text{C}}$	0,080
$\dot{\text{Ca}}^3 \ddot{\text{P}}$	0,073.

Schwefelsaures Eisenoxydul, entsprechend

$\ddot{\text{Fe}}$	0,015
$\ddot{\text{S}}$	0,015.

Oder, nach Abzug der Kohlensäure:

$\dot{\text{K}}$	0,086
$\dot{\text{Na}}$	0,047
$\dot{\text{Ca}}$	0,214
$\dot{\text{Mg}}$	0,0255
$\ddot{\text{Fe}}$	0,015
$\ddot{\text{P}}$	0,0885
$\ddot{\text{S}}$	0,015
Cl	0,0185
	<u>0,5095.</u>

Nachdem die Kohle zuerst mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure ausgezogen worden, wurde der Rückstand eingeäschert und in Säure gelöst. Jede dieser drei Lösungen wurde für sich untersucht, nach Art der von H. Rose veröffentlichten Aschenanalysen.

Im wässerigen Auszuge der Kohle wurden gefunden:

$\dot{\text{Ca}}^3$	0,0054
$\ddot{\text{P}}$	0,0046
$\dot{\text{K}}$	0,0535
$\dot{\text{Na}}$	0,0195
$\dot{\text{Cl}}$	0,0172
$\ddot{\text{S}}$	0,011.

Im salzsauren Auszuge der Kohle:

$\dot{\text{K}}$	0,020
$\dot{\text{Na}}$	0,013
$\dot{\text{Ca}}$	0,182
$\dot{\text{Mg}}$	0,017
$\ddot{\text{Fe}}$	0,012
$\ddot{\text{P}}$	0,0565
$\ddot{\text{S}}$	0,003.

In der Asche:

$\dot{\text{K}}$	0,0115
$\dot{\text{Na}}$	0,011
$\dot{\text{Ca}}$	0,0255
$\dot{\text{Mg}}$	0,006
$\ddot{\text{P}}$	0,023
$\ddot{\text{S}}$	0,002
$\ddot{\text{Fe}}$	0,0015

Summe der in den drei Lösungen gefundenen Bestandtheile:

K	0,085
Na	0,0435
Ca	0,213
Mg	0,023
Fe	0,0135
P	0,084
Cl	0,0172
S	0,0165
	<hr/> 0,4957.

In dem wässerigen Auszuge findet sich, mit Ausnahme der als phosphorsaure Kalkerde in Lösung gegangenen, keine Spur von Phosphorsäure; während darin die ganze Menge des phosphorsauen Natron, oder doch der größte Theil desselben (wenn wir annehmen wollen, daß das Eisen als phosphorsaures Salz gefällt worden) vermuthet werden mußte. Das Natron dagegen findet sich zur Hälfte in dem wässerigen Auszuge als kohlen-saures Salz (Natronhydrat?) wieder. Es ist daher das Natron in der That von der Phosphorsäure getrennt worden.

Von den gemischten Salzen konnte nur der kohlen-saure Kalk oder die Magnesia alba dem Natron die Phosphorsäure entzogen haben. Es wurde daher kohlen-saurer Kalk mit phosphorsaurem Natron und Zucker zusammengerieben und verkohlt. Der wässerige Auszug der Kohle enthielt reichlich Phosphorsäure. Magnesia alba mit phosphorsaurem Natron ebenso behandelt, gab einen wässerigen Auszug, worin keine Spur von Phosphorsäure nachgewiesen werden konnte.

Es wurde nun noch einmal phosphorsaurer Natron mit kohlen-saurem Kalk und Zucker verkohlt, und der wässerige Auszug der Kohle genauer untersucht. Die darin enthaltene Phosphorsäure reichte nicht aus, um mit dem vorhandenen Natron neutrales phosphorsaures Natron zu bil-

den: es war daher auch hier ein Theil des phosphorsauren Natrons zersetzt worden.

Will man durch Magnesia alba die ganze Menge des phosphorsauren Natron zersetzen, so muß man einen ziemlichen Ueberschuß von ersterer anwenden, damit alle Theile des Natronsalzes mit der Magnesia in Berührung kommen.

Ebenso wie die Magnesia alba verhält sich natürlich die neutrale kohlensaure Magnesia, so wie auch jedes Magnesiasalz mit organischer Säure. Die Verkohlung geschah bei möglichst niedriger Temperatur, so daß der wässrige Auszug der Kohle noch ziemlich stark gefärbt erschien. Mischt man Magnesia alba im Ueberschuß mit phosphorsaurem Natron ohne Zucker, und setzt die Mischung derselben Temperatur aus, welche bei der Verkohlung mit Zucker angewandt wurde, so findet nur eine theilweise Zersetzung des Natronsalzes statt. Steigert man die Temperatur aber bis zur Rothglühhitze, so findet man im wässrigen Auszuge der geglühten Masse keine Spur von Phosphorsäure. Die Einwirkung der kohlensauren Erden auf das phosphorsaure Natron scheint daher bedingt zu seyn von der Temperatur, wo sie ihre Kohlensäure abgeben. Wie die Kohlensäure bei Gegenwart von verkohlenden organischen Substanzen, sowohl von der Magnesia, als dem Kalk bei einer viel niedrigeren Temperatur getrennt wird, als bei deren Abwesenheit, so geschieht auch die Einwirkung der kohlensauren Erden auf das Natronsalz bei einer viel niedrigeren Temperatur bei Gegenwart von organischen Substanzen, als bei deren Abwesenheit.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia mit einem großen Ueberschuß von kohlensaurem Natron und Zucker verkohlt, lieferte einen wässrigen Auszug, welcher eine bedeutende Quantität Phosphorsäure enthielt. Es ist bekannt, daß phosphorsaure Magnesia durch kohlensaures Natron bei höherer Temperatur fast vollständig, durch ein Gemenge nach gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali ganz vollständig in phosphor-

saures Natron und Magnesia zersetzt wird. Wenn nun nach dem eben angeführten das phosphorsaure Natron durch kohlensaure Erden zersetzt wird, so können wir uns dies nur dadurch erklären, daß sich auch bei der Einwirkung von phosphorsaurem Natron auf kohlensaure Erden, ebenso wie bei dem Glühen von phosphorsäuren Erden mit kohlensaurem Natron ein unlösliches Doppelsalz von phosphorsäuren Erden mit Natron bildet. Erst dieses Salz wird, wie H. Rose nachgewiesen hat, von mehr kohlensaurem Natron vollständig in phosphorsaures Natron und kohlensaure Erden zersetzt.

In dem, Seite 85, angeführten Versuche war ungefähr die Hälfte des im angewandten phosphorsäuren Natron enthaltenen Natrons in den wässrigen Auszug übergegangen, während die andere Hälfte bei den Erden zurückblieb. Dies würde für die Bildung des von H. Rose beschriebenen Doppelsalzes $(\text{Mg}^2 + \text{Na})\ddot{\text{P}}$ sprechen.

Um diese Doppelsalzbildung näher nachzuweisen, glühte ich wiederum Phosphorsaures Natron mit Magnesia alba. Aus der geglühten Masse zog Wasser eine Quantität Natron aus, welche noch lange nicht die Hälfte des im angewandten phosphorsäuren Natron enthaltenen Natrons betrug; was geschehen mußte, hätte sich das erwähnte Doppelsalz gebildet. 0,429 krystallisirtes phosphorsaures Natron war angewandt; die Menge des ausgezogenen kohlensauren Natrons betrug 0,021.

Phosphorsaures Natron mit Magnesia alba in einer ganz schwachen Rothglühhitze längere Zeit erhalten, gab einen wässrigen Auszug, der fast die Hälfte des im angewandten phosphorsäuren Natron enthaltenen Natrons enthielt. 0,673 krystallisirtes phosphorsaures Natron, entsprechend $0,288 \text{ Na}^2 \ddot{\text{P}}$, gaben einen wässrigen Auszug, welcher mit Salzsäure gesättigt und zur Trocknifs gebracht, einen Rückstand zurückliefs, welcher 0,148 wog; dieser bestand aus 0,054 $\text{Na}^2 \ddot{\text{P}}$ und 0,094 NaCl; 0,094 NaCl entsprechen 0,05 Na. In $0,288 \text{ Na}^2 \ddot{\text{P}} - 0,054 = 0,234$ sind enthalten 0,108 Na, dessen Hälfte = 0,054.

Ein ähnliches Resultat erhielt ich, als ich phosphorsaures Natron mit Magnesia alba und Zucker verkohlte, und die Kohle bei ganz niedriger Temperatur einäscherte. Ich glühte noch einmal 0,487 krystallisirtes phosphorsaures Natron, entsprechend $0,21 \text{ Na}^2\ddot{\text{P}}$ mit einem Ueberschufs von Magnesia alba. Als ich die geglühte Masse so lange mit Wasser, (theils heiß, theils kalt) ausgewaschen, als ungefähr erforderlich gewesen wäre, um das Natron, wenn es nur mechanisch mit der Magnesia gemischt war, auszuziehen, erhielt ich als Rückstand des Filtrats 0,012 $\text{Na}\ddot{\text{C}}$. Als ich darauf das Waschen noch einmal so lange fortsetzte, waren 0,010 ausgezogen; zum dritten Male 0,011; zum vierten Male 0,009. Von Phosphorsäure fand sich in keinem Filtrat eine Spur, wohl aber von Magnesia, deren Menge im vierten Filtrat, wo sie bestimmt wurde, 0,001 betrug. Die Magnesia scheidet sich sofort beim Erhitzen der Flüssigkeit in Flocken aus, und löst sich beim Erkalten zum Theil wieder, da Magnesia bekanntlich in heißem Wasser viel weniger löslich ist, als in kaltem. Der nicht wieder gelöste Theil braust dann mit Säuren. Man darf den Niederschlag, welcher im wässerigen Auszug eines verkohlten Vegetabils beim Eindampfen desselben entsteht, nicht ohne weiteres für phosphorsaure Kalkerde ansehen.

Es scheint nun nach Obigem, als ob beim starken Glühen von phosphorsaurem Natron mit Magnesia alba ein Doppelsalz $(\text{Mg} + \text{Na}^2)\ddot{\text{P}}$ gebildet werde, welches im Wasser zwar unlöslich ist, davon aber allmählig und gleichmäßig zersetzt wird; während bei niedriger Temperatur das von H. Rose beschriebene Doppelsalz $(\text{Mg}^2 + \text{Na})\ddot{\text{P}}$ gebildet wird. Glüht man Magnesia alba mit kohlen-saurem oder kaustischem Natron, so kann man in beiden Fällen das Natron aus der geglühten Masse leicht vollständig auswaschen: zum Beweise, dafs keine unlöslichen Doppelsalze von kohlen-saurer oder kaustischer Magnesia mit kohlen-saurem oder kaustischem Natron gebildet werden.

H. Rose hatte die Existenz von in Wasser löslichen Doppelsalzen von Phosphorsäure mit 2 At. Alkali und 1 At. Erden vermuthet (Pogg. Ann. Bd. 77 S. 299). Im salzsauren Auszuge der verkohlten Erbsen hatte Weber (Pogg. Ann. Bd. 76 S. 340) eine Quantität Kali gefunden, die mehr beträgt, als die gleichzeitig ausgezogene Phosphorsäure erfordert, um das Salz $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{K}}^3\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{P}}$ zu bilden. Nimmt man jedoch an, was wohl wahrscheinlich ist, daß die Salze in der durch Wasser erschöpften Kohle durch die hinzugefügte Säure zersetzt werden, die Producte dieser Zersetzung aber der Kohle nicht vollständig entzogen werden können, und berechnet hiernach die Bestandtheile des salzsauren Auszuges mit denen der rückständigen Kohle zusammen: so erhält man eine Quantität Kali, die nicht hinreicht, um mit der Phosphorsäure das Salz $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{K}}^2\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{P}}$ bilden zu können, und die nicht viel mehr beträgt, als das Salz $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{K}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{P}}$ erfordert. Es ist also wahrscheinlich, daß das Kali zum großen Theile mit der Phosphorsäure und den Erden zu unlöslichen Doppelsalzen verbunden, in der Kohle enthalten war.

Aus diesem ganzen Verhalten der kohlen-sauren Erden zu den phosphorsauren Alkalien ist es klar, daß wir in der Asche einer Pflanze die Säuren und Basen nicht so mit einander verbunden erhalten, wie sie es in der lebenden Pflanze waren. Wir werden im Allgemeinen nur dann Phosphorsäure in dem wässerigen Auszuge der Kohle oder Asche finden, wenn die Menge derselben in der Pflanze so groß und größer war, als die vorhandene Magnesia und der größte Theil der Kalkerde zur Bildung eines Salzes von 2 At. Basis auf 1 At. Phosphorsäure bedürfen. Die Resultate der Analysen, welche H. Rose, Weber, Staffel in neuerer Zeit veröffentlicht haben, bestätigen dies durchgehend. In den an kohlen-sauren Erden reichen Aschen (Stroh-Aschen) findet sich nie eine Spur von Phosphorsäure im wässerigen Auszuge. Man darf daraus aber keinesweges die Abwesenheit der phosphorsauren

Alkalien in den verbrannten *Pflanzen* folgern. Zu wissen, wie die Säuren in der *Asche* mit den Basen verbunden sind, kann aber von keinem erheblichen Interesse seyn, wenn man weiß, daß sie in der Pflanze anders verbunden waren. Würde man das Erbsenstroh z. B. unverkohlt mit Wasser ausgewaschen haben, so möchte man vielleicht in diesem wässerigen Auszuge Phosphorsäure gefunden haben.

Die Kenntniß der Zusammensetzung des Niederschlages von phosphorsauren Erden, welcher aus dem salzsauren Auszuge der Kohle oder Asche durch Ammoniak gefällt wird, (vergleiche H. Rose in Pogg. Ann. Bd. 76 S. 331) ist natürlich von gar keiner Bedeutung, da bekanntlich neutrale und basische phosphorsaure Salze stets als ein und dieselbe Verbindung gefällt werden. Berzelius giebt für die Zusammensetzung dieses Niederschlages die Formel $\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}^3$ an. Neuere Untersuchungen von Mitscherlich, Rammelsberg und Heintz haben jedoch bewiesen, daß dieser Niederschlag, wenigstens bei Gegenwart von Chlorcalcium, aus $\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$ besteht. Auch H. Rose giebt an, (Pogg. Ann. Bd. 79) daß, als er $\text{Ca}^2\ddot{\text{P}}$ mit Zucker verkohlte, die Kohle mit Salzsäure auszog, und die Lösung mit Ammoniak fällte, die Zusammensetzung des erhaltenen Niederschlages nahe der Formel $\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$ entsprochen, während die Salzsäure das Salz unverändert als $\text{Ca}^2\ddot{\text{P}}$ ausgezogen habe.

Ich habe diese Niederschläge noch einmal untersucht. Fällt man $\text{Ca}^2\ddot{\text{P}}$ aus ihrer salzsauren Lösung, so enthält das Filtrat eine bedeutende Menge von Phosphorsäure. Es ist kein Unterschied, ob die Fällung durch kaustische oder durch kohlensaure Alkalien bewirkt werde. Der Niederschlag enthielt im Mittel von zwei Versuchen in 100 Theilen 53,61 Ca.

In Salzsäure gelöste $\text{Ca}^2\ddot{\text{P}}$, mit CaCl gemischt, und durch Ammoniak gefällt, gab einen Niederschlag, welcher

in 100 Theilen 53,34 Ca enthielt. $\text{Ca}^2 \ddot{\text{P}}$, in Salzsäure gelöst und mit phosphorsaurem Natron gemischt, gab durch Ammoniak einen Niederschlag, welcher in 100 Theilen 53,21 Ca enthielt. (Auf die Verhütung einer Beimischung von kohlensaurem Kalk zum Niederschlag, ist die größte Sorgfalt verwandt worden. Die Trennung des Kalkes von der Phosphorsäure ist durch Essigsäure und oxalsaurem Ammoniak bewirkt.)

Die Rechnung erfordert ($\text{Ca}=350$, $\ddot{\text{P}}=900,3$) für:

$\text{Ca}^2 \ddot{\text{P}}$	43,74	Ca
$\text{Ca}^8 \ddot{\text{P}}^3$	50,90	„
$\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$	53,84	„

Man darf daher wohl annehmen, daß obige Niederschläge sämtlich nach der Formel $\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$ zusammengesetzt waren.

Anmerkung. Alle diese untersuchten Niederschläge behielten ihre voluminöse, schleimige Beschaffenheit auch nach dem Auswaschen, und trockneten zu amorphen Klumpen zusammen; Eigenschaften, die Berzelius der Verbindung $\text{Ca}^8 \ddot{\text{P}}^3$ zuschreibt, während $\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$ nach ihm beim Auswaschen und Trocknen erdig werden soll.

Löst man $\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$ in Salzsäure, mischt Chlormagnesium hinzu, fällt mit Ammoniak, und filtrirt nach einiger Zeit: so findet man im Filtrat bedeutende Mengen von Chlorkalcium; der Niederschlag enthält phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in wechselnden Mengen neben $\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$. Läßt man den Niederschlag längere Zeit stehen, ohne abzufiltriren, so enthält er oft fast nur phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Es beruht dies Verhalten auf keiner Doppelsalzbildung (unter dem Mikroskope erkennt man deutliche Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia), sondern nur darauf, daß die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Wasser, besonders wenn es Ammoniaksalze enthält, unlöslicher ist als $\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$: hat man $\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$ aus der salzsauren Lösung gefällt, so bringen Magnesiumsalze in dem

Filtrat einen deutlichen Niederschlag hervor. Mischt man die Lösung von $\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$ mit Eisenchlorid und fällt mit Ammoniak, so findet man im Filtrat ebenfalls eine bedeutende Menge von Kalk.

Die Niederschläge, welche durch Ammoniak in den salzsauren Lösungen der Aschen hervorgebracht werden, müssen daher fast immer aus denselben Salzen bestehen, die nur in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemengt sind (d. h. wenigstens, wenn die Lösung neutrale oder basische phosphorsaure Kalkerde enthielt). Ihre Formel wird seyn $\text{Ca}^3\ddot{\text{P}} + x. (\text{Mg}^2 + \text{NH}^3)\ddot{\text{P}} + y. (\text{Fe}\ddot{\text{P}}?)$.

H. Rose hat diese Niederschläge bei den veröffentlichten Analysen nicht immer nach jener Formel berechnet. Auffallen muß, wenn bei der Analyse des Weizenstrolchs der durch Ammoniak in dem salzsauren Auszuge entstandene Niederschlag als nach der Formel $\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}^3 + \text{Fe}^2\ddot{\text{P}}^3$ zusammengesetzt angegeben wird, die völlige Abwesenheit der Magnesia in demselben; während in der sauren Lösung eine beträchtliche Menge Magnesia enthalten war.

Ich glaube nun nach dem oben Angeführten keine erheblichen Vorthelle aufgegeben zu haben, wenn ich bei den ausgeführten Analysen die wässerigen und sauren Auszüge der Asche nicht getrennt untersucht habe; und auch nicht bestimmt habe, welches die Zusammensetzung des aus der sauren Lösung durch Ammoniak gefällten Niederschlages war.

Die Resultate der ausgeführten Analysen sind nun folgende:

A. Pflanzen, welche sich unter der Oberfläche des Wassers entwickelt hatten.

Chara foetida.

Analyse der ganzen Pflanze:

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 54,584.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	0,49
Natron	0,18
Chlornatrium	0,14
Eisenoxyd	0,04
Kalkerde	54,73
Magnesia	0,57
Phosphorsäure	0,31
Schwefelsäure	0,24
Kohlensäure	42,60
Kieselsäure	0,70
	<hr/> 100,00.

Chara foetida,

andere Variation von einem andern Standorte.

Analyse der ganzen Pflanze.

Aschengehalt in 100 Th. der trockenen Pflanze 68,395.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	0,23
Natron	0,12
Chlornatrium	0,08
Eisenoxyd	0,16
Kalkerde	54,84
Magnesia	0,79
Phosphorsäure	0,16
Schwefelsäure	0,28
Kohlensäure	42,86
Kieselsäure	0,33
	<hr/> 99,75.

Der enorme Aschengehalt der *Chara* besteht daher wesentlich nur aus kohlen-saurem Kalk. Um zu erfahren, ein

wie großer Theil des Kalks in der unverbraunten Pflanze an Kohlensäure gebunden sey, wurde die *Chara foetida* getrocknet und gepulvert in einem bekannten Apparat zur Kohlensäurebestimmung gebracht, und die Kohlensäure durch verdünnte Salzsäure ausgetrieben. 100 Th. der trocknen Pflanze gaben so 27,57 Kohlensäure. Nach obiger Analyse enthalten 100 Th. der trocknen Pflanze nach dem Verbrennen 29,31 Kohlensäure. Man darf vielleicht annehmen, daß schon die ganze Quantität Kalk in der lebenden Pflanze an Kohlensäure und nicht an organische Säuren gebunden ist, da die trockne Pflanze sich nicht so fein pulvern läßt, daß nicht ein Theil derselben vor dem Eindringen der Säure geschützt bleiben sollte; zumal bei dem Versuche keine starke Säure und höhere Temperatur angewandt wurde, um nicht vielleicht einen Theil der organischen Substanz zu zerstören.

Die *Chara*-Arten werden in dem seereichen nördlichen Deutschland, wo sie in bedeutender Menge vorkommen, unter dem Namen »Post« als Dünger auf die Aecker gebracht. Man läßt denselben gewöhnlich den Winter über auf der Oberfläche des Ackers ausgebreitet liegen, damit er verwittere; indem er, frisch untergepflügt, in Klumpen zusammenballt, die selbst nach vielen Jahren noch nicht zerfallen. Die Wirkung des Posts kann, da seine organische Substanz absichtlich zerstört wird, nur die des kohlensauren Kalks seyn, den man in einigen Gegenden rein, gewöhnlich aber mit Lehm gemischt, als Mergel, auf die Aecker bringt. 100 Th. rohen Posts, so wie er aus dem See gezogen wird, enthielten nach einem Versuche 10,8 reine trockne *Chara*-Pflanzen von oben angegebener Zusammensetzung. Daneben enthält er natürlich wechselnde Mengen von dem Boden des Sees, aus welchem er gezogen wurde.

Man hat die Hauptwirkung des Mergels und des kohlensauren Kalk in einer physikalischen Verbesserung der Aecker gesucht, indem sie, gleichmäßig zerfallend, das Ge-

füge des Bodens verbessern sollen. Der Post zerfällt, wie schon angegeben, sehr schwierig und unvollständig; gleichwohl übt er einen nicht zu verkennenden Einfluss auf die Fruchtbarkeit des Bodens aus; der kohlensaure Kalk ist besonders in den Gegenden, wo der Post als Dünger angewandt wird, ein weit verbreiteter Bestandtheil des Ackerbodens, und man sollte glauben, dass ein Boden, der alle übrigen für die Vegetation erforderlichen Salze enthält, den kohlensauren Kalk gewiss hinreichend darbiere, zumal derselbe in den Culturpflanzen gegen die phosphorsauren Erden und Alkalien zurücktritt. Man kann daher auch nicht wohl annehmen, dass die Kalkdüngung nur dadurch günstig wirke, dass die Pflanzen den Kalk assimiliren. — Da der Post die phosphorsauren Erden und Alkalien nur in sehr geringer Menge enthält, so kann er nie den Stalldünger ersetzen und einen ausgebauten Boden für sich wieder vegetationsfähig machen. Er darf nur mit Vortheil als sogenanntes Meliorationsmittel neben Dünger angewandt werden.

Hottonia palustris.

Analyse der ganzen Pflanze.

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 16,69.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	8,34
Natron	3,18
Chlornatrium	8,94
Eisenoxyd	1,82
Manganoxydoxydul	1,75
Kalkerde	21,29
Magnesia	3,94
Phosphorsäure	2,88
Schwefelsäure	6,97
Kohlensäure	21,29
Kieselsäure	18,64
	<hr/> 99,04.

Nymphaea lutea.

Analyse der jungen Blätter mit Stengeln, welche die Oberfläche des Wassers noch nicht erreicht hatten.

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze: 7,96.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	22,92
Chlorkalium	7,88
Chlornatrium	2,78
Eisenoxyd	0,24
Kalkerde	25,24
Magnesia	5,09
Phosphorsäure	7,18
Schwefelsäure	1,86
Kohlensäure	22,23
Kieselsäure	0,81
	<hr/> 96,23.

B. Pflanzén, welche über die Oberfläche des Wassers hinausreichten.

Nymphaea lutea.

Analyse der alten Blätter und Stengel.

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 10,15.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	17,91
Chlorkalium	4,88
Chlornatrium	7,33
Eisenoxyd	0,16
Kalkerde	30,00
Magnesia	3,61
Phosphorsäure	4,65
Schwefelsäure	1,39
Kohlensäure	28,26
Kieselsäure	1,16
	<hr/> 99,35.

Man darf daraus, daß die jungen Blätter der *Nymphaea lutea* eine geringere Menge Asche enthalten, und besonders relativ weniger Kalk und mehr Kali, als die alten Blätter, nicht ohne weiteres schließen, daß die Salze, welche die alten Blätter, welche von ihrer Oberfläche Wasser ausdunsten, mehr enthalten, als die jungen, jenen nur zufällig beigemischt, und eben nur durch die Abdunstung des Wassers aus diesem niedergeschlagen seyen. Wir wissen, wie sehr verschiedene unorganische Salze die verschiedenen Theile der Pflanzen zu ihrer Ausbildung bedürfen. Die jungen Blätter enthalten besonders die starke Epidermis nicht so ausgebildet wie die alten. Aehnlich enthalten nach einem unvollständigen Versuche die unteren Theile von *Scirpus lacustris* verhältnißmäßig weniger Kalk und mehr Alkali, wie die ganze Pflanze.

Nymphaea alba.

Analyse der Stengel und Blätter.

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 1090

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	14,41
Natron	4,48
Chlornatrium	29,66
Eisenoxyd	0,25
Kalkerde	18,89
Magnesia	2,67
Phosphorsäure	2,58
Schwefelsäure	1,21
Kohlensäure	22,16
Kieselsäure	0,49
	<hr/> 96,80.

Anmerkung: Der größere Verlust bei dieser Analyse und der der jungen *Nymphaea lutea* betrifft besonders die Alkalien, da der Tiegel, in welchem ihre Lösung eingedampft wurde, einen feinen Riss bekommen hatte, durch welchen etwas Flüssigkeit hindurchschwitzte.

Stratiotes aloides.

Analyse der ganzen Pflanze.

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 17,19.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	30,82
Natron	1,21
Chlornatrium	2,72
Eisenoxyd	0,38
Kalkerde	10,73
Magnesia	14,35
Phosphorsäure	2,87
Schwefelsäure	3,48
Kohlensäure	30,37
Kieselsäure	1,81
	<hr/> 98,74.

Die Quantität der gefundenen Kohlensäure ist wegen des größeren Gehaltes dieser Asche an Magnesia zu gering. Die angeführten Aschenprocente sind daher ebenfalls zu klein.

Scirpus lacustris.

Analyse der ganzen Pflanze.

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 8,07.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	9,69
Natron	4,99
Chlornatrium	10,08
Eisenoxyd	0,24
Kalkerde	6,98
Magnesia	2,38
Phosphorsäure	4,84
Schwefelsäure	5,55
Kohlensäure	7,93
Kieselsäure	46,56.

Der in kohlensaurem Natron unlösliche Theil der Kieselsäure ist hier mit berechnet: er betrug nahe 10 Proc. vom ganzen Kieselsäuregehalt.

Typha angustifolia.

Analyse der ganzen Pflanze.

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 9,58.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	14,81
Chlorkalium	16,82
Chlornatrium	16,28
Eisenoxyd	0,16
Kalkerde	21,94
Magnesia	1,56
Phosphorsäure	3,88
Schwefelsäure	2,56
Kohlensäure	21,01
Kieselsäure	0,62
	<hr/> 99,64.

Arundo phragmitis.

Analyse der ganzen Pflanze.

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 4,69.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	8,63
Chlornatrium	0,35
Eisenoxyd	0,21
Kalkerde	5,88
Magnesia	1,21
Phosphorsäure	1,99
Schwefelsäure	2,77
Kohlensäure	6,57
Kieselsäure	71,51
	<hr/> 99,12.

Analyse der unorganischen Bestandtheile des Wassers, worin die Pflanzen gewachsen waren. 1000 Th., im Monat October gefüllt, enthielten:

Kali	0,0054
Chlornatrium	0,0335
Eisenoxyd	Spur
Kalkerde	0,0533
Magnesia	0,0112
Phosphorsäure	0,0006
Schwefelsäure	0,0072
Kohlensäure	0,0506
Kieselsäure	Spur
	<hr/> 0,1618.

Von der Kohlensäure ist nur der mit den Basen zu neutralen Salzen verbundene Theil berechnet. Zu Anfang des Monats März und im September gefülltes Wasser war ganz gleich mit obigem zusammengesetzt, und namentlich war das Verhältniß der Alkalien zu einander fast ganz constant.

Analyse des Bodens, auf welchem *Scirpus lacustris*, *Typha angustifolia*, *Chara foetida* I, *Nymphaea alba* und *lutea* gewachsen waren. 100 Th. vom trocknen Boden, mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, lieferten einen Auszug, welcher enthielt:

Kali	0,017
Natron	0,010
Kalkerde	0,468
Magnesia	0,017
Eisenoxyd	0,029
Thonerde	0,020
Manganoxxydoxydul	0,005
Phosphorsäure	0,034
Schwefelsäure	0,024
Chlor	Spur
Kohlensäure	0,390
Kieselsäure	0,024
	<hr/> 1,038.

Die Kohlensäure ist nicht direct bestimmt, sondern berechnet. In der Asche der *Stratiotes aloides* war mehr Magnesia als Kalk enthalten. In dem Boden, worauf die-

selbe gewachsen war, verhielt sich die Menge des Kalks zu der der Magnesia wie 10:1.

Die tieferen Schichten des Bodens bestanden aus einem Kalkmergel. Ohne aus der Untersuchung dieser wenigen Pflanzen irgend ein allgemeines Gesetz ableiten zu wollen, will ich nur bemerken, daß unter den von mir untersuchten Wasserpflanzen diejenigen, welche eine frische grüne Farbe besitzen, stets das Kali in viel größerer Menge enthalten, als das Natron (hierhin gehören *Typha angustifolia*, *Nymphaea lutea*, *Stratiotes aloides*, *Arundo phragmitis*); während diejenigen, deren Farbe mehr dunkel, ins Braune übergehend ist, das Natron vorherrschend enthalten (hierhin gehören *Scirpus lacustris*, *Nymphaea alba*, *Hottonia palustris*).

Im März 1851.

VIII. Ueber das Methol; von Dr. C. Voelkel, Professor am Lyceum in Solothurn.

Mit dem Namen Methol bezeichnen Schweizer und Weidmann eine flüchtige ölartige Flüssigkeit, welche bei der Destillation von Xylit, Mesit u. s. w. mit concentrirter Schwefelsäure sich bildet, und die nach Schweizer und Weidmann die Formel $C_{12}H_{18}$ besitzt.

In meiner Abhandlung ¹⁾ über die im rohen Holzgeist enthaltenen Körper bemerkte ich, daß das Methol sehr wahrscheinlich nach der Formel C_3H_4 zusammengesetzt sey; jedoch war es mir damals aus Mangel an Material nicht möglich, diese Frage zu entscheiden. Seither habe ich meine Untersuchungen hierüber wieder aufgenommen, und meine Ansicht vollkommen bestätigt gefunden.

1) Diese Ann. Bd. 83, S. 272 u. 557.