bei Zutritt der Luft leicht zersetzt. Der mit dem Kalk verbundene Süßholzzucker setzt an der Luft vollkommen krystallisirten kohlensauren Kalk ab, analog dem aus dem Kalksacharat erhaltenen. Der Mannit, so wie man ihn aus seiner alkoholischen Auflösung erhält, verbindet sich mit einer ziemlich großen Menge Kalk; die Auflösung ist gelb; ich fand aber, daß diese Färbung von einer Verbindung des Kalks mit einer harzartigen oder öligen Materie herrührt, die mit dem Mannit verbunden bleibt und die man durch wiederholte Behandlung des letzteren mit kochendem Aether abscheiden kann. Die große Menge Kalk, die sich mit dem Mannit verbindet, ist durch die Gegenwart dieses Oels bedingt; denn mehrmals aus Alkohol krystallisirter Mannit zeigt keine Färbung mehr und der Kalk wird nicht mehr in Verbindung zurückgehalten.

Ueber das Wasser bei einigen chemischen Reactionen;

von *Demselben*.

Der Einfluß, welchen die Gegenwart des Wassers bei einigen chemischen Reactionen ausübt, war schon mehrmals der Gegenstand wichtiger Beobachtungen. Proust fand, daß Salpetersäure von 1,410 spec. Gewicht das Zinn nicht angreift und daß bei Zusatz von ein wenig Wasser, diese Säure die energischste Wirkung ausübt. Neuerlich stellte Pelouze, unter anderen Thatsachen, fest, 1) daß Essigsäure von 1,063 spec. Gew. kohlensauren Baryt nicht zersetzt; 2) daß die kohlensauren Salze des Kali's, Natron's, Bleis, Zink's, Strontians, Baryts und Magnesia durch krystallisirbare Essigsäure zwar zer-

setzt werden, „dafs aber die Energie der Wirkung gröfser ist bei Zusatz von Wasser und dafs die Wirkung auf diese kohlen-sauren Salze gleich Null ist, wenn man die Säure in absolutem Alkohol auflöst; dafs endlich wasserfreier Alkohol, Schwefeläther, Essigäther die Eigenschaften selbst der mächtigsten Säuren vollkommen maskiren: ihre Auflösung in diesen Flüssigkeiten röthet Lakmus nicht und zersetzt eine grofse Zahl von kohlen-sauren Salzen nicht.

„Die rationelle Erklärung einer so bizarren Thatsache (der Nichteinwirkung von mit Alkohol gemischter Essigsäure auf kohlen-saures Kali), sagt Pelouze, scheint mir nicht leicht zu finden. Man kann hier nicht annehmen, dafs sich Unlöslichkeit der Bildung des essig-sauren Kali's widersetze, denn dieses Salz ist löslich nicht allein in Alkohol, sondern auch in einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure.“

An diese Beobachtungen reihen sich noch andere von Braconnot; sie betreffen besonders die Salpetersäure. „Diese Säure wirkt, concentrirt und kochend, durchaus nicht weder auf Stücke von weifsem Marmor, noch auf gepulverten kohlen-sauren Baryt.“ Diese Nichteinwirkung wird von ihm der Unlöslichkeit des salpetersauren Kalks und Baryts in concentrirter Salpetersäure und der Affinität, die die Kohlensäure in ihren Verbindungen festhält, zugeschrieben. Braconnot stellt auf eine triftig scheinende Weise selbst fest, dafs, wenn weder Zinn, noch Eisen, Silber oder Blei durch concentrirte Salpetersäure angegriffen werden, diefs nur daher rührt, weil die salpetersauren Salze dieser Metalle in dieser Säure unlöslich sind. Der nemlichen Ursache will er alle von Pelouze erhaltenen Resultate zuschreiben.

Nachstehende neue Thatsachen beweisen indefs, wie ich glaube, dafs diese Erklärung von Braconnot nicht für alle Fälle angenommen werden kann, und dafs andere als die au-

24 Kuhlmann, üb. das Wasser bei einigen chem. Reactionen.

geführten Motive sich oft der Wirkung der Säuren auf die Basen oder deren kohlensauren Salze entgegenstellen.

Eine der auffallendsten chemischen Reactionen ist die, welche bei Berührung von Schwefelsäure mit Baryt eintritt. Man weiß, daß die Verbindung bisweilen unter solcher Wärmeentwicklung vor sich geht, daß die Masse des Baryts glühend wird, und daß ein Theil der Schwefelsäure als Dampf entweicht. Ich beobachtete, bei Gelegenheit dieser Verbindung, Sonderbarkeiten, die mir einiges wissenschaftliche Interesse darzubieten scheinen.

A. Bringt man in der Kälte ein Stück Baryt mit rauchender Schwefelsäure zusammen, so tritt bald eine sehr lebhafte Reaction ein. Diese Wirkung ist energischer noch, wenn man wasserfreie, bei ohngefähr 25° flüssig gemachte Schwefelsäure anwendet.

B. Ein frisch geglühtes Stück Baryt, in Berührung gebracht mit Schwefelsäurehydrat, das nur ein Atom Wasser enthält (von 1,848 spec. Gew.) erleidet keine Veränderung; es tritt kein Zeichen von Verbindung ein. Setzt man das Gemenge der feuchten Luft aus, so findet nach einiger Zeit sogleich Einwirkung statt; sie kann sogleich hervorgerufen werden, wenn man den mit Schwefelsäure befeuchteten Baryt an einem einzigen Punkt mit einem heißen Eisen oder einem vorher in Wasser getauchten Glasstabe berührt.

C. Bringt man ein Stück Baryt in der Kälte mit Schwefelsäurehydrat von 1,848 spec. Gew., dem man vorher eine sehr geringe Menge Wasser zugesetzt hat, in Berührung, so tritt sogleich Glühen ein. Die Wirkung ist eben so rasch, wenn man schwächere Säure anwendet; das Glühen tritt aber nicht ein.

D. Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew., die auf frisch geglühten Baryt in der Kälte keine Wirkung hat, wirkt mit Hef-

tigkeit auf Baryt, der etwas Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hat.

E. Schwefelsäurehydrat, das hinlänglich verdünnt ist, um unmittelbar auf Baryt zu wirken, übt in der Kälte keine Wirkung mehr aus, wenn es mit absolutem Alkohol, Aether oder Holzgeist gemischt ist.

Aus diesen abweichenden Resultaten muß man schließen, daß in dem, ein At. Wasser enthaltenden, Schwefelsäurehydrat, das Wasser nur schwierig aus seiner Verbindung entfernt werden kann; es neutralisirt in gewisser Art die Eigenschaften der Säure, denn selbst bei Gegenwart einer so mächtigen Base wie Baryt, wirkt die Säure nur unter Beihülfe einer höheren Temperatur.

Wenn man bei chemischen Reactionen von dieser Säure Gebrauch macht, so wird es von Wichtigkeit das spec. Gew. genau anzugeben, denn aus obigen Versuchen kann man ersehen, daß sie sich mit Energie mit Baryt verbindet, wenn man sie mit dieser Base bei gewöhnlicher Temperatur im wasserfreien Zustande, rauchend oder endlich von geringerer Dichtigkeit als 1,848 in Berührung bringt; daß sie aber zu wirken aufhört, wenn sie genau die Dichtigkeit von 1,848 hat.

Wenn die wasserleere oder die rauchende Säure sich nicht mit einer großen Heftigkeit mit dem Baryt verhanden, so könnte man, (um die Nothwendigkeit, die Säure von 1,848 spec. Gew. zu verdünnen zu rechtfertigen), annehmen, daß die Bildung des schwefelsauren Baryts nur Statt finden kann bei der vorgängigen Bildung von Barythydrat auf Kosten eines Theils, in seiner Verbindung mit Schwefelsäure schwach zurückgehaltenen, Wassers; aber beim Vorliegen der bezeichneten Thatfachen ist diese Ansicht nicht zulässig. Bei Anwendung von Säure von 1,848 spec. Gew. wird die Reaction durch Wärme so gut wie durch Zusatz von etwas Wasser hervorgerufen, und in letzterem Fall bedingt die Gegenwart des Was-

sers ohne Zweifel nur die Entwicklung der nothwendigen Wärme. Diese Entwicklung kann von verschiedenen Ursachen herrühren: in dem Versuch C. kann sie der Verbindung eines Anthells Wasser der schwachen Säure mit dem Baryt, oder der Bildung des Barythydrats, zugeschrieben werden und in dem Versuch D. ist es das fertig gebildete Barythydrat, welches, der Verbindung günstiger, sogleich bei seiner Berührung mit Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. schwefelsauren Baryt bildet.

Die von Braconnot gegebenen Erklärungen von der Nichteinwirkung der Säuren auf die Metalle, die Basen oder kohlensauen Salze unter gewissen Umständen, lassen sich auf die Resultate der beschriebenen Versuche nicht anwenden; sie sind gleichfalls ungenügend zur Erklärung der von Proust beobachteten Erscheinung, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn, wobei die Bildung einer unlöslichen Verbindung stattfindet, selbst wenn die Säure in dem zur energischen Wirkung günstigsten Zustande ist. Ich glaube, daß bei allen von Proust, Pelouze und Braconnot bezeichneten Reactionen die große Stabilität der Verbindungen der Säuren mit Wasser, wenn diese Verbindungen nach ihrem Atomverhältniß Statt haben, einen großen Einfluß ausübt und daß die Beimischung von Alkohol oder Aether zu den Säuren zum Resultat hat, nicht allein eine Flüssigkeit zu geben, worin das bei Reaction dieser Säuren auf die Basen oder kohlensauen Salze entstehen könnende Produkt unauflöslich ist, sondern auch die Verhinderung von jeder Einwirkung, indem sie den Säuren die Anthelle Wasser entziehen, welche nicht chemisch gebunden sind. Der Versuch E dient zur Stütze dieser Ansicht.

Beim Zusammenbringen von Salpetersäure mit Metallen erleichtert ohne Zweifel die Gegenwart von einer geringen Menge nicht verbundenen Wassers auch die Reaction. Das

Ammoniak, dessen Bildung ich, wie bei dem Zinn, beim Eisen, Zink und Kadmium bestätigt habe, läßt dieß vermuthen, aber dieser Einfluß ist nicht leicht anzunehmen bei dem Blei, Kupfer und Silber.

Im Laufe dieser Versuche fand ich, daß die Wirkung der Salpetersäure auf die Metalle immer von der Bildung einer mehr oder weniger beträchtlichen Menge Ammoniak begleitet ist, je nach den Eigenschaften der Metalle das Wasser mehr oder minder leicht zu zersetzen. Die Metalle, welche das Wasser nicht zersetzen, liefern keine Spur Ammoniak.

Bei Kalium und Natrium erhielt ich indeß kein salpetersaures Ammoniak, was ich der hohen Temperatur zuschreibe, welche entsteht, und wobei das salpetersaure Ammoniak nicht bestehen kann. Die Versuche mit den Alkalimetallen sind nicht ohne Gefahr, wegen der heftigen Explosionen, die im Moment der Berührung dieser Metalle mit Salpetersäure eintreten.

Bereitung von ätzendem Baryt;

von Dr. Fr. Mohr.

Durch die Methode den salpetersauren Baryt ohne freie Salpetersäure zu bereiten *) stellt sich auch die Darstellung des ätzenden Baryts aus diesem Salze viel kürzer und vortheilhafter heraus, als jene nach Vogel mit Kupferoxyd. Das bei letzterer Methode gebildete Schwefelkupfer läßt sich nämlich nicht mehr zu demselben Zwecke gebrauchen, oder zubereiten, indem es beim Glühen in schwefelsaures Salz

*) Annal. d. Pharm. Bd. 25. S. 290.