Thierheilkunde, Bd. IV. H. 4. S. 354 soll davon handeln, ich habe mir das Buch aber bis jetzt nicht verschaffen können.

Sonach besteht die in den Zitzen einer Ziege gefundene Concretion aus 40 Proc. anorganischer und 60 Proc. organischer Materie. An anorganischen Bestandtheilen wurde vorzugsweise phosphorsaurer Kalk mit wenig phosphorsaurer Talkerde gefunden, sodann Spuren von Eisen, Chlor und Schwefelsäure, ersteres vom Blut herrührend, das zweite wahrscheinlich dem Chlornatrium angehörend und die Schwefelsäure gewiss zumeist von den Proteinverbindungen abstammend. Die organischen Verbindungen erwiesen sich als Proteinverbindungen und zwar neben einer geringen Menge Albumin, vorzugsweise als Thierfibrin. Wahrscheinlich dürfte auch Casein darin vorhanden gewesen sein, so wie denn auch die Concretion nicht ganz frei von in Aether löslichen Bestandtheilen war und daher Fett zu ihren Bestandtheilen gehören mag. Die im Innern befindlich gewesene Höhlung nebst Canal nach der aussen sichtbaren nabelförmigen Vertiefung lässt den Stein als das krankhafte Exsudat einer Drüse erscheinen, welches beim Melken sich losgetrennt und nebst den aus der Milch aufgenommenen Bestandtheilen zur Bildung des Steines die Veranlassung gegeben haben mag, was dann auch von den kleinern Steinen gilt.

Ueber einen schwarzen Phosphor;

von

Dr. Rudolph Wild.

Vor einiger Zeit erhielt ich aus einer Materialwaarenhandlung einige Pfund Phosphor. Derselbe war in einem Glase befindlich, hatte eine schöne, sehr schwach-gelbe Farbe und das darüber stehende Wasser war hell und klar. Nach einigen Wochen sollte von diesem Phosphor Gebrauch gemacht werden, als sich derselbe geschwärzt fand. Die

Phosphorstücke waren theilweise vollkommen geschwärzt, theilweise wie mit sogenannten Stockflecken versehen.

Da mir diese Erscheinung neu war, so theilte ich sie der Materialhandlung unter der Bitte mit, mir anzugeben, ob nicht an dem übrigen Phosphor, von dem der übersandte entnommen sei, sich auch eine Schwärzung gezeigt habe. Man gab mir zur Antwort, dass man eine Schwärzung des Phosphors nie bemerkt habe (?) und diese Veränderung wahrscheinlich von dem Weingeiste herrühre, mit dem zur Winterzeit das Wasser von dem Fabrikanten versetzt zu werden pflege, in welchem der Phosphor liege, damit ersteres nicht gefriere und die Gefässe zersprenge, wie es einmal geschehen; man könne jedoch nicht angeben, ob der übersandte Phosphor Winterphosphor gewesen sei.

Eine kohlige Ausscheidung aus dem Weingeiste vermittelst des Phosphors oder seiner Oxyde, dem Thiome lanin entsprechend, schien mir unwahrscheinlich.

Das specifische Gewicht des Wassers, worin der Phosphor gelegen, wurde ermittelt und es zeigte sich, dass es das des reinen Wassers übertraf. Die Reaction desselben auf die Prüfungspapiere war eine sehr schwach saure.

Ich reinigte den Phosphor mit einer kleinen Bürste, wusch ihn mit frischem Wasser ab und alsdann zeigte er sich rein und brauchbar.

Das Wasser wurde von der schwarzen Substanz abfiltrirt und letztere mit etwas destillirtem Wasser ausgesüsst. Ich bemerkte, dass die Substanz nach Entfernung der grösseren Menge Wassers etwas dampfte und trug sie in das Dunkle, bemerkte aber daselbst kein Leuchten in diesem feuchten Zustande.

Verhindert, mich mit dem Körper sogleich weiter zu beschäftigen, setzte ich den Trichter nebst Inhalt in einen Schrank, nach einigen Tagen fand ich aber die schwarze, etwas gallertartige Substanz verschwunden und das Filter mit einer verhältnissmässig sehr geringen Menge eines weisslich-grauen Pulvers bedeckt.

Während ich mich bei einem Zündholzfabrikanten über

das Schwarzwerden des Phosphors erkundigte, mit der Bitte, mir wo möglich davon zukommen zu lassen, erfuhr ich, dass in dieser Fabrik bei dem in Fässern erhaltenen Phosphor die Schwärzung nie eingetreten sei, jedoch zu Zeiten bei dem in Blechbüchsen verpackten, namentlich auch einige Male aus dem obengenannten Handlungshause.

Auf Vorhalt des Vorstehenden gestand das Handlungshaus, noch schwarz gewordenen Phosphor zu besitzen, und händigte mir denselben aus. Er lag in einer Weissblechbüchse mit Wasser bedeckt, welches eine dicke Schimmeldecke überzog. Ich entfernte den Schimmel, schlemmte die schwarze Substanz ab und es bedurfte keiner Bürste, um eine hinreichende Quantität zu sammeln. Unter dem Mikroskop hatte die Masse das Ansehen einer Alge, allein es waren von den aufschwimmenden Schimmelfäden unter den Niederschlag gerathen und bei genauer Absonderung und Reinigung des Niederschlages zeigte derselbe unter dem Mikroskope eine allerliebste rein dendritische Structur.

Nach häufigem Auswaschen mit destillirtem Wasser ward zu einigen Versuchen geschritten, leider aber war es nicht möglich, die Substanz trocken darzustellen, ohne sie zu verändern. In einer Atmosphäre von sauerstofffreien Gasen dürfte dies aber möglich sein, woran ich zu spät dachte.

Die Farbe des Niederschlages ist sammetschwarz, an den Fingern stark abfärbend. In Salpetersäure ist sie unter Ausstossen rother Dämpfe löslich, in Salzsäure eben sowohl unter Entwicklung weisser Nebel von phosphorigem Geruche. Mit Aetzlauge erhitzt, liefert er kein selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wohl aber dessen unangenehmen Geruch, und bleibt scheinbar unverändert. Auf Papier an der Luft getrocknet, unter Ausstossung von im Dunkeln schwach leuchtenden weissen Nebeln, zu einer weissgrauen Masse eintrocknend. Im Platinlöffel erhitzt, trocknet der feuchte Niederschlag zu einer schwarzen Masse ein, welche dem Magnete folgt, und stärker erhitzt, theils hell leuchtende Fünkchen hie

und da aussprüht, theils mit schwach leuchtendem Lichte (ähnlich dem Leuchten des Phosphors im Dunkeln) sich zu einer grauen Masse oxydirt, die mit Wasser behandelt einen rothen Absatz liefert.

Die Zusammensetzung dieses rothen Pulvers erwies sich durch Prüfung mit Reagentien nach dem Aufschliessen als ein basisch phosphorsaures Eisenoxyd. Das darüberstehende Wasser hatte nichts gelöst.

Die Flüssigkeit, aus der die schwarze Substanz abfiltrirt worden war, zeigte sich zinnoxydulhaltig, während in der schwarzen Substanz selbst keine Spur Zinn nachgewiesen werden konnte.

Nachdem die Gewissheit vorhanden war, dass das Präcipitat ein Eisenphosphoret sei, ward zur quantitativen Analyse desselben geschritten.

Ein Theil der schwarzen Substanz ward in Salpetersäure gelöst. Die Lösung erfolgte unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen. Eine Partikel Substanz, welche an die Seitenwandung des Gefässes geschleudert worden war, entzündete sich, jedoch blieb der Verlust sehr gering und es kam dieser Fehler nicht wieder vor.

Die salpetersaure Lösung wurde vorsichtig eingedampft bis sie eine zähe Salzmasse hinterliess. Diese wurde mit kohlensaurem Natron wohl gemischt und einige Zeit geglühet. Nach dem Erkalten mit heissem Wasser behandelt und filtrirt, wurde eine alkalische wasserhelle Flüssigkeit erhalten, welche die Phosphorsäure enthielt, und ein rothes Pulver, Eisenoxyd, blieb auf dem Filter. Letzteres wurde nach dem Aussüssen und Trocknen in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag betrug nach dem Glühen 1,164 Grm., welche 0,815 Grm. Eisen entsprechen,

$$\begin{aligned} \text{Fe}^2\text{O}^3 &: \text{Fe}^2 \\ 1000,00 &: 700,00 = 1,164 : 0,815. \end{aligned}$$

Darauf wurde etwas Eisen in Salpetersäure gelöst, die Lösung in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte mit Ammoniak gefällt. Das Eisenoxyd wog nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen 1,720 Grm.

Die andere Hälfte der salpetersauren Eisenoxydlösung wurde zu der heissen Flüssigkeit geschüttet, welche das phosphorsaure Natron enthielt, nachdem selbige nebst den Abwaschflüssigkeiten etwas abgedampft worden war. Auf Zusatz von Aetzammoniak wurde ein brauner Niederschlag von basisch phosphorsaurem Eisenoxyd erhalten, welcher nach dem Aussüssen, Trocknen und Glühen 2,753 Grm. wog. Subtrahirt man hiervon das Gewicht des zugesetzten Eisenoxyds mit 1,720 Grm., zufolge vorstehend angeführter Bestimmung, so erhält man das Gewicht der Phosphorsäure 1,033 Grm., woraus sich die Menge des Phosphors zu 0,454 berechnet.

$$891,55 : 391,55 = 1,033 : 0,454.$$

Die in Arbeit genommene Substanz besteht demnach aus 0,815 Fe und 0,454 P.

Procentisch ist sie wie folgt zusammengesetzt:

	Gefunden	Berechnet
Eisen . . .	64,224	64,13
Phosphor . .	35,776	35,87
	100,000	100,00.

Ich trage daher kein Bedenken, die schwarze Substanz für Phosphoreisen = Fe^2P zu halten.

Um jedoch Sicherheit zu erlangen, ob der Körper nicht etwa chemisch gebundenes Wasser oder Sauerstoff enthalte, wurde eine fernere Quantität der Substanz unter der Luftpumpe getrocknet. Leider hatte aber der Körper nicht mehr die ursprüngliche Verfassung, da sich das Wasser, in dem die Substanz aufbewahrt wurde, gesäuert hatte, also Phosphor sich oxydirt haben musste. Obwohl die Substanz wieder schnell ausgewaschen worden war, auch beim Herausnehmen des Gläschens aus der Luftpumpe dieses sehr schnell verstopft worden war, so hatte doch eine abermalige Oxydation statt gefunden beim Einströmen der Luft in die Glocke der Luftpumpe, da ein starker phosphoriger Geruch wahrnehmbar war.

Bei der in der oben angeführten Weise angestellten Analyse ergab sich, dass die Verbindung fast die Hälfte

ihres Phosphorgehalts eingebüsst hatte, verglichen mit dem zuerst untersuchten Körper, sodann aber, dass 8 Procent am Gewichte fehlten. Diese als Sauerstoff berechnet, betragen etwa $\frac{1}{4}$ Atom und sind aus der Luft aufgenommen. Jedenfalls mag die Verbindung daher ursprünglich ein Phosphoret gewesen sein.

Ich habe direct Oxydation des feuchten Körpers durch den Sauerstoff der Luft freiwillig eintreten lassen und fortwährende Säuerung wahrgenommen.

Schliesslich will ich noch einiger Versuche erwähnen, welche angestellt wurden, um den fraglichen Körper direct darzustellen. Zu dem Ende wurden verschiedene frisch gefällte Eisenphosphate, theils neutrale, theils basische, sowohl des Eisenoxyduls, als Oxyds, mit Wasser und Phosphor in Berührung gebracht. Der Phosphor ward in Allem mehr oder weniger schnell geschwärzt, am schnellsten bei dem Eisenoxydsalze, welches mit einigen Tropfen Phosphorsäure versetzt worden war. Weingeist beschleunigte die Bildung nicht. Lufttrocknes Eisenoxydhydrat und essigsaures Eisenoxyd bewirkten nach Monate langem Stehen mit Phosphor und Wasser keine Schwärzung des ersteren, jedoch nahm das Eisenoxyd eine dunklere Farbe an.

Gelingt es mir einst wieder, eine Parthie dieses Phosphoreisens zu erhalten, so will ich seine Analyse mit in sauerstofffreien Gasen getrocknetem Material wiederholen, ohne den Weg aus den Augen zu verlieren, welcher dahin führen könnte, verschiedene andere solcher Verbindungen des Eisens und Phosphors mit andern Atomenverhältnissen zu finden.

Anmerkung. Der geehrte Herr Verfasser dieser Abhandlung hatte die Güte, eine Probe solchen Phosphors hierher zu senden, welche ganz die oben angegebenen Eigenschaften besitzt. Die durch die Analyse bewiesene Verbindung von Fe mit P führt Gmelin unter dem Namen Halb-Phosphoreisen auf; sie wurde zuerst von Schrötter

bei Erhitzen von fein zertheiltem Eisen in Phosphordampf erhalten. (*Sitzber. der k. k. Akad. der Wissensch. zu Wien.* 1849. S. 301.) Die Red.

Ueber Thonerdehydrat;

von

H. Kraemer in Kirchen.

Nach dem Vorgange von Berzelius nehmen die meisten chemischen Werke (*Gmelin, Handbuch. II. p. 291 u. 293; Graham-Otto. II. p. 323; Liebig, Handwörterbuch, Supplem. p. 141*) an, dass das Ammoniak aus der Alaunlösung basisch schwefelsaure Thonerde fälle und der Thonerde die Schwefelsäure nicht vollständig entziehe. Gestützt auf diese Annahme geben sie zur Darstellung des Thonerdehydrats aus dem Alaun die Vorschrift, die Alaunlösung durch überschüssiges kohlsaures Kali oder Natron zu fällen, den Niederschlag in Salzsäure oder Salpetersäure aufzulösen und aus dieser Auflösung durch überschüssiges Ammoniak das Thonerdehydrat niederschlagen.

Allein es bedarf dieses Umweges nicht, indem sich aus der Alaunlösung sehr leicht durch directe Fällung mit Ammoniak ein reines Thonerdehydrat darstellen lässt. Allerdings, fügt man das Ammoniak der Alaunlösung hinzu, so dass das im ersten Augenblick entstehende Thonerdehydrat Zeit behält auf den überschüssigen Alaun zu wirken, so erhält man einen Niederschlag, dem sich durch Wasser die Schwefelsäure nicht vollständig entziehen lässt. Verfährt man aber umgekehrt, d. h. fügt man die Alaunlösung der Ammoniakflüssigkeit hinzu, so dass das Alkali fortwährend im Ueberschuss bleibt, so erzeugt der Niederschlag, so lange ausgewaschen bis das Waschwasser durch Barytsalze nicht mehr getrübt wird, in Salzsäure aufgelöst nicht den geringsten Niederschlag in Chlorbaryumlösung, enthält also durchaus keine Schwefelsäure.