

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Vermischte Notizen,*

vom

Hofrath J. N E P. F U C H S,

Professor der Mineralogie und Akademiker zu München.

(Aus einem Schreiben an Schweigger-Seidel, vom 20. Aug. d. J.)

1) *Bieruntersuchung.*

Diese, auf höhere Veranlassung unternommene Untersuchung hat mir sehr viel zu thun gemacht. Ich habe dabei einen neuen Weg betreten, welcher viel schneller zum Ziele führt, als das gewöhnliche analytische Verfahren, und auf welchem man, wenn ich nicht sehr irre, zu eben so zuverlässigen, wo nicht zuverlässigern Resultaten gelangen kann. Ich bediene mich dazu des Kochsalzes; je mehr sich davon in einer bestimmten Quantität Biers auflöst, desto grösser ist überhaupt sein Wassergehalt. Durch zwei sehr einfache Operationen lässt sich damit auch das Extract, der Alkohol und die Kohlensäure bestimmen. Zu jeder dieser Operationen braucht man nicht mehr als 1000 Gran Bier, und zu beiden höchstens 2 Stunden Zeit.

Am leichtesten findet man den Extractgehalt, der bekanntlich durch Abdampfen nur sehr schwer mit Genauigkeit zu bestimmen ist. Zu diesem Zweck werden 1000 Gran Bier so lange in einem Glaskolben gekocht, bis aller Weingeist ausgetrieben ist, dann wieder gewogen und reines Kochsalz bis zur Sättigung darin aufgelöst. Wird das Wasser, was das Kochsalz zur Auflösung bedarf, vom ganzen Quantum des eingekochten Biers abgezogen, so ergibt sich als Rest das Extract; denn dieses nimmt kein Wasser in Anspruch, d. h. in der extracthaltigen Flüssigkeit löset sich eben so viel Kochsalz auf,

als das vorhandene Wasser auflösen würde, wenn kein Extract darin enthalten wäre.

Dies ist die eine Operation; die andere besteht darin, dass man in frischem Bier so viel Kochsalz auflöst, als sich darin auflösen mag, wobei sich aus der Gewichtsabnahme die Kohlensäure ergiebt, und man aus der aufgelösten Salzmenge und dem derselben entsprechenden Wasser findet, wie viel das Extract und der Weingeist zusammen betragen. Wird nun hiervon das schon bekannte Extract abgezogen, so bleibt als Rest der Weingeist. Dieser Weingeist ist aber nicht wasserfrei, ist nicht Alkohol; denn der Alkohol nimmt dem Kochsalz gegenüber stets Wasser in Anspruch, und zwar nicht immer eine gleiche Menge, sondern verhältnissmässig desto mehr, je mehr vorhanden ist. Es mussten desshalb mehrere Versuche gemacht werden, um die hier Statt findende Gesetzmässigkeit anzumitteln und eine Tabelle herzustellen, aus welcher man den Alkoholgehalt des, der Kochsalzauflösung sich gegenüberstellenden Weingeists sogleich ersehen kann.

Zum Zweck dieser Untersuchung musste auch die Auflöslichkeit des Kochsalzes, worauf Alles beruhet, so genau als möglich bestimmt werden. Nach den Resultaten der hierüber angestellten Versuche ergab sich, dass sie von 0° bis 30° R. der Zahl 36 (d. i. auf 100 Theile Wasser 36 Kochsalz) so nahe kommt, dass man, ohne einen bedeutenden Fehler zu begehen, diese Zahl beibehalten kann, und nicht, wie ich früher glaubte, 37 annehmen darf. Die Versuche mit dem Bier sollen bei ziemlich gleicher Temperatur gemacht werden und zwar zwischen 27° und 30° R. Das aufgelöste Salz wird nach dem unaufgelösten Antheile bestimmt, indem man nämlich etwas mehr anwendet, als man glaubt, dass sich auflösen werde. Der Rückstand kann aber nicht gewogen, sondern muss gemessen werden; wozu ich mich einer kleinen graduirten Glasröhre bediene. Das Nähere über den ganzen Gang dieser Untersuchung und die dabei zu beobachtenden Cantelen gedenke ich in der Folge bekannt zu machen.

Von diesem Verfahren wird man ohne Zweifel auch bei der Untersuchung des Weines Gebrauch machen können, so wie auch zur Bestimmung des Wassergehalts verschiedener Flüssigkeiten und Auflösungen, besonders der Infuse, Decocte und

ausgepressten Pflanzensäfte. Nach einigen vorläufigen Versuchen zu urtheilen, dient es sogar, das Wasser zu bestimmen, was gewisse Körper im festen Zustande binden; so z. B. giebt in der Luft getrocknetes arabisches Gummi, wenn es in Wasser aufgelöst und Kochsalz zugesetzt wird, an dieses 10 Procent Wasser ab. — Der Zucker und einige vegetabilische Säuren scheinen in ihren Auflösungen dem Kochsalze gegenüber bloß ihr Krystallisationswasser in Anspruch zu nehmen, und einige sogar von diesem einen Theil an das Kochsalz abzutreten.

2) Zinnesquioxyd und Goldpurpur.

Von der Erfahrung ausgehend, dass nur diejenigen Metalloxyde, welche mehr als ein Mischungsgewicht Sauerstoff enthalten, durch den kohlensauren Kalk leicht präcipitirt werden *), versuchte ich das Zinnesquioxyd auf folgende Weise darzustellen: Aufgelöstes Zinnsalz (salzsaures Zinnoxidul) wurde mit einer Auflösung von salzsaurem Eisenoxyd gemischt, bis letzteres seine Farbe verloren und einen schwachen Stich ins grünliche bekommen hätte; zu diesem Gemische, was aus salzsaurem Zinnesquioxyd und salzsäurem Eisenoxydul bestand, wurde kohlensaurer Kalk gebracht, wodurch bei gelinder Erwärmung, wie ich es erwartet hatte, sehr bald jenes Oxyd gefällt wurde. Auf diese Weise kann man sich also das Zinnesquioxyd sehr leicht verschaffen, und wenn man einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk vermeidet, so erhält man es ganz rein. Es war dabei hauptsächlich meine Absicht, dieses Oxyd zur Darstellung des Goldpurpurs leichter zu bereiten, als ich es früher bereiten lehrte; allein zu diesem Zweck ist es nicht einmal nothwendig, dasselbe zuerst zu präcipitiren und dann in Salzsäure wieder aufzulösen, indem dazu ohne weiteres das obige Gewicht von Zinn- und Eisenauflösung angewendet werden kann. Setzt man nämlich dasselbe, nachdem es mit Wasser etwas verdünnt worden, zur gehörig verdünnten Gold-

*) Vergl. des Herrn Verf. verdienstvolle Abhandlung über diesen Gegenstand in dem *N. Jahrb. d. Chemie u. Phys.* 1831. Bd. II. S. 184 — 194, worin S. 190 — 192 die S. 33. des 9ten Heftes von 1835. vorliegenden *Journ. d. pract. Chemie* mitgetheilten Methoden Zeller's zur Darstellung eisenfreier Mangansalze zum Theil schon angegeben sind.

aullösung, so entsteht sogleich der schönste Purpur, indem das Eisenoxydul, was in der Auflösung zurückbleibt, keinen nachtheiligen Einfluss darauf ausübt. Da sich dieses Gemisch in verschlossenen Gefässen Jahre lang unverändert aufbewahren lässt, so kann man es sich in grösserer Menge vorrätzig bereiten, um es, wenn man Goldpurpur darstellen will, sogleich bei der Hand zu haben. Selbst in offenen Gefässen scheint es sich in langer Zeit nicht merklich zu verändern. Somit ist die Darstellung des Goldpurpurs, die ehemals mit manchen Schwierigkeiten verbunden war, so einfach und leicht, dass in diesem Betreff kaum mehr etwas zu wünschen sein möchte. Die chemische Constitution desselben ist aber noch immer problematisch. Wäre das Gold metallisch darin enthalten, so müsste es ihm, sollte man glauben, im frisch präcipitirten Zustande das Quecksilber leicht entziehen können, aber dieses geschieht weder in der Wärme noch im Sonnenlicht. Da er ein ausgezeichnet amorphes Körper ist, so liesse sich diese Anomalie vielleicht durch den Amorphismus erklären?

3) Triphylin.

Dieses Mineral, dessen Fundort ich früher nicht genau wusste, kommt bei *Rabenstein* am bairischen Walde in dem nämlichen Quarzbruche vor, in welchem sich der rosenrothe Quarz, Beryll, Tantalit u. s. w. findet; und seine Begleiter sind Feldspath, Glimmer und Quarz, mit welchen es verwachsen und bisweilen innig gemengt ist. Der vermeintliche Triplit, welcher sich dort findet, ist, wie ich nun vollkommen überzeugt bin, nichts Anderes als verwitterter Triphylin; denn ich habe mehrere Stücke gesehen, an welchen sich ein deutlicher Uebergang beider in einander zeigte.

Der verwitterte Triphylin enthält keine Spur mehr von Lithion, und das Eisen befindet sich darin auf dem Maximum der Oxydation. Die Analyse gab von 100 Theilen

| | |
|---------------------|--------|
| Phosphorsäure . . . | 35,70 |
| Eisenoxyd . . . | 48,17 |
| Manganoxyd . . . | 8,94 |
| Kieselerde . . . | 1,40 |
| Wasser | 5,30 |
| | <hr/> |
| | 99,51. |

Die *Scheidung des Lithions* aus dem frischen Triphylin

kann sehr leicht auf folgende Weise geschehen: Nachdem er in Salzsäure aufgelöst worden, wird mittelst Salpetersäure das Eisen auf das Maximum der Oxydation gebracht und dann durch Ammoniak präcipitirt, womit zugleich alle Phosphorsäure niederfällt, so dass in der Auflösung nichts zurückbleibt als das Lithion nebst etwas Manganoxydul. Letzteres kann durch hydrothionsaures Ammoniak abgeschieden werden. Durch Abdampfen der Flüssigkeit, gelindes Glühen des Rückstandes und Wiederauflösen desselben erhält man reines salzsaures Lithion.

Will man schwefelsaures Lithion darstellen, so behandle man zuerst den Triphylin mit soviel Salpetersäure, als nöthig ist, das Eisen auf das Maximum zu oxydiren, setze dann auf 7 Theile 1 Theil concentrirte Schwefelsäure, die vorher mit Wasser gehörig verdünnt worden, hinzu, dampfe ab, trockne die Masse sehr scharf aus, zerreihe sie und behandle sie mit Wasser. In der hierbei erhaltenen Auflösung hat man, wenn gehörig verfahren worden, nichts als schwefelsaures Lithion, nebst etwas schwefelsaurem Manganoxydul. Die weitere Behandlung ist wie die vorhergehende bei dem salzsauren Lithion.

4) Gewinnung des Lithions aus dem Lepidolith.

a) *Mittelst Kalk.* 1 Theil Lepidolith wird mit $1\frac{1}{2}$ — 2 Theilen gelöschtem Kalk gut gemengt und $1\frac{1}{2}$ — 2 Stunden in mässigem Feuer geglüht und hierauf wie die Proben von hydraulischem Kalk der nassen Cementation unterworfen. Nach 2 — 3 Monaten (wenn die Masse in einem warmen Orte steht in weit kürzerer Zeit) findet sich fast alles Lithion nebst dem Kali dieses Minerals ausgeschieden, und ist theils in Wasser aufgelöst, theils in die steinharte Masse eingeschlossen. Diese wird pulverisirt und mit Wasser ausgekocht. Durch die vereinigten Flüssigkeiten lässt man eine Zeit lang einen Strom von Kohlensäuregas gehen, um die Alkalien, die schon während der Operation viel Kohlensäure aufgenommen haben, völlig zu kohlensauren Salzen zu machen. Durch Abdampfen der Flüssigkeit zu Trockniss, Behandeln des Salzgemenges mit Wasser und etwas Weingeist, wodurch das kohlensaure Kali aufgelöst wird, bekommt man das kohlensaure Lithion im Rückstande. Hat man Grund zu vermuthen, dass noch ein bedeutendes Quantum von Lithion im Lepidolith zurück sei, so kann man es

durch nochmaliges Glühen der ausgelaugten Masse und Cementiren desselben gewinnen, wobei man keinen Kalk mehr zuzusetzen braucht, oder nur wenig.

b) *Mittelst Eisenvitriol.* 7 Theile Lepidolith werden mit 2 Theilen calcinirtem Eisenvitriol gemengt, in einen Tiegel stark eingedrückt und eine Zeit lang gelinde geglühet, so dass die Masse, welche sehr leicht schmelzbar ist, nicht in Fluss kommt, sondern nur etwas zusammensintert. Wird diese Masse, nachdem sie zerrieben worden, mit Wasser ausgekocht, so erhält man in der Auflösung schwefelsaures Lithion und Kali — gewöhnlich verunreinigt mit etwas schwefelsaurem Mangan- und Eisenoxydul und Thonerde, welche durch hydrothionsaures Ammoniak oder etwas kohlsaures Kali weggeschafft werden können. Hierauf wird die Flüssigkeit abgedampft, die Salzmasse gelinde geglühet, dann zerrieben und endlich daraus das schwefelsaure Lithion mit einer mässigen Quantität Wasser, dem etwas Weingeist zuzusetzen ist, ausgezogen. Befindet sich dabei noch schwefelsaures Kali, so kann es durch Krystallisation abgetrennt werden. Ob es zum Zweck der Scheidung dieser beiden Salze besser sei, wenn man mittelst kohlsauren Kalis das schwefelsaure Lithion in kohlsaures verwandelt und aus der zur Trockne abgedampften Salzmasse das Duplicatsalz nebst dem überschüssig zugesetzten kohlsauren Kali durch Wasser auszieht, muss ich erst noch untersuchen. Jedenfalls kann man sich auf diese Art, wenn auch mit einigem Verlust, kohlsaures Lithion verschaffen, womit sich andere Lithionsalze leicht darstellen lassen.

Die hier angegebenen Verfahrensarten machen nicht auf analytische Genauigkeit Anspruch, sondern sollen nur dazu dienen, sich Lithionsalze auf eine leichte Weise in grösserer Menge zu verschaffen.

5) *Mutterlauge der Saline bei Kissingen.*

Ich weiss nicht, ob schon bekannt ist, dass diese Salzlauge Lithion und Brom enthält, welche Bestandtheile ich unlängst darin gefunden habe. Jedenfalls will ich Ihnen die Resultate der Analyse derselben mittheilen, welche ein überaus hoffnungsvoller junger Chemiker — Friedrich Fikentscher — Sohn des rühmlichst bekannten und verdienstvollen praktischen Che-

322 Mittheilungen vermischten Inhalts.

mikers in Redwitz — unter meiner Leitung gemacht hat. 1000 Theile derselben gaben:

| | |
|------------------------|----------|
| Wasser | 637,18 |
| Chlormagnesium | 250,64 |
| Chlornatrium | 54,69 |
| Chlorkalium | 19,52 |
| Chlorlithium | 4,53 |
| Brommagnesium | 1,34 |
| Bittersalz | 32,10 |
| | <hr/> |
| | 1000,00. |

8) *Analyse der schwarzen Kreide (Zeichenschiefer) von Ludwigstadt in Bayreuthischen.*

Dieses Mineral verlor in einem verschlossnen Tiegel ausgeglüht 6,3 Procent Wasser. 100 Theile des wasserfreien Minerals unter der Muffel so lange geglüht, bis die schwarze Farbe ganz verschwunden war, verloren 18,7 Theile, welche als Kohle oder Graphit zu betrachten waren. 100 Theile des hierbei erhaltenen Rückstandes gaben:

| | |
|-----------------------------|--------|
| Kieselerde | 75,60 |
| Thonerde | 16,96 |
| Kali (natronhaltig) | 5,15 |
| Bittererde | 0,75 |
| Eisenoxyd | 1,14 |
| | <hr/> |
| | 99,60. |

In 100 Theilen des ganzen Minerals sind demnach enthalten:

| | |
|-----------------------------|--------|
| Kieselerde | 57,59 |
| Thonerde | 12,92 |
| Kali (natronhaltig) | 4,02 |
| Bittererde | 0,57 |
| Eisenoxyd | 0,87 |
| Kohle | 17,52 |
| Wasser | 6,30 |
| | <hr/> |
| | 99,79. |

Auffallend war mir das Verhalten der Thonerde dieses Minerals zur Schwefelsäure; als sie nämlich damit übergossen wurde, um sie aufzulösen, bekam sie sogleich eine schöne gelbe Farbe, und die Auflösung mit Weinsäure versetzt wurde bläulich. Ich möchte daraus auf die Gegenwart von etwas Vanadium schliessen.

Das Eisenoxyd zeigte vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz deutlich die Reaction von Titan; ich glaube jedoch nicht, dass

dieses Metalloxyd vorhanden war, sondern schreibe diese Reaction dem Chlorsilber zu, welches sich oft in kleiner Menge bildet, wenn Thonerde und Eisenoxyd aus der salzsauren Auflösung mit Ammoniak präcipitirt und mit Kali im Silbertiegel behandelt werden, wobei es mit dem Eisenoxyd gemengt zurückbleibt. Das Verhalten des Chlorsilbers vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz ist auch ohne die Gegenwart eines andern Körpers dem des Titanoxyds sehr ähnlich, und ich vermuthe daher, dass man, dadurch irre geführt, in manchen Körpern Titan gefunden zu haben glaubte, welche wahrscheinlich nichts davon enthalten.

Das Vorkommen des Kali in diesem Thon — denn die schwarze Kreide ist nichts Anderes als ein mit Kohle gemengter und etwas verhärteter Thon — überraschte mich nicht, da ich dieses Alkali schon früher bei Gelegenheit meiner Versuche über den hydraulischen Kalk fast in allen Thonsorten, insbesondere im Thon des Mergels gefunden hatte. Dass diese Entdeckung von Andern bestätigt wird, oder nachentdeckt wurde, freuet mich, aber schön finde ich 'es nicht, dass man mir hinsichtlich der Priorität, so zu sagen, den Weg ablaufen will.

7) Graphit.

Es scheint mir noch nicht erwiesen zu sein, dass der Graphit ein krystallinisch gebildeter Körper sei, sondern es ist mir sehr wahrscheinlich, dass er zu den amorphen Körpern gehöre, und dem Amorphismus die Eigenschaften verdanke, welche ihn vom Demant unterscheiden. Dieses glaube ich vorzüglich darum, weil er die grösste Aehnlichkeit mit der vegetabilischen Kohle hat, die gewiss amorph ist, und weil die reinsten Varietäten desselben, wie die von Wunsiedel, welche ich jüngst genau untersuchte, keine Spur von Krystallisation wahrnehmen lassen.

Von hieraus mache ich einen Sprung zu den sogenannten Metalloiden: Kalium, Natrium u. s. w. und wage die Vermuthung auszusprechen, dass sie, wie der Graphit, amorphe Körper seien und das metallische Ansehen und geringe specifische Gewicht u. s. w. ebenfalls dem Amorphismus zu verdanken haben. In krystallisirten Zustände müssten sie folglich dieses Ansehens beraubt sein, und dieses ist mir auch nicht unwahrscheinlich, ungeachtet man beim Kalium schon öfters krystallinisches Gefüge,

und Fleisch sogar deutliche Würfel mit metallischem Ansehen, beobachtet hat. Dieses Ansehen konnte aber von beigemengter amorpher Masse herrühren, was um so wahrscheinlicher ist, da die Metalloide überhaupt zum Krystallisiren wenig geneigt zu sein scheinen. Diese Ansicht habe ich weiter entwickelt in einem Aufsätze, der nächstens in den hiesigen gelehrten Anzeigen erscheinen wird.

2) Ueber eine aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehende Säure.

(Institut 3ème année No. 115. S. 235.)

In einer der letzten Sitzungen der Akademie stattete Herr Pelouze einen Bericht ab über einige Verbindungen einer neuen Säure, die aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff gebildet wird. Das Folgende ist ein kurzer Auszug aus diesem Berichte.

Wenn man Stickstoffoxyd in einer Eprouvette einige Minuten lang einer Temperatur von -15° bis -20° aussetzt, und darauf eine wässrige Auflösung von schwefligsaurem Ammoniak hinzutreten lässt, die auch bis zu dem Punkte abgekühlt ist, wo sie fest zu werden anfängt, — so vermindert sich das Volumen dieses Gases allmählig, ja, das Stickstoffoxyd wird, wenn man die Eprouvette von Zeit zu Zeit von der erkältenden Mischung wegnimmt, und die gefrorene Masse in ihr so lange schüttelt, bis sie flüssig ist, bei mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens vollkommen von dem schwefligsauren Salze absorbirt, und es entsteht aus diesen beiden Körpern ein neues Salz. Bringt man das schwefligsaure Salz und das Stickstoffoxyd statt bei -15° , bei 0° oder gewöhnlicher Temperatur zusammen, so ist das Verhalten dieser Körper ein ganz anderes. Es wird nämlich dann das Stickstoffoxyd vollkommen zersetzt, aber statt seiner bildet sich ein halb so grosses Volumen Stickstoffoxydul, und statt eines neuen Salzes erhält man neutrales schwefelsaures Ammoniak.

Ist das Stickstoffoxyd vollkommen durch das schwefligsaure Salz absorbirt worden, und man überlässt diese Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so wird das neue Salz allmählig zersetzt; Stickstoffoxydul entbindet sich, und die Flüss-