brennt, während sich metallisches Wismuth in der Retorte ausscheidet. Führt man fort zu erhitzen, so steigt das Thermometer über 160°, bis dann plötzlich unter heftiger Explosion der Apparat zertrümmert wird.

In chemischer Beziehung verhält sich das Wismuthäthyl ganz wie ein organisches Radical. Setzt man zu der weingeistigen Lösung desselben eine Lösung von Brom oder Jod, so verschwindet deren Farbe unter bedeutender Wärmeentwicklung und Bildung von Jod- oder Brombismäthyl. Jedoch sind die Verbindungen weniger beständig als die entsprechenden des Stibäthyls. Läßt man z. B. eine weingeistige Lösung von Jodbismäthyl eine kurze Zeit stehen, so scheidet sich Jodwismuth aus. Das Wismuthäthyl löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und die Lösung enthält jedenfalls salpetersaures Bismäthyl oxyd. Dampft man hingegen die salpetersaure Lösung ab, so bleibt reines salpetersaures Wismuthoxyd zurück. Die Beschreibung der Verbindungen des Wismuthäthyls soll einer zweiten Abhandlung vorbehalten bleiben.

Ueber die unorganischen Bestandtheile des *Lycopodium chamaecyparissus* und *Lyc. clavatum* und insbesondere deren Thonerdegehalt;

von Dr. A. Aderholdt.

Die gegen den Thonerdegehalt der Pflanzen erhobenen Zweifel, welche weder der Fürst zu Salm-Horstmar durch seine Untersuchung des *Lyc. complanatum* (Journ. pr. Ch. v. Erdmann und Marchand XXXVIII, 347), worin er 38 pC. Thonerde fand, noch Wittstein, welcher in fast allen Gartensträuchern Thonerde angab (Rep. d. Pharm. XLIV, 332), zu

beseitigen vermochten, indem ihnen der Vorwurf gemacht wird, daß sie keine genügende Garantie dafür gäben, ob das untersuchte Material wirklich von anhängenden Bodentheilen frei gewesen sey (cf. Jahresb. v. Liebig und Kopp 1847—48, S. 1097), veranlaßten den Verfasser, zur endlichen Entscheidung dieser Frage sorgfältige Untersuchungen anzustellen.

Da es nicht unwahrscheinlich schien, daß die Pflanze, welche der Fürst zu Salm-Horstmar als *Lycopodium complanatum* anführt, dieselbe sey, als die neuerlich als *Lyc. chamaecyparissus* beschriebene, so wurde zunächst die letztere, und als sich in ihr ein bedeutender Thonerdegehalt zeigte, auch das *Lyc. clavatum* untersucht, welches ebenfalls als reich an Thonerde befunden wurde. Der Thonerdegehalt beider *Lycopodien* war so bedeutend, daß sich der Verf. veranlaßt fühlt, den drei Abtheilungen, in welche man die Pflanzen nach ihren vorwiegenden Aschenbestandtheilen eingetheilt hat, nämlich Kali-, Kalk- und Kieselpflanzen, noch eine vierte, die der Thonerdepflanzen, hinzuzufügen.

Da nun auch in Betreff der übrigen Aschenbestandtheile die genannten *Lykopodien* keine sehr gewöhnliche Zusammensetzung zeigen, so folgt hier das Ergebniss der angestellten Analysen, bei deren Berechnung die Aequivalentgewichtszahlen zu Grunde gelegt sind, die in Liebig und Kopp's Jahresbericht für 1850 angenommen sind.

I. *Lycopodium chamaecyparissus*.

Es wurde Anfangs März 1851 gesammelt. Der Standort desselben war der Venusberg bei Bonn, eine tertiäre, Braunkohlenlager haltende Gebirgsmasse. Die Pflanze war auf dem Gipfel dieses Berges auf einem freien, vom Walde umkränzten Platze gewachsen; in größerer Entfernung davon befinden sich Alaunhöhlen.

Der Wasserauszug des Bodens, auf welchem die Pflanze wuchs, reagirte schwach sauer, enthielt weder Salpetersäure noch Phosphorsäure, noch Chlor, wohl aber Schwefelsäure, und zwar auch Spuren freier Schwefelsäure, wie aus dem Schwarzwerden einer Probe des Wasserauszugs bei vorsichtigem Eindampfen mit Zucker geschlossen wurde, und im ammoniakalischen Auszuge wurde Ulminsäure aufgefunden.

Es wurden, wie das auch von Salm-Horstmar geschehen war, nur die grünen Theile der Pflanze der Analyse unterworfen, indem das Kraut etwas über dem Boden abgeschnitten wurde. Das so erhaltene Material, welches am Tage vor dem Einsammeln vom Regen abgespült war, erwies sich als so sauber, daß an den meisten Exemplaren selbst mit Hülfe der Loupe kein Staub bemerkt werden konnte. Nichtsdestoweniger wurde es sorgfältigem Waschen unterworfen, bis die geringen Spuren von Verunreinigung vollkommen verschwunden waren. Da es darauf ankam, Material zu erhalten, welches von allen anhängenden Bodentheilchen frei war, so bedurfte es dieser Behandlung, selbst auf die Gefahr hin, einen Verlust an löslichen Salzen zu erleiden, welcher jedoch nicht bedeutend seyn kann, da der Schnittflächen nur wenige waren, und die äußere Rinde der Pflanze ein Ausgezogenwerden verhindert.

Die so gereinigte Pflanze wurde verkohlt, mit Wasser ausgezogen und darauf eingeäschert. Der Wasserauszug reagirte schwach alkalisch. Er wurde mit Salpetersäure angesäuert und zur Fällung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wobei indeß nur eine Trübung entstand, weshalb das Chlor in einem besonderen Auszuge der Kohle mit verdünnter Salpetersäure bestimmt werden mußte. Jener Wasserauszug wurde nach der Abscheidung des Silbers durch Schwefelwasserstoff eingedampft und mit der Asche vereinigt.

Die ganze Masse wurde nun mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Im löslichen Theile wurde die

Hauptmenge der Thonerde durch Fällen mit Ammoniak und Ausziehen mit Kalilauge bestimmt; es zeigte sich aber, daß einestheils nicht die ganze Menge der Thonerde aus dem Ammoniakniederschlag durch Kali ausgezogen werden konnte, sondern stets noch eine beträchtliche Menge bei der Fällung des Eisens mit niederfiel, andernteils aus dem in Salzsäure unlöslichen Theile noch eine Quantität Thonerde durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali gewonnen wurde. Hierdurch wurde der Thonerdegehalt noch um ein Beträchtliches vermehrt.

Die Phosphorsäure, welche mit der Thonerde niederfiel, wurde durch Glühen des Niederschlags mit Kieselsäure und Soda von jener geschieden und aus der Lösung als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gewonnen.

Die Magnesia wurde von den Alkalien durch Quecksilberoxyd getrennt.

Das frische Kraut enthält 50 pC. Wasser, das bei 100° getrocknete 6,1 pC. Asche.

Nach zwei Analysen ergab sich folgende Zusammensetzung :

	In 1,223 Gr.	Procentische Zusammensetzung nach Abzug des Verlustes
Al ² O ³ . . .	0,614	51,85 pC.
SiO ² . . .	0,161	13,60 "
KO . . .	0,147	12,42 "
CaO . . .	0,064	5,41 "
SO ² . . .	0,052	4,38 "
MgO . . .	0,047	3,97 "
PO ⁵ . . .	0,043	3,63 "
Mn ² O ⁴ . . .	0,026	2,20 "
Fe ² O ³ . . .	0,009	0,76 "
NaO . . .	0,009	0,76 "
Na Cl . . .	0,012	1,01 "
	<hr/> 1,184	
Verlust . . .	0,039	
	<hr/> 1,223.	

Sauerstoffmenge der Oxyde	MO	= 6,3	} 30,5
"	" Thonerde	= 24,2	
"	" Säuren	= 11,8	
			42,3.

Eine ganz ähnliche Zusammensetzung zeigte auch im November desselben Jahres gesammeltes grünes *Lycopodium*, welches noch keine Sporen getragen hatte. Der Standort war derselbe, wie bei dem im März gesammelten.

Aschenmenge des bei 100° getrockneten Krautes 4,5 pC.

	In 3,770 Gr.	In 100 Theilen nach Abzug des Verlustes
Al ² O ³ . . .	2,146	57,364 pC.
SiO ² . . .	0,485	12,964 "
KO . . .	0,441	11,788 "
CaO . . .	0,180	4,812 "
SO ³ . . .	0,121	3,234 "
MgO . . .	0,120	3,208 "
PO ⁵ . . .	0,104	2,708 "
Mn ³ O ⁴ . . .	0,075	2,005 "
Fe ² O ³ . . .	0,028	0,748 "
NaO . . .	0,005	0,134 "
Na Cl . . .	0,036	0,962 "
		3,741
Verlust . . .	0,029	
		3,770.

In dieser letzten Analyse wurde indeß das Chlor nicht bestimmt, sondern wegen der Analogie dieser Analyse mit der vorigen zu 0,022 Gr. auf 3,770 Gr. Asche angenommen.

Das Natron wurde hier nach Abscheidung des Kalis als Kaliumplatinchlorid aus dem zersetzten Natriumplatinchlorid als schwefelsaures Salz bestimmt.

Von Kupfer, welches John im *Lyc. complan.* angiebt, zeigte sich keine Spur; ebensowenig von Brom und Jod, wohl aber von *Titansäure*.

Um diese letztere nachzuweisen, wurde eine große Menge Asche mit Wasser und dann mit Salzsäure ausgezogen, wodurch kein Titan gewonnen wurde. Der Rückstand wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft und nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali mit kaltem Wasser behandelt. Aus dem Filtrate schieden sich beim Sieden Flocken ab, die sich durch die violette Färbung der Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme als Titan zu erkennen gaben.

Diese Aufnahme von Titan hat nichts Befremdendes, da sich in der Nähe des Standortes des untersuchten *Lycopodium* titanhaltige Eisensteine finden.

II. *Lycopodium clavatum*.

Von dieser Pflanze wurden ebenfalls nur die grünen Theile untersucht. Das Material wurde im März auf dem Venusberge bei Bonn gesammelt und sehr sorgfältigem Waschen unterworfen. Da indeß bei diesem *Lycopodium* der Fall eintreten kann, daß anhängende, in den Blattwinkeln verborgene Bodentheilchen sich der Reinigung entziehen, so wurden zur qualitativen Ermittlung der Thonerde von einer gewissen Quantität die Blätter abgestreift, und da bei dieser Manipulation auch die Rinde größtentheils mit absprang, so gelang es, sehr reines Material zu erhalten. Die Untersuchung dieses so vorgerichteten Materials ergab bedeutende Mengen Thonerde.

Hierauf wurden die sauber gewaschenen und genau besichtigten Pflanzen (welche von den Blättern nicht befreit waren) eingeäschert, was sehr leicht und schnell von Statten ging.

Auch hier mußten noch nicht unbedeutende Mengen von Thonerde von Kieselsäure und Eisenoxyd getrennt und der durch Kali aus dem Ammoniakniederschlag ausgezogenen Hauptportion zugerechnet werden. Zwei Analysen führten zu folgenden Resultaten :

Aschenmenge des bei 100° getrockneten Krautes 4,7 pC.

	In 1,402 Gr.	In 100 Theilen nach Abzug der Kohlensäure und des Verlustes
Al ² O ³ . . .	0,348	26,65 pC.
KO . . .	0,316	24,19 "
SiO ³ . . .	0,182	13,94 "
CaO . . .	0,104	7,96 "
MgO . . .	0,085	6,51 "
PO ⁵ . . .	0,070	5,36 "
SO ³ . . .	0,064	4,90 "
Na Cl . . .	0,043	3,29 "
Mn ³ O ⁴ . . .	0,033	2,53 "
K Cl . . .	0,031	2,37 "
Fe ² O ³ . . .	0,030	2,30 "
CO ² . . .	0,043	—
	<hr/> 1,349	
Verlust . . .	0,053	
	<hr/> 1,402.	

Sauerstoffmenge der Oxyde	MO = 10,5	{ 22,9
" " Thonerde	= 12,4	
" " Säuren	= 13,3	
	<hr/> 36,2.	

Die Vergleichung der Aschen beider Lycopodien zeigt interessante Verhältnisse. Es sind deshalb die Resultate hier noch einmal zusammengestellt :

	Lyc. cham.	Lyc. clav.	Annähernde Verhältnisszahlen
Al ² O ³	51,85	26,65	2 : 1
SiO ³	13,60	13,94	1 : 1
KO	12,42	24,19	1 : 2
CaO	5,41	7,96	3 : 4
SO ³	4,38	4,90	1 : 1
PO ⁵	3,63	5,36	2 : 3
MgO	3,97	6,51	1 : 2

	Lyc. cham.	Lyc. clav.	Annähernde Verhältniszahlen
Mn ³ O ⁴	2,20	2,53	1 : 1
NaO	0,76	—	—
Fe ² O ³	0,76	2,30	1 : 3
Na Cl	1,01	3,29	1 : 3
K Cl	—	2,37	—
O der Basen . . .	30,5	22,9	5 : 4
O der Säuren . . .	11,8	13,3	1 : 1
O der Oxyde MO	6,3	10,5	1 : 2
O der Thonerde . .	24,2	12,4	2 : 1.

Es ergaben sich also folgende Verhältnisse :

	O der Oxyde MO	O der Säuren	O der Thonerde	Annähernde Verhältniszahlen
Lyc. cham.	6,3	11,8	24,2	1 : 2 : 4
Lyc. clav.	10,5	13,3	12,4	2 : 2 : 2.

Andere auf demselben Boden gewachsene Pflanzen, wie Eiche, Fichte und Birke, zeigten keine Spur von Thonerde.

Es ist somit nachgewiesen, daß die Thonerde wirklich von den Pflanzen aufgenommen werden kann, und daß sie in jenen Lycopodien den wesentlichsten Bestandtheil ausmacht, durch welche die Klasse der Thonerdepflanzen eröffnet wird.

Es werde hier noch angeführt, daß in dem Behufs der organischen Bestandtheile des Lyc. chamaecyp. dargestellten Wasserauszuge dieser Pflanze nicht unbedeutliche Mengen von Thonerde aufgefunden wurden.

Was schliesslich die vom Fürsten zu Salm-Horstmar beobachtete saure Reaction der Wurzelfasern von Lyc. complanatum betrifft, so bemerkten wir dieselbe auch bei dem Lyc. chamaecyparissus.

Die vorstehenden Analysen sind im Laboratorium des Hrn. Dr. Bödeker, Privatdocenten in Bonn, und unter dessen gütiger Leitung ausgeführt.

Ueber die näheren Details vergl. Dissert. de part. anorg. Lycopodii chamaecyp. et clavati, Bonnae 1852.

Ueber die Löslichkeit und den Hydratzustand der Kieselsäure ;

von *J. Fuchs*,

Assistenten am chemischen Laboratorium des Prof. Fresenius zu Wiesbaden.

Unter der Ueberschrift : „Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure“, findet sich in dem Journal für practische Chemie von Erdmann und Marchand (Band XLII, Jahr 1847) eine Abhandlung von Leonh. Doveri (Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI, p. 40), in welcher derselbe über die Löslichkeit des Kieselsäurehydrates und dessen Zusammensetzung einige Mittheilungen macht, welche mit den Resultaten der nachfolgend angestellten Versuche nicht in Einklang zu bringen sind, und gleichzeitig die Formel Si O_3 für die Kieselsäure bedingen, während nach der von mir gefundenen Zusammensetzung der Kieselsäurehydrate die Formel Si O_2 fast allein für zulässig gehalten werden kann.

Das zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Kieselsäurehydrat wurde durch Einleiten von Kieselfluorgas in Wasser dargestellt und so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durchaus keine Reaction auf Kieselfluorwasserstoffsäure mehr zeigte.

I. Löslichkeit des Kieselsäurehydrates in Wasser und Säuren.

Das feuchte, gallertartige Kieselsäurehydrat wurde mehrmal — und zwar ein und derselbe Theil — mit Wasser und sodann mit Chlorwasserstoffsäure kalt und kochend digerirt, durch doppeltes Filter filtrirt und das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur