316 Bescherer, Veränd. d. Reactionen gew. Körper.

einigen Minuten gänzlich entfärben. Die blaue Auflösung war schwach strohgelb geworden und konnte durch Aufkochen, wodurch der Aldehyd verflüchtigt wurde, nicht wieder zu der ursprünglichen blauen Farbe zurückgeführt werden.

Eben so wenig kam die blaue Farbe wieder zum Vorschein, wenn ich die gelbliche Flüssigkeit unter Zusatz von Kali oder rothem Quecksilberoxyd aufkochte. Beim Abdampfen blieb eine braune humusartige Materie zurück.

Diese Entfärbung des Indigo's findet indessen nur dann statt, wenn er in Schwefelsäure aufgelöst und mit vielem Wasser verdünnt ist. Der mit Wasser fein abgeriebene Indigo lässt sich durch Aldehyd nicht entfärben.

Auch konnte ich in der wässerigen Lackmustinctur so wie in den geistigen Auflösungen der Cochenille und der Curcuma durch Aldehyd keine Farbenveränderung hervorbringen.

Es ergibt sich folglich hieraus, dass die Entfärbung einer schwefelsauren Indigoauflösung durch heissen Aether wohl bewirkt werden kann, dass aber mit einer geringen Menge Aldehyd diese Entfärbung viel schneller bewirkt werden könne, und zwar ohne dass es nöthig wäre, dabei die Temperatur zu erhöhen.

LXVIII.

Ueber Veränderungen, welche die Reactionen gewisser Körper in Verbindung mit andern erleiden.

Von

DR. BESCHERER.

Häufig ereignet es sich, dass die in den Handbüchern der Chemie als die vorzüglichsten Reagentien angepriesenen Substanzen uns entweder im Stiche lassen, oder ganz andere Erscheinungen hervorbringen als die erwarteten, ohne dass man im Stande ist, die Ursachen anzugeben, wodurch jener Mangel der Reaction oder diese Veränderung herbeigeführt wurde. Viele solche Abnormitäten sind durch die neueren Arbeiten der Chemiker erkannt worden, indessen bleibt in Bezug auf ihre Erklärung noch sehr viel zu untersuchen übrig. Macht nachfol-

gende Mittheilung auch nur geringe Ansprüche in dieser Hinsicht, so schien sie doch als ein Beitrag zur Kenntniss solcher abweichenden Erscheinungen wichtig genug, sie der Oeffentlichkeit zu übergeben, um erfahrene Chemiker zu veranlassen, die Ursachen der beobachteten Erscheinungen aufzusuchen.

Bei der Bereitung einer chemisch reinen Salpetersäure, die einer meiner Schüler unter meiner Aufsicht aus der käuflichen Salpetersäure durch Destillation über eine Legirung von Silber, Kupfer, Zink und Eisen, welche Zusammensetzung als verarbeitetes Silber vorkam, darstellte, welchen Weg ich als den kürzesten und billigsten hier mit anführe *), indem ich stets darnach bei vorsichtiger Destillation eine vollkommen reine Säure erhalten habe, wurden einzelne der in der Lösung befindlichen Metalle durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt.

Vorläufig bemerke ich, dass die spätere quantitative Analyse der in der Retorte zurückgebliebenen Flüssigkeit, nachdem das bereits gebildete Chlorsilber abgeschieden war, ergab, dass die aufgelösten Metalle in dem Verhältnisse von 69,4 Silber, 22,7 Kupfer, 7,3 Zink und 0,6 Eisen sich in derselben befanden. Ich schlug zur Trennung den bekannten Weg ein: füllte das Silber durch Salzsäure, das Kupfer durch Hydrothionsäure als Schwefelkupfer, welches letztere sodann in Salpetersäure aufgelöst und durch ätzendes Natron niedergeschlagen und der Nie-

*) Ich würde eine Auführung über Bereitung einer chemisch reinen Salpetersäure für überflüssig halten, hätte ich nicht ganz kürzlich in dem *Archiv für Pharmacie von Lindes* eine längst bekannte als die allein brauchbare mitgetheilt gefunden. Nach dieser Angabe soll sie nur allein durch Fällung mit salpetersaurem Silber und salpetersaurem Baryt und nachherige Destillation rein darzustellen sein. Mir erscheint die letztere überflüssig, weil bei einer Destillation der Salpetersäure über Silber auch die Schwefelsäure an das Silber gebunden wird, und als schwefelsaures Silber, sofern man die Destillation nicht bis zur Trockne fortsetzt, in der Retorte bleibt.

Nimmt man ein unreines Silber und übergiesst dieses in einer Retorte mit der reinigenden Säure, so wird man die sich bildende salpetrige Säure in dem vorgeschlagenen Gefäss, welches durch eine Welter'sche Röhre mit der Retorte wie gewöhnlich verbunden wird, zu Salpetersäure umändern und benutzen können, das rückständige Chlorsilber nach geschehener Destillation scheiden und reduciren, so wie das noch aufgelöste salpetersaure und schwefelsaure Silber auf dem bekannten Wege durch metallisches Kupfer füllen.

derschlag geglüht wurde. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschusse versetzt, um das Eisen vom Zink zu trennen. Der erhaltene Niederschlag ward auf's Neue in Salpetersäure gelöst, durch ätzendes Ammoniak gefällt und der Niederschlag geglüht. Die nach der Fällung des Eisens durch kohlensaures Ammoniak zurückgebliebene Flüssigkeit ward zur Trockne abgedampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, das Zink durch kohlensaures Kali gefällt und der Niederschlag geglüht.

Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit, welche eine Farbe zwischen Smaragd- und Spangrün zeigte, wurde mit so vielem destillirten Wasser versetzt, dass die Flüssigkeit nur einen schwachen Schein in's Grüne zeigte. Die verdünnte Lösung zeigte folgende Erscheinungen:

Ätzendes Ammoniak, im Ueberschusse zugesetzt, bewirkte eine Fällung des Eisens in bräunlich-grünen Flocken. Das Kupfer ward in der darüber stehenden Flüssigkeit durch eine Farbe, die zwischen Lasur- und Lavendelblau stand, angezeigt.

Blausaures Eisenkali zeigte das Eisen durch seine bekannte berlinerblaue Farbe an. Das Silber ward durch einen weissen Niederschlag angedeutet, ohne dass der geringste Schein von Roth das niedergeschlagene Kupfer zu erkennen gegeben hätte. Der weisse Niederschlag nahm bei längerem Stehen an der Luft eine schwärzlich-grüne Farbe an und gab mit Borax vor dem Löthrohre metallisches Silber, im Reductionsfeuer eine Perle, die erst farblos, später dunkelroth erschien, folglich erst jetzt das *dabei befindliche Kupfer* zu erkennen gab.

Schwefelblausaures Kali zeigte das Eisen durch eine Farbe, die zwischen Scharlach- und Morgenroth mitten inne stand, das Silber durch den bekannten weissen käsigen Niederschlag an. Dieser gab nach sorgfältigem Auswaschen vor dem Löthrohre mit Borax metallisches Silber, und im Reductionsfeuer eine Perle, die blaugrün erschien.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkte einen Niederschlag, der Silber und Kupfer vor dem Löthrohre zu erkennen gab.

Galläpfellinctur bewirkte einen weissen Niederschlag, der erst nach einigen Tagen bläulich-schwarz erschien und vor dem Löthrohre sich nur als eisenhaltig herausstellte.

Kleesaures Kali liess die Auflösung anfangs klar, später bildete sich ein Niederschlag, der aschgrau erschien. Dieser Niederschlag gab vor dem Löthrohre mit Borax eine farblose Perle, die während des Flusses nur roth gefärbt erschien, folglich nur *eisenhaltig* sein konnte.

Phosphor, in die Auflösung gebracht, schied ein dunkel aschgraues Pulver ab, welches sich in mehreren eiszapfenartigen Fäden an den aufgehängten Phosphor anhing. Dieses Pulver gab vor dem Löthrohre mit Borax metallisches Silber und eine Perle, welche erst klar, beim Erkalten opalfarben erschien, folglich Silberoxyd enthielt.

Es ergaben sich also folgende Eigenthümlichkeiten:

a) In dem Niederschlage, den Silber und Kupfer mit blausaurem Eisenkali gegeben hatten, konnte das Kupfer durch die Farbe nicht wahrgenommen werden, nur durch Löthrohrversuche liess es sich erkennen.

b) Eine Auflösung, die Silber und Eisen enthielt und mit schwefelblausaurem Kali versetzt wurde, schied das Silber mit einem Gehalt von Eisen aus, der durch's Waschen nicht davon zu entfernen war.

c) Galläpfeltinctur kann in einer Auflösung von Eisen und Silber, worin die letztere noch lange nicht die 1000fache Verdünnung erreicht hat, gegen dieses unwirksam bleiben.

d) *Kleesaures Kali* zeigte sich, bei seiner sonst gerühmten Reaction gegen Silber, hier ganz unwirksam.

e) Endlich war der Phosphor nur gegen Silber, nicht gegen Kupfer wirksam.

LXIX.

Ueber die Corrosion des Zinns in gipshaltigem Wasser im Contact mit Kupfer.

Vom

Prof. HÜNEFELD,
in Greifswald.

Auffallend war es mir, dass einige grössere zinnerne Gefässe des hiesigen chemischen Instituts nach mehrmaligem Gebrauch ihre Glätte einbüssten und sehr viele kleine Vertiefungen erhielten, die ihre vollkommene Reinigung sehr erschwer-