Die directe Beobachtung bestätigt diese Meinung. Fügt man eine klare Lösung von Diastase zu Stärkekleister, so verwandelt sich die Mischung, wenn die Diastase vollkommen kräftig, in gehöriger Menge vorhanden und die Temperatur auf 60° gehalten war, in eine durchsichtige Flüssigkeit, welche nur eine geringe Menge einer amorphen Substanz absetzt. Wird die Wirkung der Diastase während 24 Stunden, entweder durch Kraftlosigkeit derselben, oder Erniedrigung der Temperatur geschwächt, so kann man mit dem Mikroscope in dem Absatze ganz dünne Kügelchen entdecken, sie sind aber nur zufällig und theilen die energische Wirkung der Diastase durchaus nicht.

Aus diesen Beobachtungen schliessen wir daher, dafs die geistige Gährung das Vorhandenseyn von Hefenkügelchen voraussetzt, welche zur Bildung von Glucose in verschiedenen Processen durchaus unnöthig sind.

Untersuchung über das Königswasser und ein besonderes Product, dem es seine Eigenschaften verdankt;

von *A. Baudrimont* *).

Die ältesten Chemiker gaben mehreren Gemischen, weil sie die Eigenschaft hatten Gold, aufzulösen, den Namen Königswasser, so einer Mischung von Salpetersäure und Kochsalz oder Salmiak, oder von Salzsäure und Salpeter, oder von Salzsäure und Salpetersäure, oder dem Destillat von Salpeter, Kochsalz und Eisen-
vitriol.

*) Annal. de chim. et de phys. 3. sér. T. XVII.

Berthollet und H. Davy glaubten, daß das gewöhnliche Königswasser Untersalpetersäure und Chlor enthalte, und daß diesem letzteren die Wirkung auf das Gold zuzuschreiben sey, und diese Ansicht wurde allgemein angenommen. Indessen hat Edmund Davy 1831 die Resultate von Versuchen veröffentlicht, durch welche er nachzuweisen suchte, daß nicht durch freies Chlor, sondern durch ein besonderes Gas, welches er Chlorsalpetersäure nannte, das Gold aufgelöst wird.

Davy erhielt das Gas, indem er geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium mit Salpetersäure behandelte und es in Flaschen sammelte, wie wenn er trocknes Chlorgas erhalten wollte.

Nach ihm besteht das Gas aus gleichen Volumen von Stickoxyd und Chlor, ohne Condensation, und sein specifisches Gewicht ist 1,759. Das Verfahren, wodurch er es erhielt und die ihm zugeschriebene Zusammensetzung zeigen, daß man es nur mit Chlor gemischt erhalten kann, denn :

Da die Gegenwart von Chlor in dem von Ed. Davy erhaltenen Gas nicht erlaubte, seine Eigenschaften zu studiren, so hielt ich es nicht für uninteressant, neue Untersuchungen darüber anzustellen, deren Resultat ich hiermit veröffentliche.

Darstellung des wirksamen Bestandtheils des Königswassers.

Wenn man drei Gewichtstheile Salpetersäure, wie sie im Handel vorkommt, vom specifischen Gewicht 1,314 und fünf Gewichtstheile Salzsäure von 1,156 specifischem Gewicht mischt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche roth wird nach einer Zeit, die von der Temperatur und vielleicht von der Intensität des Lichts abhängt. Erwärmt man die Mischung, so röthet sie sich bei 86° und stößt einen Dampf von der nämlichen Farbe aus. Nach und nach steigt die Temperatur bis 109°,8 und bleibt dann während der ganzen Operation constant.

Fängt man das Destillationsproduct in einem hinlänglich er-

kalteten Gefäßs auf, so erhält man eine roth gefärbte Flüssigkeit; stellt man aber nur ein Glasgefäß so unter den Hals der Retorte, daß die rothen Dämpfe in die Luft gehen, so fällt eine klare Flüssigkeit in Tropfen in das Gefäß hinein.

Dieser Versuch zeigt klar, daß bei der Destillation verschiedene Producte erhalten werden, ein sehr flüchtiger rother Dampf und eine farblose Flüssigkeit. Man sieht außerdem, daß die Temperatur von $109^{\circ},8$, welche merklich constant während der Destillation von mehreren Litern des gewöhnlichen Königswassers sich zeigte, keinen Siedepunkt, sondern einen festen Punkt der Zersetzung bezeichnet.

Verfolgt man die Destillation mit Aufmerksamkeit, so bemerkt man, daß vor dem Kochen sich das rothe Product allein bildet, während dasselbe gegen das Ende sich immer mehr vermindert. Läßt man das Product der langsamen Destillation des Königswassers durch eine Uförmige, in Eis tauchende Röhre streichen, so schlägt sich die farblose Flüssigkeit nebst einer geringen Menge des gefärbten Products nieder, während der rothe Dampf in sehr reinem Zustande entweicht. Durch eine zweite solche Röhre, die in entgegengesetzter Richtung aufgestellt ist, kann man ihn, auf ähnliche Weise wie das trockene Chlor, sammeln. Auch kann man ihn durch ausgezogene Röhren in Glasgefäße leiten, die in eine Mischung von Kochsalz und Schnee tauchen. In diesem Falle erhält man eine rothe Flüssigkeit, die bei sehr niederer Temperatur siedet, und welche man nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren kann.

Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, werde ich dieses Product *Chlorsalpetersäure* nennen.

Analyse der Chlorsalpetersäure.

Die zur Darstellung der Chlorsalpetersäure angewandten Materialien zeigen, daß dieser Körper nur Stickstoff, Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten kann. Die folgenden Versuche

bestimmen die Menge der drei ersten Körper. Keine Reaction der Chlorsalpetersäure zeigt, daß sie Wasserstoff enthält, und die Vergleichung des specifischen Gewichts ihres Dampfes mit den folgenden analytischen Angaben führt zu dem nämlichen Resultat.

Nachdem die Hauptreactionen des Dampfes der Chlorsalpetersäure erforscht waren, schien es möglich, die Analyse auf die Art zu machen, daß man ihn durch eine Glasröhre streichen liefs, angefüllt mit Kupferspähen, die zuerst durch Glühen oxydirt und hierauf wieder durch Wasserstoff reducirt worden waren; Chlor und Sauerstoff vereinigen sich mit dem Kupfer, während der Stickstoff in Freiheit gesetzt wird und dem Volum nach gemessen werden kann. Auf der andern Seite gab die Gewichtszunahme der Röhre mit dem Kupfer die Summe der Mengen von Sauerstoff und Chlor, welche sich mit dem Kupfer vereinigt hatten.

Durch Auflösen des Kupfers in der Glasröhre in Salpetersäure wurde es möglich, die Menge des Chlors zu bestimmen, welche von der Summe der Menge von Chlor und Sauerstoff abgezogen, den Gehalt an letzterem bestimmte. Dieser letzte Theil des Versuchs konnte nicht ausgeführt werden, da die Producte in der Glasröhre so fest an die Wände anhängen, daß es nicht möglich war, sie ganz aufzulösen.

Bevor man den Dampf der Chlorsalpetersäure in die Glasröhre treten liefs, wurde ein Strom von Kohlensäure durchgeleitet, um die Luft zu entfernen. Der erhaltene Stickstoff wurde durch Kali von der Kohlensäure befreit.

Die Röhre mit Kupfer nahm durch den Versuch zu um 2,246 Grm.

Barometerstand	0,7412 M.M.
Temperatur	7°,8.
Volumen des Stickstoffs mit Feuchtigkeit gesättigt	0,275 Liter.
Daher Gewicht des trocknen Stickstoffs	0,3258 Grm.

In 100 Theilen der Chlorsalpetersäure ist daher 12,6 Stickstoff enthalten.

Da das Gewicht des Stickstoffs 0,3258 ist auf 2,246 Sauerstoff und Chlor, so erhält man als Aequivalentenzahl für diese beiden 1206 auf 1 Aeq. Stickstoff.

Nimmt man 2 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Sauerstoff an, so erhält man 1185, was von der gefundenen Zahl etwas abweicht, aber doch so, daß sich hierfür kein besserer Werth finden läßt. Außerdem stimmt es vollkommen mit Versuchen einer andern Art.

Trotz aller möglichen Sorgfalt enthielt das Stickstoffgas immer geringe Mengen Stickoxyd, ja selbst bei Anwendung von Röhren von mehr als 80 Centimeter Länge.

Bestimmung des Chlors.

Ein zugeschmolzenes Glaskügelchen mit Chlorsalpetersäure wurde in ein mit einem Stopfen verschließbares Glasgefäß mit Wasser gebracht und so lange geschüttelt, bis die Kugel zerbrach und ihr Inhalt sich im Wasser auflöste.

Man fügte hierauf unter den gehörigen Vorsichtsmafsregeln eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, von bekanntem Gehalt, hinzu, bis die Flüssigkeit keine Spur von Chlor mehr anzeigte.

Gewicht der Chlorsalpetersäure . . 0,695 Grm.

Verbrauchte Silberlösung 17,75 C.C.

Gehalt an Silber in 1 C.C. der Lösung 0,077925 Grm.

Man erhält daher $17,75 \times 0,077925 = 1,383$ Grm. Silber, entsprechend 0,452 Grm. Chlor in 0,695 Grm. Substanz oder 65,0 pC.

Stellt man denselben Versuch mit der Chlorsalpetersäure an, die zuerst überging, so erhält man in Folge eines Gehaltes an Salzsäure mehr Chlor.

Wendet man statt des früher angegebenen Verhältnisses

gleiche Volume von Salzsäure und Salpetersäure an, so enthält die Chlorsalpetersäure längere Zeit einen Ueberschufs an Chlor. Mischt man dagegen 2 Vol. Salpetersäure auf 1 Vol. Salzsäure, so enthält die Chlorsalpetersäure weniger Chlor, als sie enthalten sollte; wahrscheinlich ist sie dann mit einem Zersetzungsproduct der Salpetersäure gemengt.

Ich habe gezeigt, dafs die Chlorsalpetersäure 12,6 pC. Stickstoff und 65,0 pC. Chlor enthält. Da die bekannte Zusammensetzung der Körper, aus denen sie entsteht, und ihre Reactionen einen Gehalt an Wasserstoff nicht zulassen, so findet man die Menge des Sauerstoffs in 100 Theilen = 22,4, oder ihre Zusammensetzung ist :

Stickstoff	12,6
Chlor	65,0
Sauerstoff	22,4.

Mit dieser procentischen Zusammensetzung stimmt am besten die schon früher gefundene Formel $\text{N O}_3 \text{Cl}_2$, welche für 100 Theile verlangt :

Stickstoff	12,9
Chlor	65,1
Sauerstoff	22,0.

Die Chlorstickstoffsäure hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie die wasserfreie Salpetersäure, nur sind darin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten :

Ich habe daher dieser Säure der Analogie der Zusammensetzung wegen, den Namen Chlorsalpetersäure gegeben, obgleich sie die Basen durchaus nicht sättigt und in dieser Hinsicht keine wahre Säure ist.

Physikalische Eigenschaften desselben.

Bei hinlänglich niederer Temperatur ist die Chlorsalpetersäure eine rothe Flüssigkeit, über welcher Dämpfe von derselben

Farbe sich zeigen; ihr Siedepunkt ist $7^{\circ},2$, weshalb sie bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig ist. In Gasform ist sie roth und besitzt einen erstickenden Geruch, der dem des Chlors wohl ähnlich ist, aber doch auch wieder abweicht.

Das specifische Gewicht der Säure fand ich zu 1,3677, die scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten

zwischen 0 und 6° zu 0,002009

„ $6^{\circ},4$ und $18^{\circ},4$ zu 0,003565,

so dafs, ähnlich wie bei der Kohlensäure, bei Temperaturen über dem Siedepunkt der Ausdehnungscoëfficient rasch zunimmt.

Das specifische Gewicht des Dampfes fand ich in zwei Versuchen = 2,49 und 2,45; theoretisch berechnet es sich auf folgende Weise :

2 Vol. Stickstoff	1,944
3 „ Sauerstoff	3,317
4 „ Chlor	9,686
	<hr/>
	14,947

$\frac{14,947}{6} = 2,49$, was mit den Versuchen übereinstimmt. Es haben sich daher 9 Volumina zu 6 verdichtet und ein Volumen des Dampfes enthält :

$\frac{1}{3}$ Vol. Stickstoff	} 1 Vol. Chlorsalpetersäure.
$\frac{1}{2}$ „ Sauerstoff	
$\frac{2}{3}$ „ Chlor	

Chemische Reactionen des Gases der Chlorsalpetersäure.

Das Gas scheint ohne Wirkung auf den Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu seyn; er kann selbst darin geschmolzen werden, ohne sichtbare Reaction.

Arsenik und Antimon, als Pulver in das Gas geworfen, brennen lebhaft.

Kalium wird bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam an-

gegriffen, erwärmt man es aber, so verbrennt es unter Verbreitung von starkem Licht und großer Wärme.

Gold wird von ihm angegriffen.

Ein Kupferblättchen bis zur dunklen Rothglühhitze erwärmt, verbrennt lebhaft.

Quecksilber wird davon angegriffen; die Hälfte des Gases verschwindet, das Uebrigbleibende ist Stickoxydgas, was vollständig von schwefelsaurer Eisenoxydullösung absorbirt wird.

Leitet man einen Strom von gasförmiger Chlorsalpetersäure in concentrirtes Schwefelsäurehydrat, so entwickelt sich ein Gemisch von Chlor und Chlorwasserstoff in etwa gleichen Volumen. Die Schwefelsäure wird gelb, trübt sich nach einiger Zeit und erhält ein specifisches Gewicht von 1,9076. Mehrere Basen wurden damit gesättigt, aber die Salze nicht weiter untersucht.

Trocknes Lackmuspapier wird von dem Dampf der Chlorsalpetersäure nicht geröthet, aber bis zum andern Tag entfärbt; feuchtes dagegen wird sogleich geröthet. Bei 0° löst das Wasser 0,3938mal sein Gewicht, oder 121mal sein Volum Chlorsalpetersäure. Die Flüssigkeit ist roth, verbreitet den Geruch nach Chlorsalpetersäure und hat 1,1611 specifisches Gewicht. In zugeschmolzenen Glasröhren hält sie sich ohne Farbenveränderung mehrere Monate lang, selbst im Sonnenlicht, während in den besten verschlossenen Flaschen sie selbst im Dunkeln sich bald entfärbt. Die Chlorsalpetersäure sättigt die Basen nicht, läßt man ihren Dampf durch eine Lösung von Kali streichen, so erhält man beim Abdampfen Krystalle von Chlorkalium und salpetersaurem Kali. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung dargestellt :

Alle Versuche, die Chlorsalpetersäure durch Mischungen von Chlor und Stickoxydgas darzustellen, mißlingen.