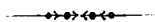


diess bei ihnen nicht statt gefunden und noch bestimmter, dass sie zugeben, dass diess bei ihnen der Fall gewesen. Der zweite Vorwurf, den Berzelius der Anwendung des Doppelspathes zur Untersuchung macht, ist ebenfalls der, dass Wasser auch nach Erhitzen bei  $200^{\circ}$  zurückgehalten werde, was Berzelius selbst gefunden haben will, Erdmann und Marchand aber durchaus nicht finden können, ferner, dass von Erdmann und Marchand der Gehalt an metallischen Verunreinigungen nur als Metalloxyd, nicht als kohlensaures berechnet worden sei: indem Erdmann und Marchand diese Differenz berichtigen, ergibt sich doch nur ein Unterschied von 0,11 im Atomgewichte des Calcium. —

Sie selbst aber bemerken noch einen Fehler, der aber von Berzelius nicht angegeben worden, nämlich dass der kohlensaure Kalk nach dem Glühen von Kohlensäure umgeben bleibe, welche er nach und nach beim Erkalten wieder anziehe, und wodurch namentlich bei grösseren Versuchen grössere Differenzen herbeigeführt werden können.

Diese Einwürfe gegen den so hochstehenden Mann sind in einer Sprache abgefasst, die wissenschaftlichen Männern geziemt, und so kann diese offene Sprache auch nur vom ganzen wissenschaftlichen Publicum gut aufgenommen und anerkannt werden.



## Ueber den Gebrauch des Rhodankaliums (Sulphocyanetum Kalii) als Reagens bei der Bestimmung der Reinheit der Salpetersäure;

von

**P. J. Kipp,**

Apotheker in Delft (Süd-Holland).

Die ausserordentliche Empfindlichkeit des Rhodankaliums zur Nachweisung der kleinsten Spuren aufgelösten Eisenoxyds war die Veranlassung, dass einige Chemiker

sich desselben bedienen, um das Dasein dieses Oxyds in der Salpetersäure zu entdecken. Mein hochgeschätzter Freund Trommsdorff in Erfurt hat zu dem nämlichen Zweck auch seine Zuflucht zu diesem Reagens genommen, mit dem Erfolge, dass es ihm schien, dass die meisten im Handel vorkommenden sogen. chemisch-reinen Salpetersäuren Spuren von Eisen enthielten. Es leuchtete ihm aber bald ein, dass seine Vermuthung grossem Zweifel unterworfen war, da auch hin und wieder die Salpetersäure, die, aus den reinsten Materialien von ihm bereitet war, durch Rhodankalium eine Färbung bekam, welche den Eisenoxyd haltenden Flüssigkeiten eigen ist.

Im verflossenen Sommer theilte er mir in dieser Hinsicht seine Wahrnehmungen mit, die ganz mit den meinigen übereinstimmten und äusserte dabei den Wunsch, ich möchte bei meiner Rückkehr in mein Vaterland dieses Phänomen zum Gegenstand einer Untersuchung machen. Um desto eher willfahrtete ich diesem Wunsche, da es mir einleuchtete, dass man im Allgemeinen die wahre Ursache dieser Erscheinung nicht zu kennen schien, und dass diejenigen, die sich mit der Fabrikation von chemisch-reinen Präparaten beschäftigen, sehr leicht hiedurch dem Verdacht unterworfen sind, dass sie keine reine Salpetersäure abliefern.

Ich habe mich bemüht, nach den hier mitgetheilten Methoden, eine vollkommen reine Salpetersäure zu bereiten.

1) Aus gewöhnlichem Scheidewasser, mittelst kupferhaltigen salpetersauren Silberoxyds von Salpetersäure befreit, durch eine langsame Destillation.

2) Durch das Befolgen der Bereitungsmethode von Prof. Wackenroder, angegeben im *Archiv d. Pharmacie* 2. Reihe Bd. XLI. S. 159.

3) Durch Anwendung reiner Schwefelsäure und reinen Salpeters.

Die Säure, welche ich hiedurch bekam, hatte ein spec. Gew. von 1,260—1,300, war vollkommen wasserklar und blieb durch Beifügung von Schwefelwasserstoffwasser

völlig unverändert. Ein einziger Tropfen aber einer Auflösung des Rhodankaliums (4 Th. Salz und 8 Th. Wasser) färbte sogleich das eine leicht, das andre hoch roth, und verursachte im dritten kaum einige Färbung. Die schwächste Säure nämlich war am wenigsten gefärbt.

Jede der also dargestellten Säuren sättigte ich vorsichtig mit kohlensaurem Ammoniak und liess die Flüssigkeiten zur Entfernung der Kohlensäure einige Zeit digeriren. Hierbei waren alle vollkommen klar geblieben und in keiner derselben wurde durch Hinzufügung einer Auflösung von Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoffwasser oder Rhodankalium einige Veränderung wahrgenommen.

Hierauf bereitete ich mir eine Säure-Flüssigkeit, worin  $\frac{1}{30000}$  Eisenoxyd vorhanden war und behandelte diese auf gleiche Weise als die Salpetersäure. Bei der Sättigung hatte die Flüssigkeit eine leicht gelbe Farbe angenommen, und bei einiger Bewegung zeigte sich ein höchst geringer Bodensatz. Das Blutlaugensalz färbte die schwebenden Eisenoxydtheilchen blau; doch das Rhodankalium brachte hierin nicht die mindeste Veränderung zuwege, obgleich die Anwesenheit des Eisens, vor der Sättigung der Flüssigkeit, hierdurch ganz deutlich wahrgenommen werden konnte.

Eine neue Quantität Salpetersäure wurde auf gleiche Weise mit kohlensaurem Ammoniak doch nur theilweise gesättigt, und mit genannten Reagentien untersucht, blieb die Abwesenheit irgend einer metallartigen Beimischung ganz ausser Zweifel.

Es war daher deutlich, dass die Ursache des Rothwerdens der Salpetersäure durch Rhodankalium seinen Grund nicht hatte im Vorhandensein irgend einer metallischen Verunreinigung; denn die Salpetersäure, die aus den reinsten Grundstoffen bereitet worden war, verursachte diese Erscheinung in keinem geringeren Grade als diejenige, die aus dem Scheidewasser, welches doch immer etwas Eisen enthält, durch Destillation erhalten war. Ueberdiess konnte man durch keins der empfindlichsten Reagentien eine Spur von Eisen wahrnehmen.

In dem Handbuch der analytischen Chemie vom Prof Rose, und dem zufolge in dem Leitfaden des Prof Rammelsberg, liest man, dass die rothe Farbe, die durch Rhodankalium in den Eisenoxyd haltenden Flüssigkeiten entsteht, verschwindet, wenn man eine hinreichende Quantität Salpetersäure der zu untersuchenden Flüssigkeit beimischt. Erstgenannter Autor lässt hierauf folgen, jedoch erst nach einiger Zeit, ohne dass die Farbe durch Hinzufügung einer Eisenoxyd-Auflösung wieder zum Vorschein kommt\*). Bei Berzelius findet man, dass, wenn eine Auflösung des Rhodankaliums mit Salpetersäure gemischt, erwärmt wird, sich alsdann ein gelber Körper bildet, der mit dem sogen. Schwefelcyan viele Uebereinkunft hat, aber auf eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff-Wasserstoff- Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen 9 At. Schwefel enthält oder 1 At. mehr, als das vorhergehende\*\*).

Wie sehr es nun auch hieraus erhellen möge, dass die Salpetersäure eine zersetzende Wirkung auf das Rhodankalium ausübt, so war es mir dennoch nicht deutlich, warum es, bei der einen Bereitung sogleich nach der Hinzufügung sich roth färbte, bei einer folgenden aber, unter gleichen Umständen ganz farblos blieb, eine Erscheinung, die sowohl vom Herrn Trommsdorff als von mir oftmals wahrgenommen wurde.

Es blieb mir jetzt weiter nichts übrig, als die zersetzende Wirkung der Salpetersäure auf das Rhodankalium genau zu beobachten. Hiebei fand ich nicht nur die Wahrnehmung von Prof. Rose bewährt, sondern entdeckte ich selbst dabei, dass im Anfang der Beifügung der Säure die rothe Farbe des Rhodankaliums an Intensität zunahm; dass bei der langsamen Verschwindung eine Gasentwicklung statt fand, und die Flüssigkeit nach Ende dieser Gasentwicklung eine leicht grüne Farbe angenommen hatte.

Als ich hierauf eine Quantität der nach oben beschrie-

---

\*) H. Rose, Handb. d. analytischen Chemie 4. Aufl. S. 481.

\*\*) Berzelius, Lehrb. d. Chemie 5. Aufl. Bd. 1. S. 839–840.

bener Bereitungsweise dargestellten Salpetersäure aufs neue mit Rhodankalium vermischte, so blieb die Flüssigkeit im Anfang ziemlich ungefärbt, es dauerte aber nicht lange dass eine rothe Farbe, gleich der des Rhodaneisens, an der Oberfläche der Flüssigkeit, sichtbar wurde, welche allmählig zunahm, bis endlich in der Flüssigkeit, die jetzt hoch roth gefärbt war, Gasblasen aufzusteigen anfangen, die sich allmählig vermehrten und endlich die Flüssigkeit grün gefärbt zurückliessen. Ich versuchte jetzt, durch Hinzufügen eines Eisenoxyd-Salzes die Farbe von neuem zum Vorschein zu bringen. Dieser Versuch blieb aber fruchtlos. Eine neue Quantität Rhodankalium färbte dennoch die Flüssigkeit sogleich nicht nur hoch roth, sondern es folgte auch im nämlichen Augenblicke eine gewaltige Gasentwicklung, verbunden mit dem Freiwerden so vieler salpetrigen Säure, dass mir kein Zweifel übrig blieb, die Salpetersäure und das Rhodankalium hätten sich beide zersetzt, was auch überdiess am Geruch von Cyan deutlich zu bemerken war.

In dem Maasse nun, als die Zersetzung der Salpetersäure zugenommen hatte, wurde auch das zuletzt hinzugefügte Rhodankalium mit grösserer Heftigkeit zerstört, welches bei mir die Vermuthung erzeugte, dass das Vorhandensein von salpetriger Säure, wiewohl auch in der kleinsten Menge, die selbst dem höchst empfindlichen Schwefelwasserstoffgase entgeht, Anlass zu dieser Erscheinung hätte geben müssen.

Dem zu Folge mischte ich einige Tropfen Salpetersäure 4stes Hydrat mit ein wenig Wasser, so dass die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht hatte von 1,07 und fügte hinzu eine Auflösung des Rhodankaliums; die Säure bekam hiedurch sogleich eine so hoch rothe Farbe, als ob dieselbe  $\frac{1}{3000}$  Eisenoxyd enthielt. Nachdem ich nun einen Theil dieser schwachen Säure aufkochen und abkühlen gelassen hatte, und dann nochmals mit Rhodankalium untersuchte, so zeigte sich genannte Erscheinung nicht. —

Da es nun deutlich einleuchtete, dass meine Vermuthung, als ob Spuren von salpetriger Säure die unmittelbare Zersetzung des beigefügten Rhodankaliums zur Folge

hatte, vollkommen richtig sei, so suchte ich durch blosses Aufkochen, so wie durch Hinzufügung von doppelt-chromsaurem Kali oder von Bleisuperoxyd und darauf folgende Destillation, die letzten Spuren von salpetriger Säure zu entfernen, was mir vorzüglich durch die beiden letzten Beimischungen völlig gelungen ist, so selbst, dass die Säure von 1,3 spec. Gew. durch Eintröpfelung einer Auflösung von Rhodankalium erst, nach Verlauf von 5 Minuten sich zu färben anfang.

Was nun die eigentliche Wirkung der Salpetersäure auf das Rhodankalium betrifft, so glaube ich, dass es schwer sein wird zu bestimmen, welche Verbindung im Anfang der Einwirkung entsteht, die an die Flüssigkeit eine so hoch rothe Farbe ertheilt. Das sogenannte Schwefelcyan konnte es nicht sein, weil dieser Körper in Salpetersäure nicht auflöslich ist. Versucht man das Schwefelcyan mit Beihülfe von Wärme in Salpetersäure aufzulösen, so entsteht eine Gasentbindung, ohne dass die Säure dabei gefärbt wird, und ein gelber Körper, ähnlich demjenigen, den Berzelius bei Erwärmung von Salpetersäure mit Rhodankalium erhalten hat, scheidet sich ab. Auch ohne Erwärmung bekommt man diesen Körper, wenn man Rhodankalium mit Salpetersäure mischt und stehen lässt. Solbiges ist das Product einer Entbindung des unbekannten rothen Körpers, denn nach Beendigung der Gasentbindung scheidet es sich langsam ab, zumal wenn man Salpetersäure 3tes Hydrat zu diesem Versuch gebraucht hat.

Ich konnte also bloss einige Muthmaassungen machen, ohne die wahre elementare Zusammensetzung aufzusuchen im Stande zu sein; desshalb fragte ich mich, ob es möglich wäre, dass sich das Radikal Rhodan, welches man bis jetzt noch nicht hatte isoliren können, durch die Einwirkung der salpetrigen Säure sich hätte abscheiden können und ob dieses dem zu folge die rothe Farbe der Flüssigkeit mittheilte. Ich blieb mir aber die Antwort auf diese Frage schuldig. Soviel habe ich beobachten können, dass weder die Xanthanwasserstoffsäure, noch das sogenannte Schwefelcyan, welches durch Einwirkung von Chlor auf Rhodan-

kalium erhalten wird, noch endlich die Rubean- und Flaveanwasserstoffsäure durch Einwirkung der salpetrigen Säure einer Entbindung unterworfen sind, wobei eine ähnliche rothe Farbe in der Flüssigkeit entsteht.

Fassen wir nun das Resultat dieser Untersuchung zusammen, so erhellt daraus: 1) dass die rothe Farbe, die sogleich nach der Beimischung einer Auflösung von Rhodankalium in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. entsteht, ihren Ursprung der Anwesenheit von salpetriger Säure verdankt.

2) Dass, wenn man mit Bestimmtheit das Vorhandensein der kleinsten Menge Eisenoxyds in der Salpetersäure nachzuweisen wünscht, diese nicht zu concentrirt sein darf.

3) Dass das Rhodankalium nicht anders auf das Eisenoxyd wirkt, als wenn es in aufgelöstem Zustande in einer Flüssigkeit vorhanden ist, daher es rathsam ist, in der Flüssigkeit, die man untersuchen will, die Säure prädominiren zu lassen, da ein geringer Säuregehalt keine unmittelbare Zersetzung des Rhodankaliums veranlasst.

4) Dass nicht immer die kleinste Spur von salpetriger Säure durch blosses Aufkochen entfernt werden könne, dass dieses Ziel aber leichter zu erreichen ist, wenn man bei der Rectification doppelt-chromsaures Kali oder Bleisuperoxyd hinzufügt.

## Untersuchung der gesunden und kranken Kartoffeln des Jahres 1845;

von  
Fr. Jahn.\*)

Nach dem Wunsche des Vereins für Pomologie und Gartenbau hies. habe ich mich in einem solchen Unternehmen versucht, besonders in der Absicht, um zu sehen, wie sich in diesem Jahre die Quantität der Stärke-

---

\*) Diese interessanten Untersuchungen sind im December 1845 angestellt und von dem sehr thätigen und verdienstvollen Herrn Verf. schon in den ersten Tagen des neuen Jahres uns gütigst mitgetheilt worden.  
Die Red.