

Ueber die Flüchtigkeit der Dralsäure;

von

Edward Turner *),

Professor der Chemie an der Universität zu London.

In den chemischen Werken wird angegeben, daß wenn diese Säure der zerstörenden Destillation ausgesetzt wird, Theilchen derselben der Zersetzung entgehen und als ein weißes Sublimat im Retortenhalse sich anlegen; ob dieses Verhalten aber einer wirklichen Flüchtigkeit der Säure zuzuschreiben sey, oder jenem gewissermaßen falschen Sublimiren, wovon wir beim Aufsteigen der Boraxsäure mit Wasserdämpfen und des Silberchlorids, wenn im geschmolzenen Zustande ein Strom von Wasserstoffgas rasch über dessen Oberfläche getrieben wird, scheint nicht völlig erwiesen zu seyn.

Als ich zufällig darauf geführt wurde, diesen Gegenstand näher zu untersuchen, fand ich, daß die Dralsäure bei einer sehr mäßigen Temp., 212° F., sublimiren könne, ohne eine chemische Veränderung zu erleiden, angenommen, daß die gewöhnlichen Krystalle zwei Drittel ihres Krystallwassergehalts oder 2 Aequivalente dabei verlieren. Wenn 63 Theile der gewöhnlichen Krystalle in ein Wasserbad gebracht werden, so findet alsbald ein Effloresciren statt und 7,31 Theile, etwas weniger als 2 Aequivalente, Wasser werden ausgetrieben. Wenn die efflorescirte Masse dann vom Feuer entfernt und der Luft ausgesetzt wird, so nimmt sie aus der Luft genau die Quantität Wasser wieder auf, welche sie verloren hat **), wenn sie aber noch ferner

*) The philos. Magaz. and Annals of Philosophy IX. 161.

**) Es findet hier also ganz dasselbe Statt, wie bei den Salzen, die mit Wassergehalt krystallisiren und durch Hitze ent-

der Wärme des Wasserbades ausgesetzt bleibt, so wird die Oberfläche der Säure statt pulvrig zu bleiben, mit einer Menge kleiner nadelörmiger Krystalle bedeckt, und es erhebt sich ein scharfer Dampf, welcher an kalten Flächen in Gestalt von Nadeln sich anlegt. Dieser Dampf enthält eine geringe Menge von Feuchtigkeit, welche die zwei Aequivalente voll machen würde, welche entzogen werden müssen, um die sublimirte Säure darzustellen.

Die Sublimation der Oxalsäure bei 212° F., obwohl hinreichend, sowohl um einen Verlust bei den Analysen, als auch die Flüchtigkeit dieser Säure zu beweisen, geht zu langsam, um auf diese Weise die sublimirte Säure darzustellen. Ein zweckmäßiges Verfahren hierzu ist folgendes. Eine halbe oder eine ganze Unze, durch wiederholte Krystallisation gereinigter, Oxalsäure wird in einer tiefen Abrauchschale einer Temperatur von $350 - 400^{\circ}$ F. ausgesetzt, so wie die Sublimation beginnt, wird das Gefäß mit einer Lage weichen Filtrirpapiers bedeckt, worüber man eine Lage gewöhnliches Löschpapier legt. Beide werden über den Rand der Abrauchschale fest aufgedrückt, durch eine andere und etwas größere Schale, deren Convexität nach unten gerichtet ist und so die erstere zugleich verschließt; der Raum dieser obern Schale ist mit kaltem Wasser oder Eis angefüllt. Während dieser raschen Sublimation wird ein Theil der Säure zersezt, und das aus dieser Quelle herrührende Wasser wird von der äußern Lage Löschpapier absorbirt, während die Säure sich an dem feinen Filtrir-

wässert, diesen verlorenen Gehalt an Krystallwasser wieder aufnehmen, wie ich solches durch eine Reihe von Versuchen mit einer Menge von Salzen gezeigt habe. (S. darüber Schweigger und Schweigger-Seidel's Journ. LI. 420). W.

papier anlegt. Nach Verlauf einer halben Stunde entfernt man den Apparat vom Feuer, und die sublimirten Portionen werden, während sie noch warm sind, mit einer Feder weggenommen und in einer wohlzuverschließenden Flasche verwahrt.

Die so erhaltene sublimirte Oxalsäure erscheint gewöhnlich in Gestalt kleiner glänzender nadelförmiger Krystalle; ich habe sie aber auch mitunter in dünnen halben Zoll langen Prismen von beträchtlichem Glanz und Durchsichtigkeit erhalten. An der Luft wird sie durch Anziehen von Feuchtigkeit opak; 45 Theile oder Aeq. der sublimirten Säure ziehen rasch 2 Aeq. Wasser an, und stellen so ihre ursprüngliche Constitution wieder her. Dieser Wassergehalt wird bei einer Temp. von 212° F. völlig wieder ausgetrieben. Der Dampf der Säure ist sehr stechend, reizt zum Husten und Niesen, stärker als die Dämpfe von Salpetersäure und Salzsäure.

Die sublimirte Oxalsäure wird, wie bereits erwähnt, bei 212° F. langsam aufgetrieben. Mit dem Steigen der Temp. wird die Sublimation rascher, und wenn die Hitze 300 oder 350° F. nicht übersteigt, so sublimirt die Säure ohne Zersetzung, bei 360° ist die Sublimation sehr rasch, zwischen diesem Punkt und 400° schmilzt sie und geht in stürmisches Kochen über. Bei Temp. über 330° wird mehr oder weniger der sublimirenden Säure zersetzt, je nachdem die Hitze geringer oder intensiver ist; welche Veränderung unmittelbar durch Auftreten von Wasser angezeigt wird.

Diese Thatfachen lassen keinen Zweifel, daß die sublimirte Säure aus 36 Theilen oder 1 Aequivalent der wasserleeren Säure und 9 Th. oder 1 Aeq. Wasser bestehe. Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde durch die Analyse bestärkt.

tigt; die Oxalsäure wurde durch Kalk niedergeschlagen und ihre Menge auf gewöhnliche Weise durch Zersetzen des resultirenden Kalkoxalates berechnet. Auch die sublimirte Säure wird durch concentrirte Schwefelsäure rasch zersetzt, und giebt eine große Menge Gas aus, welches genau aus gleichen Maaßtheilen Kohlenoxydgas und Kohlen Säure besteht. Wird die sublimirte Säure mit Kali und Ammoniak neutralisirt, so bildet sie damit Krystalle, welche den wohl bekannten Oxalaten dieser Alkalien ähnlich sind; die durch eine Auflösung der sublimirten Säure in Wasser erhaltenen Krystalle wurden von Herrn Miller gemessen und mit denen der gewöhnlichen Säure ganz identisch gefunden. Diese Thatsachen lassen über die Natur und die Constitution der sublimirten Säure keinen Zweifel übrig.

Ehe ich diese Abhandlung schließe, will ich noch einige Bemerkungen hinzufügen über die Auflöslichkeit der gewöhnlichen Oxalsäure in Wasser, da die Angaben darüber so wenig übereinstimmend sind. Die auflösende Kraft des Wassers wächst sehr rasch mit den Temperaturen. Eine heiße Auflösung von Oxalsäure wurde vier und zwanzig Stundenlang hingestellt, worauf die helle Flüssigkeit, welche 50° F. besaß, von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen wurde. Diese Auflösung von 50° F. bestand aus 1 Oxalsäure und 15,5 Wasser. Dieser Versuch wurde wiederholt, indem die gepulverten Krystalle in Wasser von 50° F. gegeben, und vier und zwanzig Stunden das Ganze öfters umgeschüttelt wurde; die Auflösung wurde darauf von der ungelösten Säure abgegossen. Das Verhältniß dieser Auflösung war fast genau dasselbe wie beim vorigen Versuche. Ähnliche Beobachtungen wurden mit Wasser von 57° F. gemacht, von welchem 9,5 Theile 1 Theil krystallisirter Säure aufnehmen. Die krystallisirte Säure löst sich fast in einer unbegrenzten Menge in Wasser von 212° F. auf, welches in

dieser Temp. durch Eintauchen in kochendes Wasser erhalten wird. Wenn die Auflösung durch directe Anwendung des Feuers in Kochen erhalten wird, so steigt die Temperatur beträchtlich über 212° F. und die Quantität der dann aufgelösten krystallisirten Säure ist unbegrenzt. Dieses ist nicht auffallend, da die Krystalle bei 220° F. in ihrem Krystallwasser fließen.

Rücksichtlich der Beständigkeit der krystallisirten Säure füge ich folgende Beobachtungen an. Wenn die Krystalle einige Stunden neben Kalk in eine Glasglocke eingeschlossen werden und die Temp. nicht höher ist als 50 oder 55° , so behalten sie ihre Krystallwasser; werden sie einer feuchten Luft bloßgestellt, so nehmen sie durch Absorbiren von hygrometrischem Wasser wenig zu, und dieses variiert mit der Größe der Feuchtigkeit in der Luft. In trockner Luft bei 70° F. verlieren die Krystalle einen Theil ihres Wassergehaltes und effloresciren an der Oberfläche. Die Temperatur des Efflorescirens dieser Säure ist also nur wenig höher, als die gewöhnliche Sommerhitze.

Nachschrift, von Rudolph Brandes.

Die Beobachtung über die Flüchtigkeit der Oxalsäure nach Turner's Angabe habe ich völlig bestätigt gefunden. 50 Gran der Säure wurden in einem Kölbchen im Wasserbade erhitzt. Es entwickelte sich Wasserdampf, die Krystalle wurden opak und der Verlust betrug 7,5 Gran. Es zeigte sich im Kölbchen ein Anflug von feinen sternförmig gruppirten Krystallen, deren Menge sehr unbedeutend war, und auch nach mehreren Stunden Erhitzung im Wasserbade nur wenig sich vermehrte. Als das Kölbchen aber im Sandbade erhitzt wurde, kam die Säure bald in dünnen Fluß und es

entwickelten sich nun viele Dämpfe, die sich, oberhalb des flüssigen Theils, in der Wölbung des Kölbchens zu einem dichten krystallisirten Sublimate condensirten.

Beobachtungen über die Entwicklung des Brandes bei den Gräsern und über die Modification, welche die davon angegriffenen Theile dieser Pflanzen erleiden;

von

U. Brongniart *).

Ueber die Ursache der unter dem Namen Brand bekannten Krankheit der Cerealen haben bekanntlich bei den berühmtesten Botanikern verschiedene Meinungen existirt. Einige halten sie für eine bloße krankhafte Modification des Pflanzengewebes, andere sehen sie als das Resultat der Entwicklung eines parasitischen Cryptogamen an, welcher anfangs von Bulliard *Reticularia segetum*, später von Persoon *Uredo segetum* und von Decandolle *Uredo Carbo* benannt wurde. Obgleich diese letztere Meinung fast allgemein angenommen ist, so giebt es doch noch einige Botaniker, welche die in diesem Falle entwickelten Körner für eine besondere Modification des Gewebes und des Stärkmehls der Samenkörner halten.

Um diese sehr interessante Frage, welche sich an die Naturgeschichte einer großen Menge anderer analoger Substanzen anreicht, zu entscheiden, schien es mir nöthig, die Untersuchung mit dem ersten Anfange dieser Bildung zu

*) Annales des Scienc. nat. XX. 171.