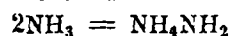


zeigen, dass diese Schwierigkeit wegfällt, wenn man das Ammoniak selbst für ein Amid erklärt, und demnach



setzt, was Ammoniumamid wäre. Man hätte dann  $\text{NH}_4\text{O}$  = Ammoniumoxyd, in das sich das Ammoniumamid bei Gegenwart von Wasser durch Sauerstoffsäuren zersetzt, und Ammoniumamid, das für sich besteht, und als welches es in manchen Ammoniaksalzen neben einer anderen Amidverbindung enthalten ist.

Folgende Exempel möchten die Anwendung dieser Theorie erläutern.

<i>Alte Formel.</i>		<i>Neue Formel.</i>
$\text{CoO}, \text{SO}_3, 3\text{NH}_3$	=	$\text{CoNH}_2, \text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3\text{HO}.$
$\text{CoO}, \text{NO}_3, 3\text{NH}_3, 2\text{HO}$	=	$\text{CoNH}_2, \text{NH}_4\text{NH}_2, \text{NO}_3, \text{HO}.$
$\text{CoJ}, 3\text{NH}_3$	=	$\text{CoNH}_2, \text{NH}_4\text{NH}_2\text{HJ}.$
$\text{CoCl}, 3\text{NH}_3$	=	$\text{CoNH}_2, \text{NH}_4\text{NH}_2\text{HCl}.$

Diese Verbindungen sind alle leicht in Wasser zersetzbar, weil es das Kobaltamid selbst ist. Es entsteht dann aus dem Kobaltamid Kobaltoxydul und Chlorammonium,  $\text{CoNH}_2\text{HCl} + \text{HO} = \text{CoO}, \text{NH}_2 + \text{H} + \text{HCl} = \text{CoO}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , und das Ammoniumamid  $\text{NH}_4\text{NH}_2 = 2\text{NH}_3$  wird frei, daher die Verbindungen auf nassem Wege nicht hergestellt werden und in Wasser nicht existiren können.

## XX.

### Ueber die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in verdünnten Säuren.

Von

Emil Siegle.

Schon im Jahre 1847\*) hatte Prof. Piria die Beobachtung gemacht, dass sich das mit Salz- oder Salpetersäure

\*) *Il Cimento*, anno V. 1847, pag. 257.

angesäuerte Waschwasser, welches man bei analytischen Bestimmungen zum Auswaschen des schwefelsauren Baryts anzuwenden pflegt, in Folge einer eintretenden Präcipitation zu trüben beginnt, sobald man es mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder einer Chlorbaryumlösung versetzt, und daraus geschlossen, dass der schwefelsaure Baryt, ganz der bisherigen Annahme entgegen, in verdünnten Säuren etwas löslich sei. Dieser Beobachtung haben seither die Chemiker, wie man aus der letzten Ausgabe des trefflichen Werkes über quantitative chemische Analyse von R. Fresenius ersieht, keine Rechnung getragen und deshalb übergab mir Prof. Piria diesen Gegenstand zu näherer Untersuchung.

Vorerst glaubte ich übrigens etliche qualitative Versuche anstellen zu müssen und bereitete mir zu diesem Behufe durch Fällung einer Lösung von krystallisirtem Chlorbaryum mit reiner Schwefelsäure eine gewisse Menge schwefelsauren Baryt, den ich dann so lange mit heissem Wasser auswusch, bis das filtrirte Waschwasser aufhörte auf Chlorüre zu reagiren, und sofort in drei gleiche Theile theilte; von diesen wusch ich den einen mit reiner, durch destillirtes Wasser auf 103° Densimeter verdünnter Salzsäure, den andern mit Salpetersäure auf 102° Dens., verdünnt, den dritten mit reiner Essigsäure von 102° Dens. Concentration. Die Flüssigkeiten wurden sowohl warm, als auch kalt angewendet. Nachdem die Waschwässer filtrirt hatten, versetzte ich sie mit einer Chlorbaryum- und einer schwefelsauren Natronlösung. Beide Reactive erzeugten eine sichtbare Trübung der Flüssigkeit, Beweis genug, dass diese drei Säuren von der bei quantitativen Bestimmungen gewöhnlich angewandten Concentration die Eigenschaft besitzen, etwas schwefelsauren Baryt zu lösen.

Bevor ich jedoch dazu schreiten konnte, die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in obigen Flüssigkeiten auch quantitativ zu bestimmen, glaubte ich noch zuvor etliche Versuche zur Erklärung einer im Laufe der so eben beschriebenen Operationen beobachteten Erscheinung anstellen zu müssen. Es liess sich nämlich vermittelst salpetersauren Silbers in den für den schwefelsauren Baryt

verwendeten Waschwässern, welche Essig- und Salpetersäure enthielten, die Anwesenheit von Chlor entdecken, und es drängte deshalb vor Allem, dem ursprünglichen Herkommen dieses Chlors auf die Spur zu kommen; dasselbe konnte indessen nur entweder von den Filtern herrühren (obgleich dieselben zuvor auf das Genaueste mit heissem Wasser gewaschen worden waren), oder konnte es auch möglicherweise im Niederschlage selbst enthalten sein. Um zu sehen, welcher von beiden Fällen sich bewahrheitete, behandelte ich die bereits mit heissem Wasser vollkommen ausgewaschenen Filter mit verdünnter Salpetersäure und erfuhr dabei, dass das Papier an diese angesäuerten Waschwässer gewisse Mengen Chlor abgab, welche durch einfache Waschungen nicht entfernt werden konnten und sich im organischen Gewebe des Papiers in einem sehr schwer bestimmbar Zustande befinden müssen.

Auf diesen Filtern habe ich nun die obigen Versuche mit neuem schwefelsauren Baryt wiederholt und dabei gefunden, dass auch diesmal die verdünnte Salpeter- und Essigsäure, nachdem sie zum Waschen des schwefelsauren Baryts gedient hatten, Chlor enthielten. Es liefert dieser Versuch den Beweis, dass der schwefelsaure Baryt, welchen man durch Fällen einer Chlorbaryumlösung mit Schwefelsäure erhält, selbst dann noch Chlor enthält, wenn er zuvor auch auf das Pünktlichste mit heissem Wasser gewaschen wurde und dass er dasselbe nur durch saure Waschungen verliert. Es war natürlich von Interesse, auch den Zustand kennen zu lernen, in welchem dieses Chlor den schwefelsauren Baryt begleitete. Bloss zwei Fälle erschienen denkbar, es konnte dasselbe darin als Salzsäure existiren, noch von der Zersetzung des Chlorbaryums mit mit Schwefelsäure herrührend, oder konnte es auch noch eine kleine Menge von der Zersetzung entgangenem Chlorbaryum sein. Ich stellte daher, um hierüber Gewissheit zu erlangen, neuen schwefelsauren Baryt dar, indem ich eine Lösung von reinem Chlorbaryum mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure zersetzte und das Ganze eine Viertelstunde lang sieden liess. Nun wurde der Nieder-

schlag, nachdem er noch zuvor mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und während 10 Minuten geglüht worden war, mit siedendem, durch Salpetersäure angesäuerten Wasser gewaschen. Wie gewöhnlich enthielt auch diesmal das Waschwasser am Ende der Operation Spuren von Chlor, und es scheint mir daraus geschlossen werden zu können, dass sich das Chlor im schwefelsauren Baryt nicht als Salzsäure befindet, indem sie als solche durch die vorhergehende Glühung ausgetrieben worden wäre, sondern dass sie darin als Chlorbaryum auftritt, und es ist wirklich eine merkwürdige Thatsache, dass ein Ueberschuss von Schwefelsäure selbst in der Wärme das Chlorbaryum nicht vollständig zu zersetzen vermag.

Zum Behufe der Quantitätsbestimmung, in welcher das Chlorbaryum von dem, in Gegenwart dieses Chlorürs gebildeten schwefelsauren Baryt zurückgehalten wird, bereitete ich auf angegebene Weise den schwefelsauren Baryt. Nachdem derselbe zuerst mit heissem Wasser und dann mit verdünnter Salpetersäure gewaschen war, wurde das filtrirte Waschwasser mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, woraus sich die folgenden Resultate ergaben:

1) 1,125 Grm. von vorhergehend geglühtem schwefelsauren Baryt gaben 0,003 Chlorsilber.

2) 1,066 Grm. geglühter schwefelsaurer Baryt gaben 0,003 Chlorsilber\*).

Nimmt man an, das erhaltene Chlor befinde sich in Verbindung mit Baryum, so zeigt der erste Versuch, dass

---

\*) Da es sich in diesem Falle um so kleine Quantitäten Chlorsilber handelte, dass dieselben nicht, wie bei derartigen Bestimmungen sonst zu geschehen pflegt, ohne Verlust vom Filter getrennt werden konnten, so calcinirte ich den Niederschlag sammt dem Filter, und fügte, um jede Ungenauigkeit, welche aus der Reduction des Chlorsilbers hätte möglicherweise entstehen können, zu vermeiden, dem Calcinat einige Tropfen Salpetersäure, und sobald diese verdampft waren, einige Salzsäure hinzu. Der Tiegel wurde dann wiederholt geglüht und eine nochmalige Wägung zeigte keine Gewichts-Variation, von welcher Thatsache ich mich durch 4 verschiedene Versuche überzeugte.

100 Theile schwefelsaurer Baryt 0,198 Theile Chlorbaryum, der zweite, dass 100 Theile schwefelsaurer Baryt 0,209 Theile Chlorbaryum zurückbehalten, so dass sich im Durchschnitte annehmen lässt, dass das den schwefelsauren Baryt begleitende Chlorbaryum 0,2 auf 100 beträgt.

Diese Thatsache, auf die bis jetzt noch nie aufmerksam gemacht worden ist, wäre vielleicht im Stande, über den kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure, den der Versuch jedesmal, so oft diese Säure vermittelst Chlorbaryum aus den sie haltenden Flüssigkeiten gefällt wird, der Theorie gegenüber ergiebt, Aufschluss zu geben.

Wird zur Zerlegung des Chlorbaryums anstatt der Schwefelsäure ein schwefelsaures Salz, z. B. schwefelsaures Natron angewendet, so findet man auch in diesem Falle, dass der schwefelsaure Baryt noch kleine Mengen von Chlorbaryum enthält.

Bei der quantitativen Löslichkeitsbestimmung des schwefelsauren Baryts in verdünnten Säuren habe ich den oben dargelegten Beobachtungen Rechnung getragen und mich deshalb nur solchen schwefelsauren Baryts bedient, der zuvor so lange mit verdünnter Salpetersäure gewaschen wurde, bis die letzte Spur von Chlor verschwunden war.

1) Bei Anstellung des Versuchs verdünnte ich reine Salzsäure auf 103° Dens., von welcher ich 168 C. C. anwandte und darin etwa 5 Minuten lang 0,577 Grm. reinen schwefelsauren Baryt sieden liess. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit filtrirt, in einem gewogenen Platintiegel verdampft und aus dessen Gewichtszunahme die Menge des gelösten schwefelsauren Baryts berechnet, welche im vorliegenden Falle 0,0075 Grm. betrug.

2) Zu diesem Versuche nahm ich 230 C. C. reine Salzsäure von 102° Dens. und liess in ihnen 0,679 Grm. reinen schwefelsauren Baryt etwa eine Viertelstunde lang sieden. Die erhaltene Flüssigkeit wurde noch warm filtrirt und dann auf angegebene Weise die Quantität des gelösten schwefelsauren Baryts bestimmt. Es ergaben sich als solche 0,048 Grm.

3) Mit 150 C. C. reiner Salpetersäure von 102° Dens. wurden 0,400 Grm. schwefelsaurer Baryt eine Viertelstunde

lang erhitzt. Die Lösung ergab nach dem Verdampfen 0,165 Grm. schwefelsauren Baryt.

4) 0,400 Grm. schwefelsaurer Baryt wurden eine Viertelstunde hindurch mit 80 C. C. Essigsäure von 102° Dens. erhitzt. Die Flüssigkeit enthielt 0,002 Grm. schwefelsauren Baryt in Lösung.

Noch bevor ich obige Bestimmungen unternahm, habe ich mich versichert, dass das destillirte Wasser, nachdem es mit den verschiedenen Säuren bis zu dem Grade, wie es später zu den Versuchen angewendet wurde, angesäuert und bis zur Trockenheit eingedampft war, keine wägbaren Residua lieferte.

Aus den angeführten Resultaten erhellt, dass sich unter den verschiedenen Verhältnissen, bei welchen diese vier Versuche angestellt wurden, respective folgende Quantitäten schwefelsaurer Baryt auf 100 Theile dieses Salzes berechnet gelöst haben:

1. Versuch. 1,299 (Salzsäure von 103° Dens. 168 C. C.)
2. „ 7,022 (Salzsäure von 102° Dens. 230 C. C.  
heiss filtrirte Lösung).
3. „ 4,125 (Salpetersäure v. 102° Dens. 150 C. C.)
4. „ 0,500 (Essigsäure von 102° Dens. 80 C. C.)

Aus obigen Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Dass der mit Schwefelsäure und einer Chlorbaryumlösung gefällte schwefelsaure Baryt auch dann noch kleine Mengen Chlorbaryum enthält, wenn selbst in der Wärme und mit einem Ueberschuss der Säure operirt wurde; dass dieses Chlorbaryum nur durch Säuren entfernt wird und etwa 0,2 auf 100 des gebildeten schwefelsauren Baryts beträgt.

2) Dass sich in Uebereinstimmung mit Prof. Piria's Beobachtungen der schwefelsaure Baryt in den verdünnten Säuren in Mengen löst, die empfindlich genug sind, um bei genauen analytischen Bestimmungen berücksichtigt werden zu müssen.

3) Dass endlich die Essigsäure zu den Waschungen des schwefelsauren Baryts unter den Säuren die meiste Empfehlung verdient. Zwar löst dieselbe selbst im ver-

dünnten Zustande dieses Salz, allein, wie die erwähnten qualitativen und quantitativen Versuche beweisen, geschieht dies von ihr in geringerem Maasse, als von den übrigen Säuren.

---

## XXI.

### Bemerkungen über die Darstellung von Traubenzucker im Zustande chemischer Reinheit.

Von

Emil Siegle.

Als Doctor Bertagnini zu gewissen Versuchen ganz reinen Traubenzucker bedurfte, versuchte ich, ihm dieses Produkt zu verschaffen, indem ich auf gewöhnliche Weise Stärkemehl in Zucker überführte. Aus dem bei dieser Operation erhaltenen süssen Syrup war es mir jedoch nicht möglich, krystallisirten Traubenzucker auszuziehen, obgleich ich ihn verschiedenen alkoholischen Behandlungen unterwarf, und erst nach Verfluss einiger Monate hatte dieser Syrup blumenkohlartige Krystalle abgesetzt, welche sehr dunkel und mit Alkohol nur mühsam von der sie umgebenden klebrigen Materie zu befreien waren. Selbst aus dem von Frankreich kommenden Traubenzucker (welchen man dort im Handel findet, bei uns aber nur schwierig bekommt) gelang es mir nicht, mit gleicher Behandlung ein Produkt von der geforderten Reinheit erhalten zu können.

Zur Erreichung meines Vorhabens habe ich nun versucht, ob es nicht möglich wäre, auf eine einfache Art den im Honige befindlichen krystallisirten Traubenzucker, von dem ihn begleitenden unkrystallisirbaren Zucker zu trennen, und habe meinen Zweck erreicht, ohne zu dem gewöhnlichen Hülfsmittel der alkoholischen Behandlungen, welche im Allgemeinen nicht sehr befriedigende Resultate liefern, greifen zu müssen.

Zu diesem Behufe wählte ich diejenige Qualität des im Handel befindlichen Honigs, der eine möglichst grosse Anzahl von krystallinischen Körnern enthielt und strich