

Säuren auf den Kleber und Zucker zu seyn, und wird daher in allen Pflanzensubstanzen vorkommen, in denen jene Bestandtheile enthalten sind.

- 3) Die Erzeugung des Althäins läßt sich verhindern, wenn man die Lösungsmittel auf die Wurzel in verschiedener Ordnung folgen läßt, oder den, beim Abdunsten des wäsrigen Auszugs sich zeigenden, Entmischungsprozeß eine andere Richtung zu nehmen zwingt.
- 4) Es finden sich im wäsrigen Auszuge der Althäwurzel zwei neue Substanzen, wovon die eine das Althäin, die andere eine Verbindung einer stickstoffhaltigen Säure mit Talkerde ist.
- 5) Man kann das Althäin als eine Verbindung einer eigenthümlichen Kohlenstickstoffsäure mit Ammoniak, und die andere neue Substanz aus derselben Säure mit Talkerde zusammengesetzt betrachten.

XIII. Notiz über die Nichtexistenz der Schwefelsensäure, und über die Gegenwart des Schwefelcyan-Calciums im Senfsaamen;
von Hrn. J. Pelouze.

(*Annal. de chim. et de phys. T. XLIV. p. 214.*)

Die wirksamen Bestandtheile des Senfsaamens kennen zu lernen, ist zu verschiedenen Zeiten ein Gegenstand der Untersuchung vieler Chemiker gewesen. Baumé und, nach ihm, Deyeux und Thiberge haben die Gegenwart von Schwefel in dem ätherischen Oele dieses Saamens nachgewiesen; allein von allen Arbeiten, die über den Senf angestellt wurden, ist die von den HH.

Henry dem Sohn und Garot die merkwürdigste. Diese Chemiker fanden, aufser anderen Bestandtheilen, eine Säure, welche sie für neu hielten und mit dem Namen *Schwefelsensäure* belegten. Sie verbanden dieselbe mit einer grossen Anzahl von Basen, und analysirten einige ihrer Salze. Sie fanden deren Sättigungscapacität ungemein schwach. Ich habe nach der von ihnen gegebenen Zusammensetzung des schwefelsensauren Baryts berechnet, dafs der Sauerstoff der Basis nur $\frac{1}{15}$ vom Sauerstoff der Säure ist. Allein noch auffallender ist der Umstand, dafs, nach denselben Chemikern, 100 Th. Schwefelsensäure sich mit 7,7 Th. Baryt und mit 9,6 Th. Natron verbinden; ein Resultat, was man nicht für richtig halten kann, da das Baryt ein beinahe drei Mal gröfseres Atomengewicht als das Natron besitzt, und folglich eine drei Mal geringere Menge Säure zu seiner Sättigung erfordert. Versucht man ähnliche Rechnungen über die von ihnen für die Elementarbestandtheile der Säure gegebenen Zahlen anzustellen, so gelangt man zu keiner genügenden theoretischen Speculation. Keins der Elemente ist ein genaues Multiplum oder Submultiplum von dem andern, und man wird daher zu dem Schlufs genöthigt, dafs die HH. Henry und Garot mit einer unreinen Substanz gearbeitet haben **).

Da Hr. Gay-Lussac mir erlaubte, sein Laboratorium zu benutzen, so stellte ich einige Versuche an, und diese haben mir bewiesen, dafs die im Senfsaamen enthaltene Säure nichts anderes ist als Schwefelcyanwasserstoffsäure, die daselbst als Schwefelcyan-Calcium exi-

*) Die Untersuchung der HH. Henry und Garot, über deren Ungenauigkeit sich bereits Berzelius in seinem 6. Jahresberichte, S. 242., ausgesprochen hat, findet sich in dem *Journ. de chim. méd. Ann.* 1. p. 439. 467. P.

**) Ihre Bestandtheile, auf Atome gebracht, geben 7,7 At. Kohle, 15,6 At. Wasserstoff, 1,7 At. Stickstoff, 1,4 At. Sauerstoff und 1 At. Schwefel.

stirt. Da diese Säure flüchtig ist, und da das Decoct des Senfsaamens die Pflanzenfarben desto stärker röthet, je mehr man es eindampft, so suchte ich zuerst mich über die Ursache dieser Anomalie aufzuklären, und ich überzeugte mich bald, daß saurer apfelsaurer Kalk in der Flüssigkeit vorhanden war. Zu dem Ende behandelte ich das Decoct mit essigsaurem Bleioxyd, und zerlegte das apfelsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff; ich bekam dadurch Aepfelsäure, die nach der Reinigung alle ihre Kennzeichen besafs.

Die Flüssigkeit, welche über dem vom essigsauren Bleioxyd gebildeten Niederschlag stand, wurde vom überschüssigen Bleisalz durch Schwefelwasserstoff befreiet und darauf mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Ich bekam eine Flüssigkeit, die mir alle Eigenschaften der Schwefelchyziksäure (Schwefelblausäure) von Porrett zeigte. Ihr Geruch war stechend und ähnelte sehr dem der Essigsäure. Sie röthete stark das Lackmus. Mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und chloresaueren Kali erhitzt, verwandelte sie sich in Schwefelsäure und Cyanwasserstoffsäure. Kali, Natron, Ammoniak, Baryt und Strontian sättigten sie und bildeten sehr lösliche Schwefelcyanüre. Diese Salze mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, brachten in derselben einen weissen unlöslichen Niederschlag hervor. Mit Kupferchlorür entstand gleichfalls ein weißer Niederschlag, der seine merkwürdige und sehr charakteristische Eigenschaft, völlig unlöslich zu seyn, besafs. Das Schwefelcyanblei ist sehr löslich; daher bekam ich auch keinen Niederschlag, als ich essigsaures Bleioxyd in das Schwefelcyanalcium schüttete, welches, nach Abscheidung des sauren apfelsauren Kalks, direct aus dem Senfsaamen erhalten worden war.

Von allen Eigenschaften der Schwefelcyanwasserstoffsäure aber ist die merkwürdigste die, daß sie den Lösungen der Eisenoxydsalze eine karmesinrothe Farbe von

grofser Intensität mittheilt. Diese Eigenschaft besitzen alle löslichen Schwefelcyanüre. Indefs habe ich beobachtet, dafs, wenn man zur Lösung der Schwefelcyanwasserstoffsäure oder der Schwefelcyanüre ein wenig Oxalsäure hinzusetzt, keine Färbung mehr zu Stande kommt, ja dafs dieselbe Säure die rothe Farbe des Schwefelcyaneisens augenblicklich zerstört. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als die rothe Farbe mit ihrer ersten Lebhaftigkeit wieder erscheint, so wie man von Neuem eine hinlängliche Menge des Eisensalzes hinzusetzt. Die schön rothe Farbe des meconsauren Eisens verschwindet ebenfalls durch ein wenig Oxalsäure, und erscheint wieder, wie die des Schwefelcyaneisens, bei hinlänglichem Zusatz eines Eisenoxydsalzes. Diese merkwürdige Eigenschaft besitzt die Oxalsäure nicht ausschliesslich; sie theilt dieselbe mit der Jod-, Phosphor- und Arseniksäure. Alle übrigen Säuren machen die rothe Farbe des Schwefelcyaneisens nur dann verschwinden, wenn sie in einem ausserordentlichen Ueberschufs hinzugesetzt werden. Wenn diese Farbe durch Salpetersäure zerstört worden ist, erscheint sie durch einen neuen Zusatz von Eisenoxydsalzen nicht wieder. Diefs ist die einzige Säure, welche sich so verhält.

Nach diesen Versuchen ist wohl die Gegenwart der Schwefelcyanwasserstoffsäure in dem Senfsaamen hinreichend erwiesen; allein der Schwefel, welchen derselbe enthält, befindet sich nicht blofs in jener Säure, vielmehr ist er noch im freien Zustande daselbst vorhanden; denn, wenn man den Saamen mit Kali kocht, zeigen Silber- und Bleilösung die Gegenwart von Schwefelkalium an. Ich habe das fette Oel des Senfs mit Salpeter verbrannt, allein keine Spur von Schwefel darin gefunden; dagegen habe ich mich überzeugt, dafs der Saame fast ein halbes Procent seines Gewichts an Schwefel enthält. Der Senfsaame ist sehr stickstoffhaltig. Wenn man ihn verbrennt, giebt er ammoniakalische Producte in grofser Menge, und wenn man ihn mit Eisenfeilicht glüht, entwickeln Säu-

ren aus dem Rückstand viel Cyanwasserstoff- und Schwefelwasserstoffsäure.

Ich habe Schwefelcyanwasserstoffsäure erhalten, indem ich das sehr eingedampfte Decoct des Senfsaamens *direct* mit verdünnter Schwefelsäure behandelte; allein ich bekam auf diese Weise nur sehr wenig, weil das Schwefelcyan-Calcium in einer beträchtlichen Menge anderer Substanzen vertheilt ist, und weil es bei der Destillation größtentheils zersetzt wird. Diefs kann nicht auffallend seyn, da die reine Säure für sich so leicht zersetzt wird.

Es ist sonderbar, im Pflanzenreich einen Körper von so zusammengesetzter Natur, wie die Schwefelcyanwasserstoffsäure, anzutreffen, und man kann nicht anders, als mit lebhaftem Vergnügen sehen, wie man mit jedem Tage bei dem Studium von Naturproducten Verbindungen entdeckt, welche die Chemiker nach ihrem Belieben im Laboratorium hervorbringen können. Man kann nur mehr oder weniger ungewisse Hypothesen über die Art aufstellen, wie die Vegetationskraft die Elemente ordnet, um die unendliche Mannigfaltigkeit von Verbindungen, welche sie uns darbietet, hervorzubringen. Ich wage es indess eine auszusprechen, welche vielleicht einigen Grund hat. Ich glaube, dafs der Senfsaame, wie mehrere andere Pflanzen, Cyanwasserstoffsäure enthält, und dafs diese Säure, indem sie den Schwefel im Zustande gemein großer Zertheilung antrifft, sich mit demselben zur Schwefelcyanwasserstoffsäure verbindet. In der That habe ich Schwefelcyaneisen gebildet, als ich eine Lösung von Eisenchlorid zu einem Gemenge von Cyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff schüttete. Der letztere reducirt das Eisenoxyd zu Oxydul, und der dadurch niederfallende Schwefel verbindet sich mit der Cyanwasserstoffsäure.

Der Irrthum des Hrn. Henry, zu glauben, im Senf eine neue Säure entdeckt zu haben, rührt daher, dafs er

unreine Materialien analysirte; denn übrigens kommt der größte Theil der Kennzeichen, welche er der Schwefelsäure und ihren Salzen beigelegt hat, der Schwefelcyanwasserstoffsäure und den Schwefelcyanüren zu; auch muß ich sagen, daß er in seiner Abhandlung die Meinung ausspricht, diese beiden Säuren hätten viele Aehnlichkeit mit einander.

Mehrmals habe ich ziemlich große Mengen vom fetten Oel des weißen Senfs mit Alkohol behandelt, ohne indeß damit irgend einen geschwefelten Körper auszuziehen; dagegen ist ein solcher in sehr beträchtlicher Quantität in dem gepulverten und stark ausgepressten Saamen enthalten, und ein Decoct desselben, welches, wie schon gesagt, vom sauren apfelsauren und vom citronsauren Kalk befreit worden ist, giebt, mit schwefelsaurem Kupfer und einem desoxydirenden Körper, z. B. schwefliger Säure, versetzt, Kupferschwefelcyanür (d. h. eine dem Kupferoxydul entsprechende Verbindung. *P.*), erkennbar an seiner weißen Farbe und seiner Unlöslichkeit. Außer daß dasselbe Decoct, bei Destillation mit Schwefelsäure oder Weinsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure giebt, hört es, nach Zusatz von etwas Oxalsäure, auch auf die Eisenoxydsalze zu färben, und verhält sich also in dieser Hinsicht ganz wie alle übrigen Schwefelcyanüre. Wenn man überdiß erwägt, daß allemal, wenn die HH. Henry und Garot ihre Säure mit Basen verbanden, Flocken einer fremden Substanz niederfielen, so bleibt es nicht mehr zweifelhaft, daß man die Schwefelsäure von der Liste der Säuren austreichen müsse.

Die Zusammensetzung des weißen Senfsaamens ist merkwürdig genug, um hier noch angeführt zu werden; der Senf enthält nämlich: ein ätherisches und ein fettes Oel, einen gelben Farbestoff, Eiweiß, und eine weiße krystallisirbare Substanz, aufgefunden von den HH. Henry und Garot; ferner citronsauren und doppelt-apfelsauren Kalk, Schwefelcyanalcium, und endlich freien Schwefel.