IV. Chemische Mittheilungen.

Von

A. Müller.

1) Die sogenannte Hoffmann'sche Tyrosinreaction.

Bei Untersuchung einer gefaulten Hefe bemerkte ich im Frühjahr 1851, dass *Tyrosin durch das Millon'sche Reagens schön roth gefärbt wird*; die Beobachtung wurde später von den Herren R. Hoffmann und Städeler bestätigt. Neuerdings giebt Herr L. Meyer an, dass die Quecksilberlösung salpetrige Säure enthalten müsse, doch ist meines Wissens bereits von anderer Seite hervorgehoben worden, dass salpetrige Säure ein wesentlicher Bestandtheil des Millon'schen Reagens ist.

2) Aufschliessung des Glimmers.

Uebereinstimmend mit der von mir früher mitgetheilten Methode der Darstellung des Lithion empfiehlt Professor Schrötter den Glimmer, nach vorhergegangener Schmelzung und Pulverisirung mit Säure zu zersetzen, ich sehe jedoch nicht den Nutzen der *Salzsäure* ein und glaube, dass die nachfolgende Abscheidung der Erdbasen leichter bei Anwendung von *Schwefelsäure* vor sich geht.

3) Quantitative Bestimmung des Quarzgehaltes in Silicategemenen — Löslichkeit des Quarzes in Phosphorsäure.

Im Laufe meiner Arbeiten über die quantitative Bestimmung der näheren Bestandtheile der Ackererde (der darin enthaltenen Zeolithe, des kohlensauen und organischsauen Kalks in sogenannten kalkfreien Erden, des Eisenoxyd- und Thonerdehydrats, der freien löslichen Kieselsäure u. s. w.) habe ich versucht, auch den Quarzgehalt quantitativ zu ermitteln, um danach Aufschluss über die Natur der in starker Salz- oder Schwefelsäure unlöslichen Silicate zu gewinnen. Wie ich früher erwähnte, hoffte ich diesen Zweck durch

Zerlegung jener „unlöslichen“ wohl auch „Sand und Thon“ genannten Silicate mittelst schmelzenden Phosphorsalzes oder Phosphorsäurehydrats zu erreichen; meine hierauf bezüglichen Untersuchungen sind allerdings noch nicht abgeschlossen, haben aber doch bereits recht ermunternde Resultate gegeben.

Wie aus der Löthrohrprobirkunst allgemein bekannt, werden die Silicate mehr oder weniger leicht durch Glühen mit Phosphorsalz, d. i. mit saurem Natronpyrophosphat, unter Abscheidung von Kieselsäureskelett, zerlegt; vom Quarz nimmt man an, dass er nicht verändert werde. In Anwendung dieser Reaction für meinen Zweck stiess ich jedoch auf manche Hindernisse. Theils muss eine verhältnissmässig ganz bedeutende Menge Pyrophosphat angewendet werden, wenn sich nicht die Schmelze in eine steinharte Masse verwandeln soll; theils wird die abgeschiedene Kieselsäure sehr schwerlöslich; theils bilden sich Metaphosphat des Eisenoxyds und der Thonerde, deren Entfernung von Quarz nahezu unmöglich ist, doch wurde Quarzpulver so gut wie gar nicht angegriffen.

Glühendes Phosphorsäurehydrat verhält sich kaum besser gab jedoch den Kieselsäuregehalt von Feldspath und Kaliglimmer, bei zweimaliger Behandlung dieser Silicate mit Phosphorsäure und nachmalige Extraction mit Salzsäure, recht befriedigend.

Digestion der feingepulverten Silicate mit verdünnter kochender Phosphorsäure (der Officinen) führte nur ganz allmählich zur Zersetzung der Silicate; dagegen erhielt ich sehr günstige Resultate, als ich das Silicatpulver kurze Zeit mit der 15–20fachen Menge Phosphorsäurehydrat bei einer Temperatur digerirte, wobei die Phosphorsäure im offenen (Gold- oder Platin-) Tiegel nur eben schwach zu rauchen anfang.

Da das Phosphorsäurehydrat durch die abgeschiedene Kieselsäure sich kleisterartig verdickte, musste man mit einem rund abgeschmolzenen Glasstäbchen öfters umrühren und die sich bildenden Klümpchen zerdrücken, um die darin eingebetteten Silicattheilchen auf's Neue der Phosphorsäure zugänglich zu machen. In den Zwischenzeiten verwahrte

man das Glasstäbchen luftdicht in einem Probirröhrchen so, dass der mit Phosphorsäure benetzte Theil nicht mit der Glaswand in Berührung kam. Man digerirte darauf mit Wasser, Salzsäure, verdünnter Natronlauge (von einprocentiger Lauge wurde feines Qarzpulver bei circa 80° während eines Tages kaum merklich aufgelöst), letztere mitunter auch mit Zusatz von Seignettesalz zur Auflösung etwa noch vorhandenem Eisenoxyd- (Thonerde-) Metaphosphat, ferner mit Wasser, verdünnter Säure und abermaliges Wasser, unter entsprechend oft vorgenommener Decantation und schliesslicher Filtration.

Das rückständige Quarzpulver muss unter dem Mikroskop ein frisches Aussehen, wie Glasscherben oder Perlen, haben. Das war aber in meinen Analysen nicht immer der Fall, theils enthielt der Quarz noch geringe Mengen unvollständig zersetzter Silicate (in Form von Kieselskelett, verflüchtigte sich jedoch im Flusssäureapparat bis auf wenige Procente des Quarzrückstandes); theils erschienen *die Quarzsplitter oberflächlich angefressen*.

Obwohl man vermuthen sollte, dass Phosphorsäure den Quarz nicht angreifen könne, und obwohl schmelzendes Phosphorsalz denselben fast gänzlich unberührt gelassen hatte, so lehrte doch eine Digestion von reinem Quarzpulver mit Phosphorsäurehydrat, dass ersteres bei einer Temperatur, wo letzteres stark abraucht, ziemlich schnell in Kieselsäurehydrat verwandelt wird. Das Quarzpulver schwillt kleisterartig auf und wird löslich in schwacher Natronlauge. Ein Theil des Kieselsäurehydrats wird mit der Phosphorsäure durch Digestion im Wasser aufgelöst, kann aber durch Eindampfen der mit Ammoniak übersättigten Phosphorsäure abgeschieden werden (Graham's Kieselsäurephosphat?).

Es handelt sich also bei der Quarzbestimmung mittelst Phosphorsäure darum, dass man die für Silicatzersetzung nöthige Temperatur nicht überschreite. Eine durch systematisches Schlämmen (bei bestimmter Stromgeschwindigkeit, berechnet nach dem weitesten Theile des Schlämmapparates) zu erreichende Gleichmässigkeit in der Körnigkeit des Quarz- und Silicatpulvers ist jedenfalls nicht unwichtig.

Eisenfreier Augit (Malakolith) wurde leicht und voll-

ständig aufgeschlossen; Alaunschiefer zeigte einen Gehalt von 20 Procent Quarz, dessen Anwesenheit nicht durch „Kratzen im Achatmörser“ sich verrieth, Glaciérthon enthielt 20—30 Procent.

4) Gefrierender Regen.

Wenn ich nicht irre, ist zuerst von Herrn Nöllner in Hamburg die Beobachtung gemacht worden, dass bisweilen das meteorische Wasser mit einer 0° untersteigenden Temperatur auf die Erdoberfläche herabfällt und dann analog dem Krystallisiren übersättigter Lösungen plötzlich erstarrt oder gefriert. Während der ungewöhnlich kalten Julitage, welche vor 2 Jahren einer extremen Wärme folgten, hatte ich in der schwedischen Provinz Nerika die Ueberraschung, während eines mit Hagel untermischten Gewitter-Strichregens die Wassertropfen auf der Kleidung erstarren und gewissermassen in dieselbe hineingefroren zu sehen. Jedenfalls bestanden die Tropfen aus überkühltem Wasser, für dessen völliges Erstarren der Weg durch die Luft zu kurz gewesen war.

5) Theorie der Gypsdüngung.

(Aus einem im October 1854 vor dem erzgebirgischen landwirthschaftlichen Kreisverein zu Annaberg gehaltenen Vortrag durch die Zeitschrift für deutsche Landwirthe, 7. Jahrg. 1856, Heft. 1, S. 23.)

1. Der Gyps, schwefelsaure Kalk mit Krystallwasser, vermag nur in sehr beschränkter Weise als solcher in die Pflanze überzugehen, kann darum kaum ein directes Pflanzennahrungsmittel genannt werden, zumal wohl nur höchst selten ein an Kalk und Schwefelsäure im Verhältniss zum Bedürfniss der Pflanzen zu armer Boden gefunden wird.

2. Der Gyps kann nur sichtlichen Erfolg haben, wenn durch Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak eine Umwandlung in kohlensauren Kalk und schwefelsaures Ammoniak möglich ist.

3. Diese Umwandlung bewirkt entweder das kohlensaure Ammoniak der Atmosphäre, in welchem Fall der auf Blätter ausgestreute Gyps den meisten Erfolg gewährt, oder das

einem humusreichen Boden entströmende kohlensaure Ammoniak, in welchem Fall eine Bedeckung des Bodens mit Gyps vortheilhafter scheint — übrigens je grösser die Zertheilung, um so leichter die Umwandlung.

4. Der gebildete kohlensaure Kalk, welcher sich in höchster Zertheilung befindet, dient, durch kohlensäurehaltiges Wasser aufgelöst, entweder direct als Pflanzennahrungsmittel oder als Beförderer der Verwitterungsprocesse und Mineralmetamorphosen.

5. Das miterzeugte schwefelsaure Ammoniak ist ebenfalls nur in sehr untergeordnetem Grade ein unmittelbares Pflanzennahrungsmittel.

6. Wenn die Bedingungen günstig sich gestalten, findet unzweifelhaft eine Rückbildung mit dem geschwisterlichen Kalkcarbonat statt, so dass der Gyps ein Conservator und Moderator des Ammoniumcarbonates genannt werden dürfte.

7. In den sicherlich zahlreicheren Fällen versinkt jedoch das sehr lösliche schwefelsaure Ammoniak schnell in die Ackerkrume und untergeht dort die mannichfaltigsten Umsetzungen.

8. Eine erste Reaction übt es auf alle löslichen Salze mit stärkeren Basen und schwächeren Säuren aus, als da sind: die Verbindungen der fixen Alkalien und des Kalkes mit Kohlensäure, Salpetersäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Humussäure u. s. w.; das Product ist allemal ein stickstoffreiches, leicht assimilirbares Pflanzennahrungsmittel.

9. Einen vielleicht noch wichtigeren Einfluss äussert das tiefer in den Boden eindringende schwefelsaure Ammoniak auf die vorhandenen, aber unlöslichen Erdphosphate und Kalisilicate; die ersteren werden löslicher, aus den letzteren wird das kostbare Kali abgeschieden.

10. In Berührung mit doppelt kohlensaurem Kalk verwandelt es sich, besonders leicht in verdünnten Lösungen, wie die andern Alkalisulfate in Bicarbonate, während nebenher Gyps sich abscheidet. Eine tief wurzelnde Pflanze ist demnach im Stande, fast sämmtlichen Stickstoff des bewegten Ammoniaksalzes an sich zu ziehen, ohne durch die früher beigesellte Schwefelsäure verhindert zu werden; diese

versinkt mit Kalk als Gyps in den Untergrund und in das Drainwasser, welches eben durch Gypsgehalt und Armuth an Ammoniaksalzen merkwürdig ist.

11. Der Gyps kann demnach nur auf reichem, wenn gleich wenig aufgeschlossenen Ackerboden Nutzen schaffen, vorausgesetzt, dass die physikalische Beschaffenheit keine ungünstige ist; auf armem Boden kann leicht ein Uebergypsen stattfinden, d. h. durch zu grosse Mengen Gyps werden die geringen Mengen der vorhandenen löslichen Salze nahezu vollständig in Sulfate verwandelt und somit für die Pflanze ungeniessbar gemacht.

12. Der Gyps kann nur tief wurzelnde Gewächse auffallend im Wachsthum unterstützen, da seine Wirkung tief in den Untergrund hinein sich erstreckt.

13. Den günstigsten Erfolg des Gypsens beobachtet man bei der Kleecultur, nicht weil der Klee eine Kalkpflanze ist, sondern durch das rege Verlangen nach Stickstoff, Kali und Phosphorsäure charakterisirt wird.

14. Das Gypsen des Klees erweist sich als heilsam, besonders im Frühjahr, wo die Pflanze anfängt, ihre Wurzeln in den Untergrund zu senken, wo ausserdem die meteorologischen Verhältnisse die günstigsten sind.

15. Glücklich gegypster Klee hat meist eine gute Nachfrucht im Gefolge, weil durch das in der Erde verbleibende Wurzelwerk bei dem allmählichen Absterben von den äussersten Wurzelspitzen her der löslich gemachte und angesammelte Bodenreichthum allmählich der jungen Pflanze dargebracht wird.

16. Klee als Nachfrucht des Klees wird nur dann zu bauen sein, wenn man den Boden bis tief in den Untergrund hinein die entzogenen Mengen Kali und Phosphorsäure schnell wieder zu ersetzen vermag, vielleicht durch abwechselnde Düngung mit Pottasche und Kalksuperphosphat, wofern nicht die verwesenden Rückstände der älteren Generation ein physiologisches Hinderniss für die junge Kleepflanze sind.

Die weitere Ausführung obiger Punkte auf spätere Zeit verschiebend, kann ich meine Freude nicht bergen, dass meine Ansichten von der Gypsdüngung seit jener Zeit wich-

tige Stützen gefunden haben, wie in der gründlichen Arbeit meines lieben Collegen, Herrn Dr. Ritthausen in Möckern, über Gypsdüngung, und in der geistreichen Abhandlung meines verehrten Freundes, des Herrn Professor Dr. Lehmann in Leipzig, über den Marienbader Moorbadeschlamm.

Nachschrift.

Die Gypsfrage scheint mir durch die neueren hierüber publicirten Arbeiten noch nicht viel weiter gediehen zu sein, als in den oben angeführten Punkten dargelegt worden ist. Ueber die Umwandlung der Alkalisulfate in Bicarbonate bei Gegenwart von Kalkbicarbonat vergleiche dieses Journal **82**, 53.

Stockholm, im April 1865.

6) Warmluftofen.

Als Nachtrag zu der Bd. **86**, 351 dies. Journ. gegebenen Beschreibung theile ich, nach fernerer dreijähriger Erfahrung Folgendes mit.

Zur Abführung der Luft aus dem Trockenraume verdienen zwei, rechts und links an der Innenseite der Vorderplatte angebrachte Röhren, von denen die eine an der Decke des Feuerraums, die andere unter dem Roste mündet, unbedingt den Vorzug vor der ursprünglichen *einen*.

Desgleichen hat eine Vertiefung des Feuerraums mit 150 Mm. und allseitige Ausmauerung sich vortrefflich bewährt, indem die Gegenwart einer *grössern* Menge von Feuermaterial die Einhaltung einer gleichmässigen Temperatur während mehrerer Stunden wesentlich erleichtert.

Wenn die Luftcirculation durch den Aschenraum unterhalb des Rostes stattfindet, hat man darauf zu sehen, dass die Temperatur nicht zu hastig und hoch steigt. Wünscht man eine niedrigere Temperatur, von 50–90°, so leitet man die Luft aus dem Trockenraum oberhalb des Feuermaterials ab und bedeckt dieses ausserdem mit mehr oder weniger Asche, damit es nur langsam glimmt. Bei Anwendung von Coaks kann so der Ofen ohne Aufsicht während 12 Stunden warm gehalten werden.

Um Staub und Rauch vom Trockenraume abzuhalten, schliesst man die Verbindungsanäle mit dem Feuerraum, so oft das Feuer neu angeschürt wird.

Die Erhitzung des Trockenraums (-schrankes) von unten wird dadurch vermindert, dass man die Bodenplatte 15 Mm. hoch mit Sand bestreut.

Ein herrliches Füllungsmaterial für das Sandbad ist gewaschener und gesiebter „portugiesischer Perlsand“, ein grober Seesand von gleichmässigem gutgerundeten Korn.“*)

Als Träger für die in den Trockenschrank einzusetzenden Schalen u. s. w. empfehle ich dünne Steingutziegel, welche lattenartig auf 3 von Steingutröhren umgebenen Eisenstäbchen ruhen.

Ziegel und Röhren liefert Herr E. March in Charlottenburg bei Berlin gut und billig.

Zweckmässiger als das a. a. O. genannte horizontale Winkelthermometer ist ein einfaches Stabthermometer, das man für Ablesung zeitweilig aus dem Schrank herauszieht. Eine verticale Stellung des Thermometers, durch das Sandbad hindurch, würde vielleicht das Zurückklopfen des (beim horizontalen Thermometer) entlang der Scala destillirenden Quecksilbers unnöthig machen.

Durch Ableitung der Feuerluft an der *Hinterseite* der Blechhaube wird Platz für eine an der letztern oben anzubringende Klappe, nach deren Oeffnung Russ und Asche aus dem Rauchgange des Ofens mittels einer eisernen Krücke gekehrt werden können. Die Blechhaube und das davon abgezweigte Ofenrohr wird zweckmässiger Weise vor Aufstellung des Ofens ausgetheert; dem Rosten des Trockenraumes beugt man durch Ausstreichen mit Asphaltfirniss vor. Der letztere eignet sich auch zum äussern Anstrich des ganzen Ofens; nach wenigen Tagen Heizung verbreitet er keinen belästigenden Dampf mehr.

Der Ofen consumirt bei mässiger Heizung täglich 20–30 Liter Gascoaks.

Besonders gute Dienste hat er mir bei Verdampfung

*) Auch nützlich bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Milch als Mittel der Oberflächenvergrösserung.

zahlreicher ätherischer Fettlösungen (behufs quantitativer Analyse) geleistet, indem diese ohne jedes Sprützen von stattem ging; die erzielte Arbeitersparniss überwog bei weitem den Verlust an Aether.

Die Herren J. Bolinder & Comp. in Stockholm liefern den Ofen, fertig zum Gebrauche zusammengestellt, jedoch ohne Sand, Ziegel und Thermometer, für ca. 45 Thlr. preuss. Cour.

7) Flusssäureapparat zu Silicataufschliessung.

Für die in meinem Laboratorium häufig vorkommenden Aufschliessungen mittelst Flusssäure bediene ich mich der gewöhnlichen Schale (200 Mm. Durchmesser) mit Brücke und gutschliessendem Deckel, alles aus Blei. Um die eingesetzten Platinschalen gegen Hineinfallen von Bleioxyfluorür zu schützen, wird dem Deckel ein dicker Ueberzug von *Guttapercha* gegeben, unter Vermittlung von einem flüchtigen Oele („Benzin“), worin die *Guttapercha* vorübergehend teigartig aufgequellt wird.

Man stellt die Bleischale in einen flachen gusseisernen Grapen von etwa 30 Mm. grösserem Durchmesser; füllt den ringförmigen Zwischenraum mit frischgelöschtem Kalk aus und stürzt darüber eine mit Asphaltfirniss gut gestrichene *Schwarzblechhaube*, welche die aus der Bleischale entweichenden Dämpfe in den Kalkverschluss führt.

Ein so vorgerichteter Flusssäureapparat kann ohne Gefahr frei im Laboratorium auf (Gaslampe oder) dem ca. 60° warmen Sandbade eines Warmluftofens benutzt werden. Die Aufschliessung von 5—6 Grammen feinpulvrigem Silicat ist binnen 14 Tagen beendigt, wenn man inzwischen einmal die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure abraucht, die Masse mit Salzsäure extrahirt und den meist geringen Rückstand von Neuem der Flusssäure aussetzt.

Die Benutzung der Bleischale führt langsamer zum Ziele als die von flüssiger Säure oder das von Deville angewendete Glühen im Flusssäuredampf, aber sie ist billiger nach Arbeit und Apparat.

8) Klärung der Bodenschlammungsflüssigkeiten.

Da die Resultate der hier ausgeführten Bodenschlammungen jetzt noch nicht zur Veröffentlichung gebracht werden können, will ich vorläufig eine einfaches Verfahren mittheilen, wie man aus den entstehenden trüben Flüssigkeiten den feinen Schlamm zum Zweck der Wägung oder weiterer Analyse abscheiden kann.

Man versetzt die Flüssigkeit in einer mit gut eingeschliffenem Deckel versehenen Glasbüchse mit so viel Seifenlösung (aus Lichtstearin, Ammoniak und verdünntem Weingeist bereitet), dass sie beim Schütteln stark schäumt, giesst darauf Essigsäure bis zum Eintritt einer deutlich sauren Reaction hinzu und schüttelt abermals tüchtig durch. Die sich abscheidende Fettsäure hüllt die feinen Schlammtheilchen in losen, leicht abfiltrirbaren Flocken ein und wird nachmals durch Lösungsmittel oder Glühen entfernt.

9) Löslichkeit des gewöhnlichen Natronphosphats.

Die Angaben der Lehrbücher (auch Gmelin's), dass 1 Theil krystallisirten gewöhnlichen Natronphosphats in 4 Theilen kalten Wassers sich löse, ist durchaus nicht so falsch als es nach dem chemischen Centralblatt 1864 p. 1118 dargestellt wird.

Uebereinstimmend mit Poggiale's älteren Beobachtungen fand ich (dieses Journal **80**, 201), dass eine Lösung von 1 Theil Salz und 4,8 Th. Wasser bei circa 16° gesättigt ist, d. i. 7,14 Th. wasserfreien Salzes ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) in 100 Th. Wasser.

Nach Ferrein löst sich 1 Th. Salz*) bei 13° in 11,73 Th. Wasser; nun giebt aber ein Th. *wasserfreien* Salzes mit 1,5 Th. Wasser 2,5 Th. *krystallisirten* Salzes und lösen sich diese in 11,73—1,5=10,23 Th. Wasser, so macht das eben 4 Th. kalten Wassers auf 1 Th. *krystallisirten* Salzes.

*) Anmerk. Wasserfreies? l. c.