Beziehung dem Kalkboden ähnliche Unterlage bilden und den Pflanzen noch überdies die nöthige Menge Kalk liefern können. Ich hoffe, vereint mit Unger, in einer weiteren Arbeit diese Anomalien aufklären zu können.

Ueber die Salpetersäurebildung bei eudiometrischen Verbrennungen Stickstoff enthaltender Gase; von Dr. H. Kolbe.

(Gelesen vor der „London Chemical Society“ im Mai 1846.)

Bei der eudiometrischen Analyse eines Gasgemenges, welches aus 90 Thl. Grubengas und 10 Thl. Stickstoff bestand, habe ich wiederholt beobachtet, dafs nach der Verbrennung mehr Sauerstoff verschwunden war, als die Rechnung voraussetzte. Die Entzündung war jedesmal von einer so starken Wärmeentwicklung begleitet, dafs sich Quecksilber verflüchtigte und als eine dünne, graue Schicht die freie Innenfläche des Eudiometers bedeckte. Nachdem die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure eingeführte Kalikugel das rückständige Gasvolumen entwässert hatte, fand sich die graue durchsichtige Quecksilberschicht ausserdem noch mit zahllosen kleinen, weissen Krystallnadeln bedeckt, deren Verhalten gegen Wasser, Salzsäure und Aetzkali hinlänglich bewies, dafs sie Quecksilberoxydul als Basis enthielten.

Wenn jene Krystalle, was die bekannten Versuche von Cavendish über Salpetersäurebildung mehr als wahrscheinlich machen, aus salpetersaurem Quecksilberoxydul bestehen, so findet die erwähnte übermäfsige Volumenverminderung in deren Bildung eine einfache und genügende Erklärung.

Um mich zu überzeugen, ob jener Fehler allein durch die Gegenwart von Stickstoff bedingt sey, vermischte ich im Eudiometer *) über Quecksilber ein gemessenes Volumen reines Wasserstoffgas mit einem Ueberschuß von Sauerstoff und beobachtete die Volumenverminderung nach der Verbrennung.

(Bei diesen und den nachfolgenden Versuchen sind die beobachteten Volumina stets mit Wasserdampf gesättigt gewesen und als solche in Rechnung gebracht).

Versuch I.

	beob. Vol.	Temp. °C.	Barom. mm.	Höhe d. Queck- silbersäule über dem Niveau der Wanne. mm.	Corr. Vol. bei 1 M. dem Druck und 0° C.
Wasserstoffgas	78,8	11,2	764,7	366,0	29,4
Nach Zul. v. O	137,6	11,0	764,7	305,2	59,5
N. d. Verbrenn.	45,6	11,0	764,7	400,3	15,5.

Versuch II.

		°C.	mm.	mm.	
Wasserstoffgas	145,5	12,0	764,7	297,9	63,6
Nach Zul. v. O	281,4	11,5	764,7	162,1	159,9
N. d. Verbrenn.	146,5	11,3	764,7	296,5	64,4.

Wenn man aus dem in Folge der Verbrennung verschwundenen Gasvolumen die Menge des verbrannten Wasserstoffs berechnet, so erhält man genau die dem angewandten Wasservolumen entsprechende Zahl :

*) Zu obigen Versuchen diente ein mit eingezählter Millimeteereintheilung versehenes, genau calibrirtes Eudiometer, an dem sich mittelst der Spiegelablesung noch $\frac{1}{10}$ Millimeter mit aller Schärfe bestimmen liefs. Auch sind alle Vorsichtsmafsregeln angewandt, durch welche Bunsen die möglichen Fehlerquellen vermeidet. Das Quecksilber war zuvor durch mehrtägige Behandlung mit mäfsig concentrirter Salpetersäure gereinigt und besafs alle Eigenschaften des reinen Metalls.

	I.	II.
Angewandtes Wasserstoffgas	29,4	63,6
Berechnetes "	29,4	63,6.

Jene Uebereinstimmung zeigt deutlich, dafs bei der Entzündung eines Knallgases mit überschüssigem Sauerstoff das Quecksilber an und für sich nicht oxydirt wird. Auch hier sublimirte eine reichliche Menge Quecksilber, aber von den genannten Krystallen war nach dem Entwässern des rückständigen Gases keine Spur wahrzunehmen.

Als ich darauf jene Versuche dahin abänderte, dafs ich einem ähnlichen Knallgasgemenge noch eine kleine Menge atmosphärischer Luft beimischte (deren Sauerstoffgehalt zu 20,9 pC. berechnet ist), erhielt ich folgende, von jenem sehr abweichende Resultate :

Versuch III.

	beob. Vol.	Temp °C.	Barom. mm.	Quecksilbersäule über der Wanne. mm.	Corr. Vol. b. 1 M. Druck und 0° C.
Atmosph. Luft	76,8	8,8	767,9	367,2	29,2
Nach Zul. v. H	246,0	8,8	768,2	197,0	134,1
" " " O	402,9	9,5	768,3	45,8	277,8
N. d. Verbrenn.	225,1	9,6	768,4	218,2	117,6.

Versuch IV.

		°C.	mm.	mm.	
Atmosph. Luft	79,2	8,4	773,0	364,2	30,7
Nach Zul. v. H	250,4	8,5	773,7	192,4	139,1
" " " O	391,7	8,5	773,7	55,8	269,4
N. d. Verbrenn.	200,3	8,6	773,4	241,9	101,5.

	III.	IV.
Angewandtes Wasserstoffgas	104,9	108,4
Berechnetes "	106,8	111,9.

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich die Unmöglichkeit, brennbare, Stickstoff enthaltende Gase auf die gewöhnliche

Weise durch Verbrennung mit Sauerstoff quantitativ zu bestimmen, weil durch die gleichzeitige Oxydation des Stickstoffs ein Fehler entsteht, wodurch in den beiden letzten Versuchen 2 bis 3 pC. Wasserstoff mehr gefunden sind, als wirklich verbrannt war, und welcher unter ungünstigeren Bedingungen eine noch gröfsere Abweichung zur Folge haben kann. Ungeachtet der Verdünnung mit Luft, war die Verbrennungstemperatur immer noch so hoch, dafs sich die freie Innenwand des Eudiometers mit sublimirtem Quecksilber bekleidete, auf welchem eine Menge jener mikroskopischen Krystallnadeln zum Vorschein kam, sobald das rückständige Gas durch Chlorcalcium entwässert war.

Eine derjenigen Bedingungen, welche im obigen Falle zur Entstehung der Salpetersäure unerläfslich scheinen, ist die hohe Verbrennungstemperatur der Gase. Die Erniedrigung derselben bis zu einer gewissen Grenze reicht hin, die Oxydation des Stickstoffs gänzlich zu verhindern. Diefs gelingt am besten dadurch, dafs man die brennbaren Gase vor der Entzündung mit dem ein-, zwei- bis dreifachen Volumen atmosphärischer Luft verdünnt, wobei offenbar die Genauigkeit der Analysen nicht im Mindesten leidet.

Die nachstehende Analyse, wo Wasserstoff mit dem zweifachen Volumen Luft und ausserdem mit einer hinreichenden Menge Sauerstoff gemischt, verbrannt wurde, wird genügen, um jene Behauptung zu rechtfertigen, welche ich ausserdem noch durch eine Reihe anderer Versuche bestätigt gefunden habe.

				Quecksilbersäule über der Wanne. mm.	Corr. Vol. b. 1 M. Druck und 0° C.
	°C.	mm.			
Atmosph. Luft	212,3	14,2	756,9	244,8	100,9
Nach Zul. v. H	282,7	15,1	757,4	175,3	152,5
„ „ „ O	321,6	15,4	758,3	137,3	185,1
N. d. Verbrenn.	221,7	14,7	758,5	234,0	107,7.
		angewandt	berechnet		
Wasserstoff		51,6	51,6.		

Prof. Bunsen hat die Güte gehabt, mir über diesen Gegenstand die folgende sehr interessante Versuchsreihe mitzutheilen, welche auf's Deutlichste zeigt, wie die Salpetersäurebildung bei der Verbrennung explosiver Gasgemenge sich grade in dem Maße vermindert, als die Verdünnung derselben mit atmosphärischer Luft zunimmt. Er vermischte nämlich ein constantes Volumen atmosphärischer Luft in abnehmenden Verhältnissen mit reinem Knallgas, welches durch Elektrolyse des Wassers dargestellt war und erhielt bei der Verbrennung desselben die folgenden Zahlen :

100 Vol. Luft hinterliefen, nach dem Verbrennen mit 259,70 Vol. Knallgas, 86,15 Vol.

100 Vol. Luft hinterliefen, nach dem Verbrennen mit 226,86 Vol. Knallgas, 88,56 Vol.

100 Vol. Luft hinterliefen, nach dem Verbrennen mit 84,98 Vol. Knallgas, 99,19 Vol.

100 Vol. Luft hinterliefen, nach dem Verbrennen mit 63,21 Vol. Knallgas, 99,97. Vol.

100 Vol. Luft hinterliefen, nach dem Verbrennen mit 48,98 Vol. Knallgas, 99,99 Vol.

100 Vol. Luft hinterliefen, nach dem Verbrennen mit 40,00 Vol. Knallgas, 100,10 Vol.

100 Vol. Luft hinterliefen, nach dem Verbrennen mit 36,39 Vol. Knallgas, 100,36 Vol.

100 Vol. Luft hinterliefen, nach dem Verbrennen mit 21,20 Vol. Knallgas, 100,79 Vol.

100 Vol., Luft mit 11 Vol. Knallgas gemengt, verbrannte nicht mehr.

Hieraus ergibt sich zugleich, daß man die Verbrennung brennbarer, Stickstoff enthaltender Gase in nicht zu weiter Ferne von der Grenze vornehmen muß, wo das Gasgemenge unentzündlich wird. Dieser Punkt läßt sich bei Gasen von unbekannter Zusammensetzung durch einen vorläufigen Versuch leicht

ausfindig machen, indem man das Gas, welches zuvor von Kohlensäure u. s. w. befreit ist, mit nahe dem doppelten Volumen Sauerstoff vermischt (welche Menge eben hinreichen würde, wenn das Gas aus reinem Grubengase bestände) und von dieser Mischung nach und nach kleine Portionen in ein Eudiometer überfüllt, welches bereits ein bekanntes Volumen Luft enthält, bis der elektrische Funken eine Entzündung bewirkt. Hat man z. B. auf diese Weise gefunden, daß 50 Vol. jener Mischung mit 100 Vol. Luft sich eben entzünden lassen, so wird man in Uebereinstimmung mit obigen Versuchen das Volumen der ersteren verdreifachen können, ohne daß sich bei der Verbrennung Salpetersäure erzeugt. Bei der eudiometrischen Analyse selbst würde man daher das zu analysirende Gas geradezu mit dem doppelten Volumen atmosphärischer Luft und außerdem noch mit der erforderlichen Menge Sauerstoff vermischen. Natürlich läßt sich auf diese Weise auch ausfindig machen, ob die zu untersuchenden Gase überhaupt noch eine Verdünnung mit Luft erfordern.

Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure mit Anilin;

von *Eduard Chambers Nicholson*.

Unter den anorganischen Säuren ist keine so ausgezeichnet durch die Zahl und Verschiedenheit ihrer Verbindungen mit Basen, wie die Phosphorsäure. Die eigenthümlichen und verschiedenen Reactionen der Salze dieser Säure wurden zuerst