

II. Monatsbericht.

Ueber das Königswasser.

Verschiedene Ansichten sind über die Natur und das wirksame Princip dieser Flüssigkeit im Laufe der Zeit von Bergmann, Berthollet, Humphry und Edmund Davy, in neuester Zeit von Baudrimont und Berzelius geltend gemacht worden.

Baudrimont erhielt bekanntlich durch Abkühlung des Dampfes von Königswasser die Chlorstickstoffsäure, nach ihm von der Zusammensetzung $N^2O^3Cl^4$; Berzelius dagegen betrachtet diese Verbindung, »wenn sie überhaupt existire«, als $2N^2Cl^{10} + 3N^2O^3$. — Die Resultate der Untersuchungen von Gay-Lussac über diesen Gegenstand sind folgende:

Das im Wasserbade erhitzte Gemenge von 4 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Salzsäure giebt Dämpfe aus, die über Chlorcalcium geleitet und dann durch ein künstliches Kältegemisch hinreichend abgekühlt, sich theilweise zu der von Baudrimont Chlorstickstoffsäure genannten Flüssigkeit condensiren; es entweicht dabei Chlor und mit demselben ein Theil der Säure, deren Condensation durch das Chlor verhindert wurde. Dieses entweichende Gas hat ganz die Farbe des Chlorgases, während der nicht durch eine Kältemischung geleitete Dampf des Königswassers eine citronengelbe bis umbrabraune Farbe zeigt. Diese unbestreitbare Entwicklung von Chlorgas aus dem Königswasser und auch aus der condensirten Chlorstickstoffsäure lässt sich aber nach der Annahme von Baudrimont über die Zusammensetzung der Säure nicht erklären, da durch 2 At. Sauerstoff der Salpetersäure nur 2 Doppelatome Salzsäure zerlegt werden, und also auch nur 2 Doppelatome Chlor frei werden, die sofort in die Verbindung der Chlorstickstoffsäure eingehen. Es kann also die flüssige Chlorstickstoffsäure nur einen Theil der beiden Doppelatome Chlor enthalten, oder sie muss weniger als 3 At. Sauerstoff enthalten.

Durch Zutritt von Wasser wird bekanntlich die flüssige Chlorstickstoffsäure vollständig in Salzsäure und salpetrige Säure zerlegt, und durch Bestimmung des Chlors der erstern analysirt. Gay-Lussac erhielt als Resultat von 2 Analysen ungefähr die Formel $N^2O^2Cl^4$ für die Chloruntersalpetersäure (*acide hypochloronitrique*). Es

werden also durch 3 Atome Sauerstoff 3 Doppelatome Salzsäure zerlegt; nur 2 Doppelatome Chlor verbinden sich mit übrigbleibendem Stickoxyd, und es muss demnach das dritte Doppelatom Chlor frei werden.

Wird jedoch das Königswasser durch Zersetzung von Kochsalz mit Salpetersäure dargestellt, so erhält man ein Product, das nicht mehr aus 4 Doppelatom Stickoxyd auf 2 Doppelatom Chlor besteht, sondern zwischen dieser Verbindung und der von der Formel $N^2O^2Cl^2$ steht.

Der aus dem condensirten Königswasser entweichende Dampf, und also auch die flüssige Chlorstickstoffsäure, ergab sich sowohl bei der Bestimmung seiner Dichtigkeit, als auch bei der Analyse durch Schütteln mit Quecksilber und Bestimmung des Quecksilberchlorürs als ein Gemenge, in Uebereinstimmung mit der Analyse der condensirten Flüssigkeit.

Werden Chlor und Stickoxydgas gleichzeitig in eine Flasche und von dieser aus in ein durch Kältemischung sehr gut abgekühltes Gläschen geleitet, so erfolgt im ersten Gefäße die Verbindung beider Gase, und giebt sich durch die lebhaft orangegelbe Farbe kund; im zweiten Gefäße verdichtet sich das Gas zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, die der aus den Dämpfen des Königswassers condensirten in sehr vieler Beziehung ähnlich ist. — Da hier die directe Analyse des Gases nicht angestellt werden konnte, so suchte Gay-Lussac aus der Condensation der beiden Gase bei ihrer Vereinigung die Zusammensetzung der Verbindung zu erforschen, und zwar nach demselben Gesetze, das wir bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff beobachteten. (Wenn nämlich 400 Vol. Wasserstoff mit 300 Vol. Sauerstoff gemengt werden, so beträgt die Volumverminderung bei der Verbindung des Wasserstoffs mit einem betreffenden Theile des Sauerstoffs 50 Vol.; werden dagegen 400 Vol. Sauerstoff und 300 Vol. Wasserstoff gemengt, so wird bei der Verbindung der 400 Vol. Sauerstoff mit 200 Vol. Wasserstoff zu 200 Vol. Wasser eine Volumverminderung von 400 eintreten; daraus folgt nothwendig, dass die beiden Gase sich im umgekehrten Verhältnisse der angegebenen Verdichtung, also 400 Vol. Wasserstoff mit 50 Vol. Sauerstoff verbinden.) Gay-Lussac fand, dass, wenn 300 Vol. Chlor und 400 Vol. Stickoxyd zusammentreten, die Condensation 50, im umgekehrten Falle aber 400 betrug. Es besteht also die Verbindung aus 1 Vol. Chlor und 2 Vol. Stickoxyd; die Formel derselben ist $N^2O^2Cl^2$. Es entspricht dies der salpetrigen Säure, in der 4 At. Sauerstoff durch 4 Doppelatom

Chlor vertreten ist. Gay-Lussac nennt sie chloresalpetrige Säure (*acide chloronitreux*), im Gegensatz zu *acide chloronitrique* (Chlorstickstoffsäure).

Die Analyse der direct verbundenen, aber zuvor bei — 45 bis 20° condensirten Gase, ähnlich (durch Zusatz einer Silberlösung) vorgenommen, wie die des condensirten Dampfs vom Königswasser, gab jedoch Resultate, die mit der obigen Berechnung nicht ganz übereinstimmten. Auf 4 Doppelatome Chlor wurde in verschiedenen Versuchen nur 0,79; 0,84; und 0,82 Doppelatome Stickoxyd gefunden. Die letzten Portionen, nachdem schon $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit verdunstet waren, gaben in 400 Theilen des Dampfes 83,7; 89,4; 89,9 reines Stickoxyd. Es scheint also, dass die chloresalpetrige Säure im Augenblicke ihrer Condensation und bei Ueberschuss des einen oder andern Gases, besonders des Chlors, ihr Mischungsverhältniss ändert; die Menge des Stickoxyds nimmt mit der allmählichen Verdunstung der Flüssigkeit zu.

Gay-Lussac untersuchte nun nochmals den Dampf der chloresalpetrigen Säure auch nach dem verschiedenen Zeitpunkte seiner Entwicklung; die ersten Portionen des mittelst Kochsalzes und Salpetersäure, Condensation und Wiederverdunsten erhaltenen Dampfes der chloresalpetrigen Säure gaben in 400 47,5; 50,6; 52,6; 61,0; die letzten Portionen gaben 80,2; 87,2; 91,3; 93,0 Stickoxyd.

Es ergibt sich hieraus, dass sowohl die aus dem Königswasser, als auch die durch directe Vereinigung von Chlor mit Stickoxyd nach der Condensation erhaltene Flüssigkeit ein je nach den Umständen variables Gemenge von $N^2O^2Cl^1$ und von $N^2O^2Cl^2$ ist, die sich, obschon die erstere Verbindung etwas flüchtiger ist, doch nicht gut trennen lassen. — Wie die entsprechenden Sauerstoffsäuren des Stickstoffs werden diese beiden durch Zutritt von Wasser leicht zerlegt; es entsteht Salzsäure und die Producte der Untersalpetersäure, beide in Wasser gelöst. Herrscht $N^2O^2Cl^2$ vor, so entwickelt sich während einiger Zeit Stickoxyd. Im gasförmigen Zustande verbinden sie sich lebhaft mit Ammoniakgas, unter Bildung von Salmiak und Abscheidung von Stickstoff.

Der Dampf der beiden Verbindungen wird von concentrirter Schwefelsäure absorbirt und färbt dieselbe grünlichgelb, unter Entweichung von Chlor und Salzsäure. Die damit gesättigte Schwefelsäure, in dünnem Strahle auf kohlenensäurehaltiges Wasser gegossen, giebt salpetrig-

saure Dämpfe. Schwefelsäure mit $4\frac{1}{2}$ Atom Wasser nimmt aus dem Dampfe der Chloruntersalpetersäure auch noch salpetrigsaure Dämpfe auf, und es entweicht fast nur Salzsäure. Es wirken also die Schwefelsäure und das Wasser zersetzend auf obige Dämpfe ein.

Die Versuche Gay-Lussac's über das Verhalten des Königswassers für sich ergaben, dass dasselbe, ob concentrirt oder sehr verdünnt, sich und besonders unter Mitwirkung der Wärme, ohne Mitwirkung eines andern Körpers, zersetzt in Chlorstickoxyddampf, in Chlor und in Wasser.

Die chlorsalpetrige Säure ist jedoch nach Gay-Lussac, entgegen der Ansicht von Davy und Baudrimont, durchaus nicht das wirksame Princip des Königswassers, indem nicht angenommen werden kann, dass bei der Einwirkung des Königswassers auf andere Körper sich chlorsalpetrige Säure bilde, um sogleich wieder zersetzt zu werden, und indem bei der Annahme von dem Vorhandensein dieser Säure sich die Wirkung des Königswassers auf Gold und manche andere Metalle nicht erklären lässt. Ihre Gegenwart ist also nur zufällig.

Das Wirksame im Königswasser ist das durch verschiedene Verwandtschaften freiwerdende Chlor. Neben demselben bilden sich je nach Umständen verschiedene Producte. Bei der Einwirkung des Königswassers auf Gold z. B. entweicht in der Wärme eine den oben beschriebenen beiden Verbindungen ähnliche, während das Chlor nicht frei, sondern vom Gold gebunden wird. Die Zersetzung des Königswassers bei Anwesenheit von Gold ist also hier dieselbe, wie die jener Flüssigkeit beim Erwärmen für sich, nur scheint das Gold die Zersetzung etwas zu erleichtern.

Die Angabe von Davy, dass das mit salpetrigsaurem Gas gesättigte Königswasser das Gold nicht angreife, fand Gay-Lussac nicht bestätigt. Das Gold wird auch in diesem Fall von freiwerdendem Chlor gelöst, während ein Gemenge von chlorsalpetriger Säure und Chloruntersalpetersäure entweicht.

Andere Metalle, wie Silber, Quecksilber, Kupfer, ferner arsenige Säure, Phosphor, Eisenchlorür geben bei der Behandlung mit Königswasser salpetrigsaure Dämpfe aus. Die Zersetzung der im Königswasser enthaltenen Salpetersäure hört in demselben Zeitpunkte auf, als wenn Salpetersäure allein auf die Körper eingewirkt hätte.

Zinn und die übrigen Metalle, welche das Wasser zersetzen, können aus dem Königswasser keine gasförmigen Producte frei machen, weil sich Salmiak bildet. Es muss jedoch in diesem Falle die Salzsäure im Verhältniss zur Salpetersäure im Ueberschuss, oder beide Säuren müssen in grosser Menge vorhanden sein.

Beim Zusammentreten von Zinnchlorür mit Königswasser wird Stickoxydul frei. Die Einwirkung ist jedoch so heftig, dass man das Königswasser nur nach und nach dadurch erzeugt, dass man dem Zinnchlorür freie Salzsäure und dann allmählig einzelne Salpeterkrystalle zusetzt.

Es geht aus diesen Beispielen hervor, dass es die Affinität des Chlors zu den Metallen ist, welche den Grad der Desoxydation der Salpetersäure bestimmt. Eigenthümlich ist, dass bei Einwirkung der Salpetersäure allein auf die betreffenden Metalle die Säure im nämlichen Grade desoxydirt wird, wie bei der Einwirkung des Königswassers. (*Annal. de Chim. et de Phys.* T. 23. p. 203. Juni 1818.)
H. Custer.

Ueber den Wiederersatz des Korkes bei *Quercus suber*.

Als ich, schreibt Hugo von Mohl, die in meinen vermischten Schriften publicirten Untersuchungen über den Kork der Dicotylen anstellte, suchte ich vor allem die Organisation dieser Schichten bei der Korkreihe zu ermitteln, wozu auch die kleinen Exemplare dieses Baumes, wie sie sich in unsern Gewächshäusern finden, hinreichten. Dieselben eigneten sich dagegen nicht dazu, die Art und Weise kennen zu lernen, wie sich der Kork wieder neu bildet, wenn er in grossen Stücken vom Stamme des Baumes abgelöst wird, was bekanntlich zur Gewinnung des Korkes in Spanien etwa alle acht Jahre geschieht. Die mir bekannten Beschreibungen dieses Vorganges, z. B. die von Clausius gegebene, führen nur die auf den ersten Blick in's Auge fallenden Erscheinungen, namentlich die auffallende rothe Farbe, welche die geschälten Bäume annehmen, an, lassen dagegen ganz im Dunkeln, ob auf der Rinde noch eine Korksicht sitzen bleibt und ob aus dieser der neue Kork hervorsprosst, oder ob der Kork von der Rinde vollkommen abgelöst wird und ob der neue Kork ein Product des Rindenzellgewebes ist, ob der