

V.

*Einige Versuche über die Bildung von
Salzsäure und Alkali in Flüssigkeiten,
welche der Wirkung der voltaischen
Säule unterworfen werden,*

von

W. GRUNER,

Hofapotheker zu Hannover.

Die Versuche Pacchiani's und die Folgerungen, welche aus ihnen dieser italiänische Naturforscher über die Natur der Salzsäure gezogen hat, sind zwar den deutschen Chemikern schon seit geraumer Zeit durch diese Annalen bekannt; aber doch hat bis jetzt noch keiner von ihnen sich bemüht, zu zeigen, was an seinen Behauptungen wahr und was falsch ist. Den Grund hiervon glaube ich darin zu finden, daß es den Deutschen, durch die trefflichen Versuche von Simon, Buchholz, Jäger, Parrot und mehreren andern, längst bekannt war, daß Säure- und Alkalibildung Statt findet, so bald Wasser mit thierischen oder vegetabilischen Stoffen verbunden, der Wirkung einer voltaischen Säule ausgesetzt wird, ungeachtet das Wie der Bildung noch unerörtert ist. Weit mehr Aufsehen erregten die Versuche Pacchiani's unter seinen Landsleuten und den Franzosen; die erstern

zollen den aus seinen Versuchen gezogenen Folgerungen fast einstimmig Beifall, und glauben die Natur der Salzsäure enthüllt; die letztern zweifeln zwar noch an der Wahrheit seiner Resultate, sind aber doch durch Versuche bemüht, das Wahre von dem Falschen zu scheiden. So viel ist wohl gewiss, daß die Folgerungen, welche Pacchiani zieht, zu voreilig sind, da er die Einwirkung der thierischen Stoffe auf das Wasser, dem sie die Wirkung der voltaischen Säule zuleiteten, ganz aus der Acht gelassen hat, ungeachtet frühere Versuche gelehrt hatten, daß diese Einwirkung sehr groß ist. Eine nochmalige Prüfung seiner Versuche schien mir daher nicht überflüssig zu seyn, besonders da auch Brugnatelli ganz vor kurzem durch Versuche dargethan zu haben glaubt, daß ganz reines Wasser auch dann in Salzsäure und Alkali verändert werde, wenn es ohne alle Verbindung mit thierischer oder Pflanzenfaser der Einwirkung einer voltaischen Säule ausgesetzt wird.

Ich wünschte mich nicht nur von der Richtigkeit der Brugnatelli'schen Erfahrungen durch eigene Versuche zu überzeugen, sondern auch zu erforschen, welcher Stoff in der thierischen Faser die Säure- und Alkali-Erzeugung hervorbringe. Zu folgenden Versuchen, die ich zu dem Ende anstellte, habe ich mich stets der reinsten Stoffe, und des reinsten, aus gläsernen Gefäßen, destillirten Wassers bedient.

Versuch 1. Ein genau nach Brugnatelli's

Beschreibung, (*Ann.*, XXIII, 181,) verfertigter Apparat wurde mit destillirtem Wasser gefüllt, und die aus dem reinsten Golde bestehende $3\frac{1}{4}$ Zoll lange Nadel, die mit dem positiven Pole einer aus 100 Lagen Zink und Silber bestehenden Säule verbunden war, in die Röhre voll Wasser getaucht. Diese Röhre communicirte durch eine Heberöhre voll Wasser, mit einem größern Gefäße, und das destillirte Wasser in demselben wurde mit dem negativen Pole der Säule durch eine Silberkette verbunden. Diese Vorrichtung blieb 4 Stunden mit der sehr stark wirkenden Säule in Verbindung, worauf ich das auf diese Art galvanisirte Wasser in der Röhre auf Salzsäure prüfte. Weder salpetersaures Silber, noch irgend ein anderes auf Salzsäure deutendes Reagens, zeigte mir die geringste Spur derselben, so wie auch weder ein Tournelollappen von diesem Wasser geröthet wurde, noch auch sich der geringste Geruch von oxygenisirter Salzsäure äußerte.

Auf dieselbe Art wurde Wasser 8, 12 und 16 Stunden lang der Einwirkung der Säule ausgesetzt, ohne daß ich ein erwünschteres Resultat erhalten hätte; nie war eine Bildung von Salzsäure wahrzunehmen.

Versuch 2. Ich nahm zwei Glasröhren, jede 4'' lang und $4\frac{1}{2}$ Linie weit, stellte sie in ein kleines, 4'' hohes und 2'' weites Gefäß aufrecht, und füllte hierauf das Gefäß und die Röhren mit destillirtem Wasser. In beiden Röhren befanden sich

Goldnadeln. Als die eine mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pole in Verbindung gebracht würde, trat die Gasentbindung an beiden Nadeln stark und ununterbrochen ein. Nach Verlauf von 4 Stunden wurde die Wirkung aufgehoben, und beide Portionen Wasser, die eine auf Säure, die andere auf Alkali geprüft. Weder der Geruch, noch die empfindlichsten Reagentien, zeigten die geringste Spur von Salzfäure oder Alkali.

In demselben Apparate galvanisirte ich das Wasser 8, 12 und 24 Stunden lang, ohne einen bessern Erfolg. Ich wählte diesen Apparat, weil er im 1sten Stücke des 21sten Bandes dieser Annalen der Physik, Seite 130, als unumgänglich nöthig zur Gelungung des Versuchs beschrieben wird. *)

Versuch 3. Eine Auflösung von *Natrum*, (1 Theil desselben gegen 99 Theile Wasser,) wurde nun in diesem Apparate während 24 Stunden der ununterbrochenen Wirkung der Säule ausgesetzt. Die

*) Zwei unten leicht verschlossene Röhren, heisst es dort; und damit ist wahrscheinlich die von Pacciani gebrauchte Ueberbindung der untern Oeffnung mit Blase oder mit andern thierischen oder vegetabilischen Theilen, (*Ann.*, XXI, 117,) zu verstehen. Auch wird an der von Hn. Gruner angeführten Stelle als unentbehrliche Bedingung nicht so wohl dieser Apparat, als vielmehr eine hinlängliche Weite der Röhren, von 4 bis 6'', angegeben. Dies zur richtigen Würdigung jener interessanten Nachrichten aus Mailand. d. H.

Gasentbindung geschah an beiden Nadeln mit Hefigkeit. Nach Beendigung des Versuchs war die mit dem positiven Pole verbundene Goldnadel stark, vorzüglich an der Spitze $\frac{1}{2}$ Zoll hoch, purpurroth durch ein schwer von der Nadel zu trennendes Goldoxyd gefärbt. Die mit dem negativen Pole verbundene Nadel war ohne alle Färbung; auch die Flüssigkeit beider Röhren war ganz farbenlos. Beide Flüssigkeiten hatten keinen Geruch, und die mit dem positiven Pole verbundene wirkte nicht im mindesten auf die Farbe des Tournesollappens. Die Flüssigkeiten wurden in zwei genau tarirten Gläsern bei sehr gelinder Wärme abgedunstet.

Die Flüssigkeit aus der Röhre des positiven Drahts nahm hierbei eine gesättigte Amethyistfarbe an, und hinterließ ein Salz von ähnlicher Farbe als Rückstand, an welchem keine deutliche Kry-
 stallbildung zu bemerken war: zugleich hatte sich an den Seitenwänden des Glases ein amethyistfarbener Rand, gleichsam wie ein Hauch angelegt. Der Rückstand wurde in einigen Tropfen Wasser aufgelöst. Als ich von dieser Auflösung 2 Tropfen mit 1 Tropfen starker Schwefelsäure mischte, entband sich kein wahrnehmbarer salzsaurer Dunst; als ich den übrigen Theil der Auflösung noch mehr mit Wasser verdünnte und mit salpetersaurem Silber vermischte, erzeugte sich nicht die geringste auf Salzsäure deutende Trübung. Der Rand, der sich ans Glas angesetzt hatte, war durch Wasser nicht verschwunden; das Glas wurde daher stark gegläht,

worauf dieser Rand beim Reiben sich sogleich als regulinisches Gold zeigte.

Die Flüssigkeit aus der Röhre des negativen Drahts blieb während des Abrauchens ganz farbenlos, und hinterließ einen salzigen Rückstand, der sich bei allen Prüfungen wie reines Natrum erwies. In diesem Versuche hatte sich also keine Salzsäure gebildet, wohl aber war, wie die Farbe der Auflösung und andere Prüfungen zeigten, Gold aufgelöst worden.

Derselbe Versuch wurde mit gleichem Erfolge noch zwei Mal wiederholt.

Diese mit großer Sorgfalt und ganz reinen Substanzen angestellten Versuche scheinen mir zu beweisen, daß ganz reines Wasser, auch wenn solches sehr lange der Wirkung der voltaischen Säule ausgesetzt wird, *nicht die geringste Spur von Salzsäure- und Alkalibildung* zeigt. Daß solches aber der Fall sey, so bald sich thierische oder vegetabilische Stoffe in der Mischung des Wassers befinden, dies lehrten mich folgende Versuche.

Versuch 4. Ich füllte denselben Apparat mit destillirtem Wasser, und verband die beiden Röhren durch etwas *mageres Rindfleisch*. Nachdem die eine der Goldnadeln mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pole der Säule verbunden worden, zeigte sich an beiden Nadeln eine sehr starke Gasentbindung, und das mit dem positiven Pole verbundene Fleisch wurde heller von Farbe, das mit dem negativen Pole verbundene dagegen

weit dunkler roth gefärbt. Nach 4 Stunden wurde der Versuch beendigt. Beide Flüssigkeiten waren farblos. Die in der positiven Röhre noch nach oxygenisirter Salzsäure; röthete den Tournesollappen, und erzeugte durch salpeterfaures Silber einen Niederschlag, der sich in zugesetzter freier Salpetersäure nicht wieder auflöste; trübte eine Auflösung von schwefelsaurem Eisen nicht, und bewies sich in allem als Salzsäure-hältig; dem Sonnenlichte bloß gestellt wurde über das entstandene salzsaure Silber nicht schwarz, sondern roth gefärbt. Die Flüssigkeit der negativen Röhre reagirte in allen Stücken wie freies Alkali. Die beiden Enden des Fleisches reagirten gerade so, wie die beiden Flüssigkeiten; das Ende, welches die positive Röhre verschlossen hatte, röthete den Tournesollappen, und noch nach oxygenisirter Salzsäure; das, welches sich in der negativen Röhre befunden hatte, stellte die blaue Farbe des gerötheten Tournesollappens wieder her, und noch rein-laugenfälsig. Jenes hatte seine Fleischtextur verloren und war weicher geworden; dieses zeigte sich hingegen als mehr erhärtet und war durchscheinend, ohne daß sich jedoch, wie Parrot, (*Ann.*, XXI, 229,) bemerkt hat, an dem Ende des Fleisches in der positiven Röhre Fett und an dem Ende in der negativen Röhre Gallert gebildet hatte.

In diesem Versuche hatte sich also Salzsäure und Alkali offenbar durch Einwirkung des Fleisches gebildet. Um nun zu finden, welcher der Bestand-

theile des Fleisches vorzüglich zur Säure- und Alkalibildung geschickt sey, unterwarf ich *thierischen Gallert*, *Eiweißstoff*, *Fett* und *ausgekochte Fleischfaser* der Wirkung der voltaischen Säule, wie folgende Versuche zeigen.

Versuch 5. Ganz mageres *Rindfleisch* wurde so lange mit destillirtem Wasser ausgekocht, als noch gegenwirkende Mittel auf das vom Fleische abgehoffene Wasser wirkten. Von diesem aller feiner auflöslichen Bestandtheile beraubten Fleische wurde etwas ganz fein zerschnitten, und in die mit Wasser gefüllten Röhren des oben beschriebenen Apparats gethan. Als die beiden Goldnadeln mit den Polen der Säule verbunden worden, zeigte sich ununterbrochen eine sehr starke Gasentbindung. Nach 4 Stunden wurde die Verbindung aufgehoben, und ich unterwarf nun die beiden ganz farblos gebliebenen Flüssigkeiten der genauesten Prüfung, ohne jedoch eine Spur von Salzsäure oder Alkali entdecken zu können.

Diesen Versuch habe ich zwei Mal wiederholt, und das eine Mal die Verbindung 12, das andere Mal 16 Stunden unterhalten, ohne indess Säure- und Alkalibildung zu bemerken.

Versuch 6. Ich löste nun reinen *thierischen Gallert* in destillirtem Wasser auf, (1 Theil in 20 Theilen Wasser,) und setzte diese Auflösung in obigem Apparate der Wirkung der Säule aus. Die Gasentbindung war an beiden Nadeln sehr stark; an der positiven bildete sich ein starker, nicht ver-

schwindender Schaum; die Luftblasen, welche an der negativen Nadel entstanden, verschwanden dagegen sogleich, als sie die Oberfläche der Flüssigkeit erreichten. In der ersten Stunde der Einwirkung trübte sich die Flüssigkeit des positiven Pols; diese Trübung verschwand aber nach einiger Zeit, und es zeigten sich dagegen dickschleimige, halbdurchsichtige Klumpen, welche wahrscheinlich aus oxydirtem Gallert bestanden. Die mit dem negativen Pole verbundene Flüssigkeit erlitt gar keine Trübung. Nach 4 Stunden wurde die Verbindung mit der Säule aufgehoben. Die positive Nadel war matt geröthet, und mit einem dünnen Ueberzuge von erhärtetem Eiweißstoffe und oxydirtem Gallert überzogen; der Schaum sah weiß aus und wurde an der Luft sehr schnell trocken und gelb. Die in der Röhre befindliche Flüssigkeit roch stark nach oxygenisirter Salzsäure, röthete den Tournefollappen, und reagirte sehr stark als salzsäurehaltige Flüssigkeit. — Die Nadel des negativen Pols war schwärzlich angelaufen, und die in der Röhre befindliche Gallertauflösung hatte an Flüssigkeit gewonnen, und stellte die Farbe eines durch Säure gerötheten Tournefollappens wieder her; sie zersetzte erdige und metallische Mittelsalze, und der hierdurch entstandene Niederschlag löste sich in Salpetersäure, jedoch ohne Aufbrausen, gänzlich wieder auf; kurz, sie verhielt sich in allen Prüfungen einer Alkalilösung vollkommen gleich.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, nur daß

die Verbindung mit der Säule 16 Stunden währte. Die Erscheinungen waren dieselben, ausser dafs die Gallertauflösung, welche mit dem negativen Pole verbunden war, nicht nur wasserhell, sondern auch sehr viel dünnflüssiger geworden war. Ich versetzte sie mit schwefelsaurem Kupfer so lange, als noch eine Trübung entstand, trennte dann durch ein Filtrum den entstandenen Niederschlag, und liefs die durchgelaufene Flüssigkeit in gelinder Wärme bis zur Trockne abdampfen. Der salzige Rückstand wurde mit kohlensaurem Kali gerieben, es zeigte sich aber nicht die geringste Spur von frei gewordenem Ammonium. Das erzeugte Alkali mufs also entweder Kali oder Natrum gewesen seyn, jedoch möchte ich mehr für letzteres stimmen, wie mich einige in dieser Hinsicht angestellte Versuche lehrten.

Mehrere Versuche mit Gallert gaben stets dieselben Resultate; nur mufste ich zwei Mahl auf Bildung von Blausäure schliessen; denn als ich die positiv galvanisirte Flüssigkeit mit etwas Eisenauflösung mischte, trübte sich die Flüssigkeit, und erhielt, als sie einige Zeit der Luft ausgesetzt war, eine blaue Farbe.

Versuch 7. Eine ähnliche Auflösung des *arabischen Gummi* wurde mit der Säule verbunden, und 8 Stunden in ununterbrochener Einwirkung gelassen. Auch hier zeigte die Prüfung Salzsäure und Alkali in der galvanisirten Flüssigkeit.

Versuch 8. Um mich zu überzeugen, dafs die erhaltenen Resultate nicht etwa von der Verände-

rung herrührten, welche der Gallert durch die Einwirkung der Luft erlitten haben konnte, stellte ich in einem Zuckerglase während 24 Stunden eine Gallertauflösung der Luft bloß, und prüfte sie hernach; aber keins der Reagentien zeigte die Gegenwart von Salzsäure oder Alkali.

Verfuch 9. *Eiweiß*, welches 8 Stunden auf dieselbe Art mit der Säule in Verbindung gebracht war, zeigte bei seinen Prüfungen eine kaum merkliche Spur von Säure und Alkali.

Verfuch 10. Reines *Fett*, welches durch gelinde Erwärmung flüssig erhalten wurde, blieb mit der Säule 16 Stunden lang in Verbindung, ohne daß sich die geringste Gasentbindung an einer der Nadeln oder die geringste Veränderung in der Natur des Fettes zeigte.

Verfuch 11. Ich brachte nun zuletzt noch eine Auflösung von *salpetersaurem Silber*, (1 Theil gegen 16 Theile Wasser,) auf die oft benannte Art, mit der Säule 6 Stunden lang in Berührung, damit, im Fall sich Salzsäure bilden sollte, fogleich salzsaures Silber sichtbar erzeugt werden möchte. An der Nadel des negativen Pols zeigte sich gar keine Gasentbindung, wohl aber eine Reduction des Silbers in sehr schöner dendritischer Form. Die Nadel des positiven Pols färbte sich purpurfarben, entband Gasblasen, und es bildeten sich an ihr nach einiger Zeit kleine sehr dunkelgrau gefärbte und schwach glänzende vierseitige Pyramidalkrystalle. In beiden Röhren blieb die Flüssigkeit ganz farben-

los und ohne alle Trübung, so wie sich auch bei den damit angestellten Versuchen keine Spur von Salzsäure zeigte. Die an der positiven Nadel gebildeten Kryrstalle lösten sich sehr langsam, unter Entbindung von Gasblasen, in Salpetersäure auf. Sollten diese Kryrstalle überoxydirtes Silber mit etwas Salpetersäure seyn? — Derselbe Versuch wurde unter Erhaltung derselben Resultate wiederholt.

Diesen Versuchen zufolge würde der Gallert derjenige Stoff seyn, dem die Säure- und Alkalibildung vorzüglich zugeschrieben werden müßte. Denn nur Wasser, das mit diesem Stoffe oder mit solchen, welchen Gallert beigemengt ist, sich in Verbindung befindet, ist vermögend, Säure und Alkali zu erzeugen. Die Bestandtheile des Gallerts sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Es entsteht daher die Frage, wie das Verhältniß dieser Stoffe durch die Einwirkung der positiven Seite der Säule verändert werde, um Salzsäure, und wie durch die Einwirkung der negativen Seite, um Alkali zu bilden? Eine genaue Zerlegung des Gallerts an und für sich, und dessen, welcher der Einwirkung der Säule ausgesetzt worden, dürfte uns vielleicht auf den rechten Weg führen, um nicht nur die Bestandtheile der Salzsäure und des Alkali, sondern auch das *Wie* der Bildung derselben durch die voltaische Säule zu enträthseln. Dafs, wie Pacchiani schloß, die Salzsäure ein Oxyd des Wasserstoffs sey, welches weniger Sauerstoff als das Wasser enthält, scheint mir, aus den

angestellten Versuchen, wo so viel Elemente sich in gleichzeitiger Wirkung befinden, nicht hervor zu gehen. Auch Alkali würde dann ein ähnliches Oxyd seyn müssen, das nur weniger Wasserstoff als das Wasser besitzt, und dieses scheint mir sehr unwahrscheinlich zu seyn. Endlich ist Pacchiani's Lehre nicht so ganz neu. Schon Girtanner *) behauptete, die Salzsäure bestehe aus Sauerstoff und Wasserstoff, wogegen Tassaert **) sich bemühte, zu zeigen, daß Girtanner aus seinen in dieser Hinsicht angestellten Versuchen unrichtige Folgerungen gezogen habe. Berthollet ***) glaubte aus mehreren Versuchen schließen zu müssen, daß die Salzsäure aus Sauerstoff mit wenig Wasserstoff und mehr Stickstoff bestehe. Auch die feuerbeständigen Laugenfalze zählte Girtanner †) unter die Körper, welche aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehen, in welchen die Verbindung sehr innig sey. Auf welche Versuche er sich hierbei stützte, dies zu sagen hat er freilich unterlassen.

*) Anfangsgründe der antiphlogistischen Chemie, 1795, Seite 154.

**) Allgemeines Journal der Chemie v. Scherer, Band 4, Seite 418 u. f. w.

***) Dasselbe Journal, Band 5, S. 509.

†) Eben daselbst, Band 4, Seite 233 u. f. w.