X.

Bemerkungen über die Eigenthümlichkeit der Ameisensäure;

von

A. F. Gehlen.

(Der physikalisch-mathematischen Klasse der königl. Akad. d. W. vorgelegt den 30. December 1809.)

Erste Abtheilung.

1. Die Chemie bietet mehrere Beyspiele dar, wie sie, nicht mehr sehr weit von einem Ziele, wegen Nichtbeachtung des bereits zurückgelegten Weges weit zurückschritt, so, dafs es vieler Arbeit bedurfte, sie wieder auf den vorigen Punkt zu bringen, von welchem ausgehend diese Arbeit weit fruchtbarer angewandt worden wäre, jenem Ziele näher zu kommen. Ein ähnliches Beyspiel, sollte es auch Manchem von keinem sehr grofsen Belange scheinen, giebt uns die Ameisensäure.

Nachdem Mehrere schon die Beobachtung mitgetheilt hatten, dafs blaue Blumen in einem aufgerührten Ameisenhaufen roth würden, richtete John Wray (Philos. Transact, 1670. Vol. V. № 68. p. 2063 — 2066) aufs Neue die Aufmerksamkeit darauf, indem er ähnliche Beobachtungen von Dr. Hulse und Samuel Fischer

 mit-

mittheilte. Letzterer schlofs aus der ähnlichen Wirkung verschiedener Säuren, dafs auch die von den Ameisen ausgesprizte Flüssigkeit, welche jenen Erfolg bewirkte, eine Säure seyn müsse. Er fand, dafs durch Destillation der Ameisen, entweder für sich oder mit Wasser, auch wirklich eine Säure erhalten werde, dem Essig- oder dem Grünspangeiste ähnlich, welche mit Eisen eine zusammenziehende Tinctur und Eisensafran gebe und mit Bley einen guten Bleyzucker. Letzterer zeichne sich vor dem mit Essig bereiteten dadurch aus, dafs er durch die Destillation denselben sauren Spiritus zurück gebe, wogegen man von dem gewöhnlichen Bleyzucker nur brenzliches Oel und ein nicht saures Wasser erhalte.

Seitdem hat dieser Gegenstand von Zeit zu Zeit mehrere Chemiker beschäftigt; doch begnügten sie sich meistens, die Gegenwart einer Säure darzuthun, ohne weiter ihre Natur zu untersuchen, wie z. B. Homberg (Mém. de l'Academie A. 1712, p. 269), C. Neumann (Med. Chymie 1753, Bd. 3 S. 38—67), der 1728 auch bemerkte, dafs die Ameisen in der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel geben, (was jedoch früher schon von Sperling — Dissert. de chymica formic. analysi. Viteb. 1689 — geschehen war) und die in physiologischer Hinsicht interessante Beobachtung mittheilt, dafs die sogenannten Ameiseneyer, welche bereits vollkommene Ameisen enthielten, als er sie auf gleiche Art, wie die Ameisen, behandelte, nicht das Mindeste von Säure gaben (S. 55 a. a. O.). Der erste, welcher die Säure selbst einer genauern Prüfung und Vergleichung, in ihrem Verhalten zu verschiedenen Körpern, unterwarf, ist der genaue Marggraf (Chem. Schriften 1768, 1. Thl. S. 320 — 330). Er fand zugleich in den Ameisen auch noch ein fettes Oel. Die Säure untersuchte er in ihrem Verhalten mit Kali und Natron, dem Kalk, und mit verschiedenen Metallen und Metalloxyden, und erhielt aus dem Erfolge seiner Versuche das Ergebnifs: dafs sie zwar der Essigsäure nahe komme, doch nicht in allen Stücken ihr gleich sey. Am ausführlichsten

und

und gründlichsten aber haben J. Afzelius Arvidson und Peter Oehrn diese Säure untersucht, (Dissertat. chemica de acido formicarum, Lipsiae 1777. 4, übersetzt in Baldinger's neuem Magazin für Aerzte, 2ten Bds. 2tem St. S. 102 — 129). Sie prüften vorzüglich ihr Verhalten zu den verschiedenen Alkalien, Erden und Metallen, und die Eigenschaften der daraus entstehenden Verbindungen. Aus der Verschiedenheit der letztern von denen der Essigsäure thun sie auf eine überzeugende Art die Eigenthümlichkeit der Ameisensäure dar: indem, unter andern, letztere mit dem Kalk spathförmige, schön durchsichtige, Krystalle bildet von würflichter, meist schrägwürflichter, Gestalt, die an der Luft beständig, bey mittler Temperatur in acht Theilen Wasser auflöslich, im Alkohol unauflöslich, sind; wogegen die Essigsäure damit nadelförmige, an der Luft verwitternde, im Wasser leicht auflösliche, Krystalle giebt, die auch im Weingeist auflöslich sind. Die *Bittererde* erzeugt mit der Ameisensäure ein im Wasser schwer, im Alkohol gar nicht auflösliches Salz, das in kleinen haarförmigen durchsichtigen Krystallen anschiefst, welche, von einem Mittelpunkte ausgehend, halbkugelige Zusammenhäufungen bilden; wogegen die Essigsäure mit ihr eine an der Luft zerfliefsliche, in Alkohol leicht auflösliche, Masse hinterläfst. Das *Kupferoxyd* schiefst mit der Ameisensäure in schön blauen, würfligen, durchsichtigen Krystallen an, welche an der Luft zu einem weifsen Pulver zerfallen, und in der Hitze keine Säure ausgeben; wovon die Beschaffenheit der Krystalle des essigsauren Kupfers in Gestalt, Farbe, Verhalten im Feuer u. s. w. gänzlich abweicht. Mit dem *Zinkoxyd* tritt die Ameisensäure zu einer Verbindung zusammen, von der schon Marggraf bemerkt, „dafs sie in gar artigen festen Krystallen, ganz anderer Art, als das essigsaure Zink, anschiefse" und von welcher Arvidson und Oehrn anführen, dafs sie mehrentheils zusammengewachsene Krystalle gebe; die aber bisweilen genau würflig, klar wie Glas, und so schwer auflöslich wären, dafs sie in mittler Temperatur 20 Theile Wasser erforderten; die Essigsäure hingegen bildet mit dem Zink sechs-

sei-

seitige oder rautenähnliche Blätter von talkartigem Ansehen. Mit dem rothen *Quecksilberoxyde* verbindet die Ameisensäure sich fast gar nicht, wie ebenfalls schon Marggraf bemerkte, sondern sie stellt es gröfsten Theils zu laufendem Quecksilber wieder her, da die Essigsäure solches reichlich auflöset. Endlich drücken die beyden schwedischen Chemiker ihren Beweisen für die Eigenthümlichkeit der Ameisensäure dadurch das Siegel auf, dafs diese, zu einem gleichen specifischen Gew. mit der Essigsäure gebracht, in ihrer Sättigungscapacität für die Basen von letzterer gar sehr abweiche, und dafs sie die Essigsäure aus ihren Verbindungen austreibe. Auch wurde seitdem diese Eigenthümlichkeit von den Chemikern anerkannt. Zwar erregte Hermbstädt, welcher die Darstellungsart der Säure verbesserte, und mehrere Punkte in der chemischen Untersuchung der Ameisen selbst näher bestimmte, Zweifel über dieselbe. (Dessen physikalisch-chemische Versuche und Beobachtungen, 1789. Bd. 2. S. 3—36.) Wenn man aber auf den Sinn des von ihm Gesagten sieht und es in die heutige Sprache der Chemie übersetzt, so that er nur dar, dafs die Ameisensäure und Essigsäure einerley säurefähige Grundlage haben. Nur Gren, der sich bisweilen Einseitigkeit und Mangel an Umsicht zu Schulden kommen liefs, wollte sie nicht als eine besondere Säure anerkennen, ohne doch irgend einleuchtende Gründe anzuführen (S. Handbuch der Chemie 2te Aufl. 1794. Bd. 2. S. 386.). Richter's vergleichende stöchyometrische Versuche indessen (Ueber die neuern Gegenstände der Chemie, 1796, St. 6. S. 135 — 154.) befestigten die Ueberzeugung davon aufs Neue, und so stand seitdem die Sache, als 1803 Fourcroy auftrat und durch von ihm und Vauquelin angestellte Versuche darthun wollte, dafs die Ameisensäure ein Gemisch von Essigsäure und Aepfelsäure sey, welche letztere auch bereits Hermbstädt (a. a. O.) nebst Weinsteinsäure, als in dem ausgepreſsten Safte der Ameisen vorhanden, angiebt (Annales du Muséum d'hist. nat. T. I. p. 333—345; n. allg. Journ. d. Chem. Bd. 2. S. 42—52.). Sie digerirten dazu die zerquetschten Ameisen einige

nige Tage mit Weingeist, destillirten letzteren von der erhaltenen Tinctur wieder ab und sättigten die von der Destillation rückständige, von einem während derselben ausgeschiedenen braunen Satz befreyete, Flüssigkeit mit Kalk. Ein Antheil dieser neutralisirten dicklichen Flüssigkeit wurde mit der Hälfte concentrirter Schwefelsäure, die mit 2 ½ Theilen Wasser verdünnt worden, der Destillation ausgesetzt. Die überdestillirte Säure „gab, mit Kali gesättigt, „wahres essigsaures Kali, welches die Feuchtigkeit der Luft anzog, „auf den Zusatz von concentrirter Schwefelsäure einen stechenden, „dem Radikalessig ähnlichen, Dunst verbreitete, und in der Auflö„sung des salpetersauren Quecksilbers einen blättrigen Niederschlag, „wie gewöhnliches essigsaures Kali, bewirkte." Man kann seine Verwunderung nicht bergen, wie die genannten beyden Chemiker sich an einer so oberflächlichen Prüfung begnügen konnten, um Folgerungen aus ganzen Versuchs-Reihen, wie die Marggraf's und Arvidson's und Oehrn's, umzustofsen, und es wird dieses nicht anders erklärlich, als durch die Annahme, dafs sie die Schriften dieser von ihnen angeführten Chemiker gar nicht nachgelesen haben. Letzteres ergiebt sich auch daraus, dafs sie diese Chemiker die Einerleyheit (identité) der beyden Säuren behaupten lassen, da sie doch, besonders die letztgenannten, sich im Gegentheile auf das Bestimmteste wider dieselbe erklären; auch daraus, dafs sie der Meinung sind, die früheren Chemiker seyen durch die Aepfelsäure getäuscht worden, welche die Eigenschaften der vermeinten Essigsäure abgeändert habe, da sie in den angeführten Schriften dieser Chemiker finden mufsten, dafs sie sich zu ihren Versuchen immer der *destillirten* Säure bedient. Auch machte sehr bald Süersen, dessen Arbeiten sich durch Gründlichkeit und Genauigkeit auszeichnen, auf letzterwähnten Umstand aufmerksam und zeigte durch abermalige vergleichende stöchyometrische Versuche die Verschiedenheit beyder Säuren (N. allg. Journ. d. Chemie, 1804. Bd. 4. S. 3—16.). Er bemerkte zugleich an dem ameisensauren Kali, bestimmter als von Arvidson und Oehrn geschehen war,

die

die auszeichnende Eigenschaft, in gelinder Wärme flüssig zu werden, ohne Feuchtigkeit fahren zu lassen und zu dampfen, so dafs, wenn man, in der Meinung, durch fortgesetzte Hitze das Salz trocken zu erhalten, die Hitze verstärkte, ein Antheil des Salzes zersetzt, bey der Entfernung vom Feuer aber und fortwährendem Umrühren bis zum Erkalten solches in ein trocknes weifses Salzpulver verwandelt wurde, das an der Luft zerflofs; das essigsaure Kali hingegen läfst sich in der Wärme zur völligen Festigkeit bringen. Umgekehrt giebt Richter (a. a. O.) das Verhalten des ameisensauren Ammoniums an, indem es sich leicht zu einem weifsen Salze eintrocknen lasse, das essigsaure gegentheils, ohne trocken zu werden, verflüchtigt werde, wenn seine Auflösung bis auf einen gewissen Punkt abgedampft worden.

Unter den deutschen Chemikern, wenigstens solchen, welche sich gründliches Studium der vorhandenen Thatsachen zur Pflicht machen, ist nach allem Angeführten auch gar kein Zweifel an der Eigenthümlichkeit der Ameisensäure mehr vorhanden. (Man sehe z. B. Bucholz's neue Ausgabe von Gren's Grundrifs der Chemie 1809. Bd. I. S. 469.) Nicht so bey den auswärtigen. Thomson, der sich sonst durch viele Erfahrung und richtige Beurtheilung experimentaler Arbeiten, so wie durch Kenntnifs nicht blofs der englischen Literatur auszeichnet, läfst sich (2te Auflage seines Systems der Chemie, in Wolff's Uebersetzung Bd. 4. S. 408.) gänzlich von Fourcroy und Vauquelin's Autorität leiten. In der 3ten Auflage aber (Riffault's franz. Uebers. T. 3. P. 236—241.), nachdem er Süersen's Abhandlung kennen gelernt hatte, der er die verdiente Gerechtigkeit widerfahren läfst, kommt er davon zurück. Jedoch schliefst er den Artikel über die Ameisensäure folgender Mafsen: „obgleich die Versuche der deutschen Chemiker „hinreichend sind, eine Verschiedenheit zwischen der Ameisen- und „Essigsäure darzuthun, so ist doch ihre Aehnlichkeit aus andern „Rücksichten so grofs, dafs dieser Streitpunkt noch durch ausge-

„dehntere

„dehntere Untersuchungen aufgeklärt zu werden verdient. Vorzüg-
„lich müfste man eine Prüfung der Salze vornehmen, welche die
„Ameisensäure mit den verschiedenen Basen bildet, um sich zu ver-
„sichern, ob diese Säure nicht selbst eine Verbindung der Essig-
„säure mit irgend einer unbekannten Substanz ist." Es ist zu bedauern, dafs dieser Chemiker nicht auch von Arvidson's und Oehrn's, so wie von Richter's Arbeiten nähere Kenntnifs gehabt hat, welche die Verbindungen der Ameisensäure mit den verschiedenen Basen sehr ausführlich behandeln; er würde bey den erstern auch gefunden haben, dafs sie durch trockne Destillation keine Säure aus dem ameisensauren Bley erhielten, in Hinsicht dessen Th. auf die oben angeführte entgegengesetzte Angabe Fischer's aufmerksam macht. Auch der verehrte Berthollet hat, dieses Mahl die eigene Prüfung unterlassend, ganz auf Fourcroy's und Vauquelin's Aussage gebaut, und nimmt die Identität der beyden Säuren als von ihnen dargethan an. (S. seine Einleitung zu Riffault's Uebersetzung des Thomson'schen Werks T. I. P. 47.)

Unter diesen Umständen, da so geachtete Chemiker in Hinsicht dieses Gegenstandes theils noch unentschieden, theils auf erweislich falschem Wege, sind, habe ich geglaubt, dafs die Klasse es werth halten dürfte, nochmals einige Augenblicke bey demselben zu verweilen und sich einige Versuche vorlegen zu lassen, welche die Chemiker in den Stand setzten, darüber endliche Entscheidung fassen zu können. Um so mehr glaubte ich diefs, da Fourcroy, nachdem ich auf einige gegen seine Behauptung sprechende Punkte aufmerksam gemacht (Annales de Chimie T. 60. p. 78.), neuerdings sich von der Richtigkeit derselben überzeugt zu haben vorgiebt, nur dafs die vorher vermeinte Aepfelsäure jetzt Phosphorsäure seyn soll (Annales du Muséum etc. T. 9. P. 411. u. Journal für die Chemie, Phys. etc. Bd. 5. S. 716.), auch, weil die Klasse sich dadurch gegen die immer gemeiner werdende, und besonders von den Franzosen oft ein wenig zu weit getriebene, Vernachläfsi-

gung älterer Thatsachen, *von welchen*, wenigstens ihrem Vorhandenseyn, *man doch Kenntnifs hat*, erklärt.

2. Zu der Darstellung der, in den zu erzählenden Versuchen angewandten, Ameisensäure hatte ich den folgenden Weg eingeschlagen, der sich auf die Leichtigkeit gründet, mit welcher das ameisensaure Kupfer sich rein darstellen läfst, und sich dadurch zur Gewinnung ganz reiner Ameisensäure darbietet. Der ausgeprefste Saft einer ansehnlichen Menge zerquetschter Ameisen wurde mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, deren Mächtigkeit bekannt war, neutralisirt und dann noch etwas damit übersättigt, die trübe Flüssigkeit hierauf mit einer Auflösung des durch Sieden mit Salpetersäure zur höchsten Oxydation gebrachten schwefelsauren Eisens versetzt, (S. van Stipriaan-Luiscius in „Antwoord op de Vraag over en volkomen voldoend, en tot hier niet bekend middel" etc. S. 30 fg. und den Auszug derselben im Journal für die Chemie und Physik Bd. 1. S. 634 — 636,) so lange noch Anzeigen einer Wirksamkeit desselben bemerkbar waren und bis die trübemachenden Theile sich aus einer schwach gelblich gefärbten klaren Flüssigkeit zu scheiden und abzusetzen anfingen, aus welcher sie durch ein Filter abgesondert und mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurden. Sämmtliche Flüssigkeit wurde, um einen kleinen Antheil mit Bedacht überflüssig zugesetzter Eisenauflösung zu zerlegen und dadurch zugleich einige noch zurückgebliebene extractive Theile niederzuschlagen, nachdem sie etwas abgedampft worden, mit kohlensaurem Kali gesättigt, die abfiltrirte Lauge bey gelinder Hitze bis zur dünnen Syrupsdicke verdunstet und sodann mit einer Menge Schwefelsäure, hinreichend, die zur Neutralisirung des Ameisensaftes aufgegangene Auflösung des kohlensauren Kali nicht nur zu sättigen, sondern selbst zu säuern, der Destillation bis zur anscheinenden Trockne unterworfen. Der Rückstand in der Retorte war bräunlich; die übergegangene Flüssigkeit sehr sauer, nicht schwefelig. Sie wurde nach und nach mit kleinen Antheilen frisch gefälle-

fälleten kohlensauren Kupferoxydes versetzt, bis sich dieses auch bey fortgesetztem Digeriren nicht mehr auflösen wollte, und die blaue Auflösung sodann durch gelindes Abdunsten und Abkühlen zur Krystallisation befördert. Es schossen schöne grofse durchsichtige Krystalle an, von blauer Farbe, deren durch gleiche Behandlung der übrigen Lauge noch mehrere gewonnen wurden, die aber späterhin eine grünliche Schattirung annahmen, bis zuletzt eine schön grüne Mutterlauge übrig blieb, die sich nur schwer zu unregelmäfsigen Krystallen bringen liefs. Sämmtliche ersterwähnte Krystalle wurden durch nochmalige Auflösung und Krystallisirung gereinigt, so dafs sie durchaus eine blaue Farbe besafsen. Diese Krystalle dienten mir nun zu einer vergleichenden Untersuchung mit dem krystallisirten essigsauren Kupfer, so wie zur Darstellung der Säure, die zur Vergleichung eben so auch aus dem essigsauren Kupfer geschieden wurde. Das Nachfolgende wird daher die Untersuchung beyder gleichlaufend vor das Auge stellen.

3.

Ameisensäure.

Es wurden 13 Unzen des gepülverten Salzes angewandt, welche in einer Retorte mit 8 Unzen 310 Gran rectificirter Schwefelsäure von 1,864 spec. Gewichts = der erforderlichen Menge von schwefelsaurer Masse, die zur Umänderung der in dem genannten Salze befindlichen Verhältnifs-Menge von Kupferoxyd erforderlich war, + den 3ten Theil derselben zur Vergröfserung des chemischen Moments, der Destillation

Essigsäure.

Auf gleiche Weise wurden, in derselben Sandkapelle, zugleich 13 Unzen essigsaures Kupfer mit 9 Unzen 332 Gr. Schwefelsäure von demselben spec. Gewichte der Destillation unterworfen. Beym Aufgiefsen der Säure auf das gepülverte Salz enthanden sich augenblicklich weifse Dämpfe, welche auch die Vorlage anfüllten und den bekannten eigenthümlichen Essiggeruch verbreiteten. Die Erhitzung war so stark, dafs man

tion ausgesetzt wurden. Sobald die Schwefelsäure auf das Salz kam, entstand einiges Aufschäumen in ziemlich grofsen, nicht zähen, Blasen. Es erschienen kaum einige Dämpfe, die sich nicht viel über die Oberfläche erhoben; die Erhitzung war mit der bey dem essigsauren Kupfer gar nicht zu vergleichen. Es zeigte sich kein saurer Geruch, hingegen ein anderer, der dem bey Auflösung kohlenstoffhaltigen Eisens in Salzsäure ganz ähnlich war. Späterhin aber, als die Retorte, welche neben der das essigsaure Kupfer enthaltenden in demselben Sandbade lag, heifs wurde, zeigte sich am Tubulus der Vorlage der eigenthümliche Geruch eines gestörten Ameisenhaufens, nur in verstärktem Grade. Die Tropfen fielen bedeutend langsamer, als bey dem essigsauren Kupfer. Das erhaltene Destillat betrug 6 Unzen 470 Gr. Es war ein wenig schwefelig und wurde deshalb mit 30 Gran Mennige geschüttelt, deren Farbe gröfsten Theils bald in die weifse umgeändert wurde. Da essigsaures Silber in einigen mit Wasser verdünnten Tropfen des Destillats keine man die Retorte unten mit der blofsen Hand nicht anfassen konnte. Die Säure gieng bey nachher angewandter Hitze in schneller fallenden Tropfen und mit den bekannten öligen Streifen über. Der zuerst übergehende Antheil krystallisirte (bey der dem Frostpunkte nahen Temperatur,) in der Vorlage. Späterhin verging aber diese krystallinische Beschaffenheit, und das ganze Destillat besafs die Eigenschaft, zu krystallisiren, nicht; ohne Zweifel, weil zuletzt Wasser übergegangen war, das vorher von der überschüssigen Schwefelsäure, und als Krystallwasser des schwefelsauren Kupfers, zurück gehalten wurde. Die übergegangene Säure betrug 8 Unzen 200 Gr. und war weit stärker schwefelig, als die Ameisensäure; daher sie auch viel mehr Mennige erforderte, von welcher in kleinen Antheilen so lange unter anhaltendem Schütteln zugesetzt wurde, bis essigsaures Silber von der abgehellten Flüssigkeit nicht mehr verändert wurde, worauf man solche rectificirte. In diesem Zustande waren 7 Unzen 314 Gr. Säure wieder erhalten worden, welche durch die

keine Veränderung bewirkte, so wurde es rectificirt, worauf es noch 6 Unzen 410 Gr. wog. Die verdünnten Auflösungen des essigsauren Baryts und essigsauren Silbers zeigten, mit dieser Säure versetzt, auch nach 24 Stunden nicht die mindeste Veränderung. In diesem Zustande besafs sie folgende Eigenschaften.

a. Sie riecht sehr sauer und stechend; und wenn die Hrn. Fourcroy und Vauquelin den Geruch mit dem des Radikalessigs vergleichen, so kann es nur in dieser Hinsicht geschehen. Denn sonst zeichnet sich diese Säure durch das Eigenthümliche im Geruch aus, das man bey dem Quetschen der Ameisen empfindet, und das von dem Essiggeruch gar sehr verschieden ist.

b. Ihr Geschmack ist, im verdünnten Zustande, mehr rein sauer, ohne einen besondern Nebengeschmack zu zeigen.

c. Sie bleibt auch im concentrirtesten Zustande (bey der Ausscheidung aus dem zur Trockne abge-

die nebengenannten Reagentien ebenfalls keine Veränderung erlitt, und bey den gleichen Prüfungen, welchen die Ameisensäure unterworfen wurde, sich verhielt, wie folgt.

a. Der Geruch dieser Säure ist der bekannte ausgezeichnete Essiggeruch; das Flüchtigsaure, Stechende, fand bey ihr noch in höherm Grade Statt, als bey der Ameisensäure, wie denn das auch ihrer gröfsern Ausdehnsamkeit entspricht.

b. Im Geschmack der verdünnten Säure findet man das Auszeichnende des Essigs; auch ist sie, bey gleich grofser Verdünnung, viel saurer als die Ameisensäure.

c. Die auf gleiche Weise ausgeschiedene Essigsäure hingegen krystallisirt schon in einer Temperatur,

abgedampften ameisensauren Natron durch 1½ Mahl seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure), in einer tief unter den Gefrierpunkt gehenden Temperatur flüssig. Schon Lowitz beobachtete (von Crell's chemische Annalen 1793. I. S. 221.), dafs die durch saures schwefelsaures Kali aus dem ameisensauren Natron ausgetriebene Ameisensäure auch in der gröfsten Kälte, selbst in einer künstlich verstärkten (von Crell's Annalen 1802. I. S. 24.), nicht krystallisire, und sich also wesentlich von der Essigsäure unterscheide.

d. Die oben gedachte, aus dem ameisensauren Kupfer dargestellte, Säure hatte, in der Temperatur von + 16° R., ein spec. Gewicht von 1116,8, was nahe mit Süersen's Angabe stimmt (N. allg. Journ. der Chemie Bd. 4. S. 11.), der es bis 1113 angiebt. Mit gleich viel Wasser gemischt, wobey keine Erwärmung merklich war, war das spec. Gewicht 1060; nach Zusatz von noch 2 Theilen (also überhaupt 3) Wasser betrug es 1029,6. Es war also keine merkliche Verdichtung eingetreten;

peratur, die noch über dem Gefrierpunkt des Wassers steht, wie dieses Lowitz entdeckt und ausführlich entwickelt hat (von Crell's Annalen 1790. I. S. 206 fg.), nachdem früher schon der Graf Lauragais, und nach ihm Courtenvaux, die Säure aus dem krystallisirten essigsauren Kupfer anschiefsen gesehen, die jedoch den Grund davon aufser der Säure selbst suchten.

d. Die auf gleiche Weise dargestellte Essigsäure hatte, in gleicher Temperatur, ein specifisches Gewicht von 1070,9; nach Versetzung mit gleich viel Wasser betrug es 1055,3 und nach Zusatz noch zweyer Theile Wasser 1030,3. Die Erwärmung bey der ersten Mischung war nicht sehr merklich. Da nach der Rechnung die specifischen Gewichte der Gemische hätten = 1035,4 und 1017,7 seyn sollen, so ist eine bedeutende Verdichtung eingetreten. — Ich habe, wie der Klasse bekannt ist,

ten; denn nach der Rechnung hätten es 1058,4 und 1029,2 seyn müssen, so dafs nur der geringe Unterschied von 0,0016 und von 0,0004 Statt findet. Ich mögte daher zweifeln, dafs bey dieser Säure eine ähnliche Anomalie in dem Verhältnisse der Acidität zu dem spec. Gewichte eintrete, wie ich sie bey der Essigsäure beobachtet, worüber ich mich dieses Mahl, aus Mangel einer zureichenden Menge der unter *c.* erwähnten Säure, nicht unterrichten konnte.

ist, vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, und seitdem durch bestimmte, mit Hrn. Lichtenberg angestellte, Versuche (N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 694.) die Richtigkeit derselben dargethan, dafs die Essigsäure, auf der höchsten Stufe der Concentration, also bey der gröfsten Acidität, ein bedeutend geringeres spec. Gewicht annehme, als sie auf niedrigeren Stufen besitzt, und dafs demnach ihre Acidität, innerhalb gewisser Grenzen, mit dem spec. Gew. nicht, wie sonst gewöhnlich, im geraden, sondern im umgekehrten Verhältnisse stehe. Berthollet, dem ich von dieser Beobachtung Nachricht gab, leitete die Thatsache daraus ab, dafs die Essigsäure von Natur eine grofse Tendenz zur Gasform habe, und, um möglichgröfste Verdichtung zu erleiden, eines bestimmten Antheils Wasser bedürfe (N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 6. S. 502.) Ohne dieser frühern Vorgänge zu gedenken, hat Herr Mollerat (in den Annales de Chimie T. 68, p. 88) meine Beobachtung, wie Berthollet's Erklärung derselben, bestätigt. In der zweyten Abtheilung dieser Abhandlung werde ich der Klasse meine spätern, nach mehreren Gesichtspunkten hierüber angestellten, Versuche vorlegen.

e. 200 Gran krystallwasserleeres kohlensaures Natron bedurften zu ihrer Neutralisirung 1352 Gran der mit 3 Theilen Wasser verdünnten Ameisensäure *d.* und hinter-

e. Eben so viel trocknes kohlensaures Natron erforderten von der mit 3 Theilen Wasser verdünnten Essigsäure *d.* nur 1072 Gran, und gaben 290 Gran trockenen

hinterliefsen durch Abdampfen bis zur Trockne 228 Gran. Während des Neutralisirens zeigte das entweichende kohlensaure Gas Nichts von einem besondern Geruch; auch spürte man keinen während des Abdunstens der Lauge. Erst bey dem Trockenwerden dunstete ein etwas stechender Geruch nach Ameisensäure aus. Der Geschmack des Salzes in diesem Zustande war schwach erwärmend, ziemlich rein salzig, nur etwas schärfer als der des Kochsalzes und dabey nicht so intensiv salzig; hintennach schien er etwas schrumpfend bitter zu seyn. Nimmt man die Natronmasse im kohlensauren Natron zu 0,55 an, so würde das trockne ameisensaure Natron aus 48.3 Natron und 51,7 Säure bestehen, in so fern man letztere in diesem Zustande als wasserfrey ansehen darf.

ckenen Rückstand, der verhältnifsmäfsig beträchtlich mehr Raum einnahm, als das ameisensaure Natron. Bey der Neutralisirung entwich das kohlensaure Gas mit dem Geruch der Essigsäure, und eben dieser Geruch war auch während der ganzen Abdunstung, am stärksten aber beym Trockenwerden, vorhanden. Ihn besitzt bekanntlich selbst das trockene Salz in einigem Mafse. Der Geschmack des letztern in diesem trockenen Zustande ist Anfangs heifs, darauf salzig-bitter, mit dem Geschmack nach Essig vergesellschaftet. Unter gleichen Voraussetzungen, wie beym ameisensauren Natron, würde das essigsaure aus 37.93 Natron und 62,07 Säure zusammengesetzt seyn.

f. Um das Verhalten der Säure mit dem Alkohol in Hinsicht auf Aether-Erzeugung zu versuchen, wurden 2½ Unzen der in *a.* erhaltenen Säure mit eben so viel absolutem Alkohol gemischt und hingestellt. Es erfolgte bey der Mischung keine merkliche Temperatur-

f. Die Erscheinungen bey der Mischung und Destillation der Essigsäure mit absolutem Alkohol sind, mit Ausnahme des Geruchs nach Pfirsichkernen, an dessen Statt ein schwacher Geruch nach Essigäther vorhanden ist, fast gänzlich dieselben, wie bey der Ameisen-

peratur-Erhöhung. Nach 8 Stunden zeigte sich an dem Gemisch ein Geruch nach Pfirsichkernen, der nach 24 Stunden noch stärker war; hintennach, bey starkem Aufziehen, empfand man den stechenden Geruch der Säure. Nach 60 Stunden wurde die Flüssigkeit aus einer mit dem pneumatischen Apparat verbundenen Retorte, unter raschem Sieden, bis zur Trockne abgezogen. Es entband sich dabey kein Gas, sondern nur ein Antheil der, durch die Dämpfe ausgetriebenen, Luft der Gefässe wurde erhalten. In der Retorte blieb kein Rückstand; es zeigten sich blofs zuletzt einige kleine weifse Kreise auf dem Boden derselben, von mattem, gleichsam erdigen, Ansehen. Das Uebergegangene wurde in die Retorte zurückgegeben, und unter raschem Sieden die gröfsere Hälfte abgezogen. Diesem zweyten Destillate setzte ich einige Drachmen Wasser und dann in sehr kleinen Antheilen verdünnte Aetzlauge zu, da ich dann nach einem gewissen Zeitpunkte sich wirklich Aether absondern sah, der etwas über zwey Unzen wog. Dieser wurde bey kaum fühlbarer Wärme nochmals rectificirt, so dafs nur $\frac{5}{8}$ übergingen, und in diesem Zustande zeigte er folgende Eigenschaften in Vergleichung mit Essigäther:

f, *α*. Er besitzt einen angenehmen, feinen, dabey sehr starken, Geruch nach Pfirsichkernen, was auch W. H. S. Bucholz anführt, der diesen Aether zuerst darstellte (von Crell's Neueste Entdeckungen in der Chemie 1782. Bd. 6. S. 55.) Man bemerkt diesen Geruch auch an gutem Spiritus formicarum der Apotheken, und er veranlafste einst den sel. Rose und mich, zu versuchen,

f, *α*. Der Essigäther besitzt bekanntlich einen ganz eigenthümlichen Geruch, der etwas von dem der Essigsäure hat.

sensäure. (Vgl. Gehlen's N. allg. Journ. der Chemie Bd. 5. S. 690.) Was die Erhaltung von Aether aus der destillirten Flüssigkeit betrifft, so besteht darüber noch ein Streit zwischen den deutschen und französischen Chemikern, den ich in der zweyten Abtheilung dieser Abhandlung zu entscheiden suchen werde.

versuchen, ob hier nicht Blausäure sey, die wir aber nicht fanden, was jedoch noch nicht entscheiden dürfte, da der Alkohol unter gewissen Umständen zersetzend auf die Blausäure zu wirken scheint (man vergl. meine Erfahrungen hierüber im Journal f. die Chemie und Physik Bd. 2. S. 730—731.), und dieser giftige Stoff auch in einem Zustande vorhanden seyn kann, in welchem er kein Berlinerblau mehr giebt. Unser College Ritter bemerkte gegen mich, dafs hier vielleicht auch ein Zusammenhang mit der Giftigkeit der Verletzung durch Ameisen etc. etc. Statt finden mögte. Ich werde diesem Gegenstande, besonders auch mit Rücksicht auf das ätherische Oel der Ameisen, noch weiter nachforschen.

f, β. Der Geschmack des Ameisenäthers ist auch angenehm nach Pfirsichkernen, hintennach aber äufserst stark nach Ameisen. — Ich glaube nicht, dafs der angeführte Geruch und Geschmack etwa von irgend einem Stoffe herrühren, welcher der Säure als solcher nicht wesentlich ist. Es scheint mir, dafs ein solcher Stoff, z. B. ätherisches Oel, irgend ein thierischer Stoff etc. etc., bey der Reihe von Prozessen, welche die Säure durchgehen mufste, ehe sie zur Erzeugung des Aethers angewandt wurde, kaum noch damit verbunden geblieben seyn könne. Für diese Meinung spricht auch die geruchlose Entwickelung des kohlensauren Gases bey der Neutralisirung in *e;* wogegen z. B. bey der Neutralisirung von Benzoësäure, Bernsteinsäure, die von öligen Theilen noch nicht ganz frey sind, und enthielten sie solche auch nur noch in so kleiner Menge, dafs man sie selbst an grofsen Massen davon durch den Geruch nicht mehr bemerken kann, das entweichende kohlensaure Gas gleich einen besondern Geruch hat.

f. β. Der Geschmack des Essigäthers ist, wie bekannt, ebenfalls ganz eigenthümlich, wie der Geruch.

f, γ. Das specifische Gewicht verhält sich zu dem des Wassers in

f. γ. Das spec. Gewicht des auf gleiche Weise rectificirten Essigäthers

in einer Temperatur von 14° R. = 0,9157 : 1,0000.

äthers fand sich in derselben Temp. = 0,8819.

f, δ. Er brennt mit blauer, an der Spitze und den Rändern weifsgelber Flamme.

f, δ. Die Farbe der Flamme ist ganz gleich; aber sie war bey gleicher Oberfläche kleiner.

f, ε. Vom Wasser bedarf er in einer Temperatur von 14° R. 9 Theile zur Auflösung.

f, ε. Der Essigäther erforderte dessen, in gleicher Temperatur, eben so viel, oder nur ganz wenig darüber.

Nach dem, was aus dem Vorhergehenden für die gänzliche Verschiedenheit der beyden Säuren folgt, will ich jetzt solche noch in der sehr abweichenden Beschaffenheit ihrer Verbindungen mit Basen nachweisen, nämlich der mit dem Kupferoxyd und mit dem Baryt.

4.

Ameisensaures Kupfer.

a. Das ameisensaure Kupfer ist von schön grünlich-blauer Farbe, die weit mehr ins Grüne fällt und weniger dunkel ist als die des schwefelsauren Kupfers; es ist vollkommen durchsichtig. Zerrieben stellt es ein weifses, ins Bläuliche fallendes, Pulver dar.

b. Die Form der Krystalle ist von der des essigsauren Kupfers gänz-

Essigsaures Kupfer.

a. Das essigsaure ist nur in sehr dünnen Splittern und bey starker Beleuchtung durchsichtig und von grünlichblauer Farbe; in dickern Stücken ist es undurchsichtig und dunkelgrün. Es ist leichter zerreiblich; das Pulver hat die Farbe des Grünspans.

b. Ueber die vergleichende Untersuchung der Krystalle des essigsauern

gänzlich verschieden. Hr. Prof. Bernhardi in Erfurt, dem ich nette, einzeln gewachsene, Exemplare davon übersandte, ist so gefällig gewesen, sie zu bestimmen und mir das Folgende darüber mitzutheilen:

„Die Krystalle des ameisensauren Kupfers stellten gröfsten Theils ungleich sechsseitige Prismen vor, die mit zwey, auf zwey gegenüberstehende Seitenflächen aufgesetzten, Flächen zugeschärft waren, Fig. 2. Tab. XII. Sie näherten sich zum Theil mehr der Säulenform; bey einer beträchtlichen Anzahl waren alle Flächen ziemlich gleich ausgedehnt, so dafs man sie weder zu der einen noch zu der andern jener beyden Formen zählen konnte. Die Krystalle zeigten also zehn Flächen, wovon die gegenüber liegenden völlig gleiche Lage hatten, und daher aus einerley Verhältnifs der Abnahme entsprungen seyn mufsten. Zwey derselben (P) waren rechtwinkelig; vier (b,b und die zwey ihnen gegenüber liegenden) fielen auf diese unter einem Winkel von ungefähr 128½° ein, und die vier übrigen (k,k und die ihnen

sauren Kupfers hat Hr. Prof. Bernhardi Folgendes mitgetheilt:

„Die mehrsten Krystalle des essissauren Kupfers bildeten schiefwinklige vierseitige Prismen, mit auf die spitzigen Seitenkanten schräg aufgesetzten Rautenflächen, welche jedoch auf die Flächen M auf beyden Seiten unter gleichen Winkeln einzufallen schienen Fig. 1. Tab. XII. Die Flächen M, M stofsen an den Kanten o, wie schon Delisle bemerkte, unter ungefähr 70° zusammen. Den Einfall der Fläche P auf die Kante o fand ich etwas über 116°. Bey mehreren Krystallen, Fig. 2. zeigten sich noch die Flächen α, wodurch die schärfsten Ecken abgestumpft wurden, und welche sich mit den Kanten o unter ungefähr 134½° vereinigten. Ein einziger, Fig. 3, bot auch die Flächen o dar, die durch ein gleiches Verhältnifs der Abnahme auf den Kanten o entstanden waren."

„Nach diesen Flächen liefs sich die Krystallisation des essigsauren Kupfers auf keine der gewöhnlichen rhomboëdrischen, octaedrischen

ihnen entgegengesetzten) unter einem Winkel von etwa 99°. Diese Figur liefs zunächst auf ein einfaches Rhomboidaloctaëder, als Grundform, schliefsen, welches durch die Flächen b b, k k gebildet würde, und wo die Flächen P durch einfaches Verhältnifs der Abnahme an den Endecken entsprängen. Da indessen jene Gestalt auch leicht dadurch entstanden seyn konnte, dafs auf die und jene Ecken oder Kanten eines Quadratoctaëders, und selbst eines Rhombenoctaëders zwey verschiedene Verhältnisse der Abnahme zwar gleichmäfsig, aber unvollständig, gewirkt hatten, und da sich ohne das Hinzukommen von andern Flächen nicht einmal mit Wahrscheinlichkeit über das Eine oder Andere entscheiden liefs, so hielt ich einen Versuch, sie auf erstere Form zurück zu führen, für zwecklos. Um aber auszumitteln, in welchem Verhältnisse ungefähr die Flächen b und k zu einander ständen, stellte ich mir ein rechtwinkliges vierseitiges Prisma mit quadratischer Grundfläche, Fig. 1, als Grundform vor. Wenn bey dieser Voraussetzung die Flächen b aus einer

sehen und tetraedrischen Grundformen zurückführen; indessen gaben doch die Flächen α ein Mittel an die Hand, sie einsweilen als ein vierseitiges Prisma mit schief aufgesetzten rhombischen Grundflächen zu betrachten. Die Dimensionen lassen sich dann so bestimmen: da die Flächen M, M unter Winkeln von etwa $70\frac{1}{2}°$ zusammenfallen, so kann man annehmen, dafs auf der Rautenfläche, welche die Flächen M senkrecht durchschneidet, die kleine Diagonale zur gröfsern sich wie $1 : \sqrt{2}$ verhalte. Wenn man dann die Flächen α als durch ein gleiches Verhältnifs der Abnahme auf den Ecken A entstanden betrachtet, so kann man die Höhe der Kante o = 4 setzen und annehmen, dafs eine Linie, die senkrecht von der Ecke Y auf die o gegenüberstehende Kante gefällt wird, von dieser nach der Ecke A zu ein Stück abschneidet, das sich zu der senkrechten Linie wie 1 : 2 verhält; unter welcher Voraussetzung folgt, dafs der Einfall von α auf o genauer 134° 32′ betragen werde. Die Einfachheit aller dieser Verhältnisse macht diese Voraussetzungen sehr wahrscheinlich."

„Ver-

ner gleichen Abnahme auf den Kanten B (also aus $\overset{1}{\underset{1}{B}}$) entsprangen, so konnte man das Verhältnifs der Höhe des Prisma zu der Kante B wie $\sqrt{19} : \sqrt{12}$ setzen, wo der Einfall von b auf P 128° 29′ betragen würde. Die Flächen k würden dann aus dem Verhältnifs der Abnahme $\overset{1}{\underset{8}{B}}$ ihren Ursprung genommen haben, und der Einfall von k auf P 98° 56′ messen. Die Flächen b und k vereinigten sich bey dieser Voraussetzung unter 132° 35′."

„Andere Arten, als die Fig. 2. vorgestellte, habe ich von derselben Krystallisation dieser Substanz nicht bemerkt, wohl aber Abarten und Spielarten, indem nämlich zuweilen die Flächen b, häufiger aber die Flächen k, die gröfsern waren, so dafs die letztern zuweilen jene hie und da ganz verdrängten."

„Die Krystalle waren gröfsten Theils einzeln und lose, oder doch nicht auf eine besonders regelmäfsige Weise mit einander verwachsen. Nur ein Paar machten hiervon eine Ausnahme, indem sie eine vollkommene Hemitropie

„Verhältnisse der Abnahme:

P_P, M_M, $\overset{1}{\underset{1}{A}}{}_\alpha$, $\overset{1}{\underset{1}{O}}{}_o$.

Arten der Krystallisation:

1) PM, Fig. 1. Vierseitige schiefwinklige Prismen, mit schräg auf die spitzigen Seitenkanten aufgesetzten Endflächen.

2) PMα, Fig. 2. Dieselbe Form, an den beyden spitzigsten Enden abgestumpft.

3) PMαo, Fig. 3. Die letztere Gestalt, auch auf den spitzigen Seitenkanten abgestumpft.

„Mafse der vorzüglichsten Winkel.

Einfall von				
P auf M	105° 2′	und	78° 2′
M „ M	70° 32′	„	109° 28′
M „ o	125° 16′		
P „ α	108° 54′		
- „ o	116° 34′		
α „ -	134° 32′		

Ebene Winkel der Flächen P 64° 38′ und 115° 22′

— — — — M 67° 48′ und 111° 12′"

„Die Krystalle waren nicht einzeln, sondern unregelmäfsig zusammen-

tropie darstellten, die Fig. 3. abgebildet ist. Jede vollkommene wahre Hemitropie mufs als eine Zusammensetzung von zwey Krystallen betrachtet werden, deren Verbindung aber so bewirkt ist, dafs man dieselbe Figur erhalten würde, wenn man einfache Krystalle in zwey gleiche Theile trennte, und das eine Stück auf der Ebene des Durchschnitts um das andere genau zur Hälfte umdrehte. Dieser Durchschnitt geht im gegenwärtigen Falle durch die Kante m, n Fig. 2., so dafs bey erfolgter Hemitropie, Fig. 3., die gleichnamigen Flächen b und k unter einander zu liegen kommen. Bey einem der Krystalle war diese Hemitropie unrein, indem sich zwischen den Flächen b, b noch ein kleines Stück der Fläche k zeigte."

„Ich habe die gewöhnliche Form dieser Krystalle oben als sechsseitige zugeschärfte Prismen beschrieben. Da indessen die Zuschärfungsflächen aus demselben Verhältnisse der Abnahme, wie vier der Seitenflächen entspringen, so würde man sie nach der repräsentativen Methode am besten als an den Endflächen mit ungleich (d. h. sammengehäuft, an- durch- und übereinander gewachsen; oft ragten nur die spitzigen Ecken mit drey Flächen hervor, und da die Flächen P mit den Flächen M fast unter denselben Winkeln (nämlich 78° 2′) einfielen, wie die Flächen M unter sich (nämlich 70° 32′), so nahmen sich dann die Krystalle beynahe wie die Enden von spitzigen Rhomboëdern, oder, nach der Werner'schen Schule, wie einfache dreyseitige Pyramiden aus."

„Ich mufs übrigens erinnern, dafs die Krystalle, an welchen diese Untersuchungen angestellt sind, bey weitem nicht so vollkommen ebene Flächen befafsen, wie man sich dazu wünschen mufs; indessen sind mir diese Verhältnisse nach wiederholten Ausmessungen an mehrern Krystallen sehr wahrscheinlich geworden. Aber auch gesetzt, dafs sie nicht ganz genau sind, so ergiebt sich doch, dafs nicht die geringste Aehnlichkeit zwischen dieser Krystallisation und der des ameisensauren Kupfers Statt findet, und dafs beyde höchst wahrscheinlich aus ganz ver-

(d. h. unter verschiedenen Winkeln) aufgesetzten Flächen zugeschärfte Tafeln darstellen."

verschiedenen Grundformen entspringen."

c. An freyer warmer Luft beschlagen die Krystalle mit einem bläulich - weifsen Pulver, und verwandeln sich zuletzt ganz darin.

c. Die Krystalle des essigsauren Kupfers bedecken sich unter denselben Umständen mit einem grünspanfarbigen Ueberzuge, verwittern aber nicht so leicht ganz.

d. Das spec. Gewicht der Krystalle verhielt sich in einer Temperatur von 16° R. zu dem des Wassers = 1,815 : 1,000.

d. Die Krystalle des essigsauren Kupfers zeigten in gleicher Temperatur ein spec. Gewicht von 1,914.

e. In der angeführten Temperatur nahmen 2603 Theile Wasser 309 Theile Salz auf; in einem zweyten Versuch 2335 Theile Wasser 277 Theile Salz. In beyden Versuchen verhalten sich die Zahlen = 8,42 : 1,00. In der Siedhitze scheint es in jedem Verhältnisse im Wasser auflöslich zu seyn, da die Krystalle in der Hitze schon in ihrem Krystallwasser zergehen.

e. Von dem essigsauren Kupfer hatten in einem Versuche 3807 Theile Wasser 290 Theile; in einem andern 4154 Theile desselben 306 aufgelöst. Diese Zahlen verhalten sich = 13,3 : 1,0 und = 13,5 : 1,0, so dafs also das essigsaure Kupfer in dieser Temperatur um mehr als $\frac{1}{3}$ schwerer auflöslich ist. In der Siedhitze aber fordert es nach Wenzel (Lehre von der Verwandtschaft S. 444) 5 Theile Wasser zur Auflösung.

f. Weingeist (von 86 pCt. Alkoholgehalt) nahm vom ameisensauren Kupfer in einer Temperatur von 14° R. nur $\frac{1}{400}$ auf, und färbte sich davon schwach bläulich.

f. Weingeist nimmt nach Wenzel (a. a. O. S. 437.) im Sieden ungefähr $\frac{1}{13}$ auf, in dem Verhältnifs wie 240 : 18, und die Auflösung krystallisirte beym Erkalten.

g. Die

g. Das

g. Die trockne Destillation des ameisensauren und essigsauren Kupfers bietet auch sehr grofse Abweichungen beyder unter einander dar. Bey anfangender Hitze wird das ameisensaure Kupfer in seinem Krystallwasser flüssig, welches nach und nach überdestillirt, wobey sich ein Theil der Luft der Gefässe entwickelt. Das Salz ist dann wieder trocken, von lebhafterer blauer Farbe, und es tritt ein Stillstand in der Gasentwickelung ein, bis die Hitze den zur Zersetzung nöthigen Grad erreicht hat. Dann beginnt sie, unter Begleitung einiger grauer Nebel und Uebergehung von noch etwas Flüssigkeit, auf einmahl wieder mit grofser Heftigkeit und sehr reichlich, und ist dann in kurzer Zeit beendigt. — Der Rückstand in der Retorte ist zusammenhängend, schwammig, von der Farbe des Rosettenkupfers, schwach metallisch glänzend, nimmt aber durch Drücken mit einem Chalcedon den lebhaftesten und reinsten Kupferglanz an. In verdünnter Salpetersäure löfte er sich auf, ohne eine Spur von Kohligem zurück zu lassen. Es war

g. Das essigsaure Kupfer verknistert Anfangs, und es werden selbst Stücke in den Hals der Retorte übergeworfen. Die Flüssigkeit fängt früher überzugehen an und reichlicher. Das Salz verliert in dem Mafse, wie dieses erfolgt, seine grüne Farbe von Aufsen nach Innen und wird braun, ohne in irgend einer Periode flüssig zu werden. Dabey fängt auch Gasentwickelung an, die von Anfang bis zu Ende mit zunehmender Stärke fortgeht, ohne dafs sich ein Stillstand zeigte, wie bey dem ameisensauren Kupfer; sie ist auch bey weitem weniger reichlich und nicht so plötzlich, wie bey letzterm, sondern geht bis ans Ende gemäfsigt fort. Bey der gröfsten Stärke derselben gehen auch dichte Nebel über, die sich in dem Retortenhalse zu einem schneeweifsen höchst lockern wolligen Anfluge verdichten und ihn oft ganz ausfüllen. — Der Rückstand in der Retorte hat eine schwärzlich rothbraune Farbe, meistens noch die Gestalt der angewandten Krystallstücke, läfst sich durch Drücken zu Pulver bringen und nicht zusammendrücken und dehnen, wie

war also vollkommen reines, regulinisches, Metall: eine Zersetzungsart, wie man sie, meines Wissens, bey Salzen dieser Art, noch nicht kennt. Das rückständige Kupfer wog 28,5 von 100 des angewandten Salzes. — Die übergegangene Flüssigkeit war blofs wässerigsauer, ohne eine Spur von brenzlichem Oele. Sie hatte einen etwas stechenden Geruch, mit dem eigenthümlichen der Ameisensäure verbunden. Von 450 Gran des Salzes betrug sie 147 Gran und erforderte 163 Gran einer Auflösung des kohlensäuerlichen Natrons zur Neutralisirung. Ich konnte nach der Sättigung dieser Flüssigkeit keine Eigenschaften an ihr wahrnehmen, welche die Vermuthung begünstigt hätten, dafs bey der Destillation des ameisensauren Kupfers eine ähnliche brennbare Flüssigkeit gebildet werde, wie bey der Zersetzung des essigsauren, und der anderen essigsauren Salze. — Das erhaltene Gas betrug aus jener Menge Salz 340 Rhl. Duod. Cub. Zoll, wovon sich 223,40 als Kohlenwasserstoffgas und 116,60 als kohlensaures Gas zeigten. Beyde waren also fast in dem Verhältnifs wie 2 : 1, und wie der Rückstand vom ameisensauren Kupfer. Er nimmt beym Reiben mit dem Chalcedon keinen so starken und reinen Kupferglanz an, wie letzterer, und bey der Auflösung in Salpetersäure bleibt eine beträchtliche Menge Kohle zurück. — Die übergegangene Flüssigkeit wog von 450 Gran des essigsauren Kupfers 228 Gran; sie hatte einen in noch höherem Mafse stechenden Geruch als der Lowitzische Eisessig; nur war der Essiggeruch nicht rein. Von etwas übergesprungenem Salze war sie grün gefärbt, und bedurfte zu ihrer Neutralisirung 1278 Gran derselben Natronlauge, wie bey der Flüssigkeit aus dem ameisensauren Kupfer angewandt wurde. — Das weifse Sublimat, das sich im Halse der Retorte angesetzt hatte, erhielt an der Luft eine grüne Farbe; von destillirtem Wasser wurde es nur zum Theil aufgenommen, der unaufgelöste Antheil nahm eine gelbe Farbe an, und eben diese Veränderung erlitt es auch durch Einwirkung von Aetzlauge. Schon de Lassone bemerkte dieses Sublimat (Mémoires de l'Acad. 1773. P. 60 suiv.). Proust hat nach-

und begleiteten sich in diesem Verhältnifs auch in allen aufgefangenen einzelnen Antheilen. — 315 Thle Salz gaben mir durch Zersetzung der Auflösung mit ätzendem Kali 112,7 geglühetes braunes Kupferoxyd, = 35,7 für 100 des Salzes. Rechnet man zu jenen 28,5 Kupfer 7,0 Sauerstoff (nach Gay-Lussac's Bestimmung), so erhält man 35,5 für 100 krystallisirtes Salz, und es bleiben 64,5 für Säure und Krystallwasser.

nachher dessen auch wieder gedacht, und ist der Meinung gewesen, es sey wasserleeres essigsaures Kupfer (Gehlen's N. allg. Journ. der Chemie Bd. 6. S. 581). Die angeführten Erscheinungen zeigen aber, dafs es zu dem grünen essigsauren Kupfer in demselben Verhältnisse stehe, wie das weifse salzsaure Kupfer zu dem grünen steht. Ich versuchte daher auch diese Verbindung durch anhaltendes Sieden einer Auflösung des grünen essigsauren Kupfers mit feinem metallischen Kupfer in einer Retorte zu bilden: allein auf diesem Wege wollte es nicht gelingen, sondern die Auflösung blieb unverändert; derselbe Erfolg fand Statt, als salpetersaures Kupfer auf gleiche Weise behandelt wurde, und es scheint also nur das grüne salzsaure Kupfer durch solches Verfahren auf eine niedrigere Oxydationsstufe gebracht werden zu können. — Das Gas betrug von der oben angeführten Menge Salzes 110,7 Rheinl. Duod. Cub. Zoll, und davon waren 61 Cz. kohlensaures und 49,7 Kohlenoxydgas, das mit blauer Flamme brannte. Die Menge des Gases verhält sich also zu der aus dem ameisensauren Kupfer kaum wie 1 : 3, und das aus dem letztern war auch Kohlenwasserstoffgas, welches mit der diesem eigenen Farbe der Flamme brannte. Zu einer genaueren Analyse fehlte es mir an den Hülfsmitteln; auch blieben die Producte sich in verschiedenen Versuchen, in Hinsicht auf die Mengen an Säure und Gas, und das Verhältnifs der beyden Gasarten unter sich, nicht gleich. Die Verhältnifsmenge des Metalles in dem Rückstande der Destillation läfst sich in diesem Versuche nicht genau und rein bestimmen. Durch die Zersetzung auf dem nassen Wege,

durch

durch ätzendes Kali, erhielt ich ein Mahl 117 Gr. schwarzes Oxyd aus 290 Gran essigsaurem Kupfer, in einem zweyten Versuch aus 320 Gran des Salzes 128 Gr. Oxyd, welches 40,3 und 40,0 für 100 essigsaures Kupfer giebt. — Aus der Vergleichung der Erscheinungen bey der Zersetzung dieser beyden Salze gehet hervor, dafs die Ameisensäure in ihrer Verbindung weit mehr verdichtet ist, und daher eine vollständigere Zersetzung derselben unter reichlicherer Gasbildung erfolgt.

5.

Ameisensaurer Baryt.

a. Die Krystalle des ameisensauren Baryts sind ausnehmend klar und durchsichtig, stark glänzend, von Diamantglanz. Sie sind an der Luft ganz beständig, und sowohl durch Abkühlen, wie durch gelindes Verdunsten, der Lauge sehr leicht zu erhalten.

Essigsaurer Baryt.

a. Die Krystalle des essigsauren Baryts stehen denen des ameisensauren in den angeführten Eigenschaften nach. An der Luft überziehen sie sich bald mit einer undurchsichtigen Rinde, und verwittern zuletzt durch und durch, ohne ihre Form zu verlieren. Bekanntlich hielt man früher den essigsauren Baryt für unkrystallisirbar, bis Bucholz zeigte, dafs er durch gelindes Verdunsten der Lauge in der gewöhnlichen Temperatur zum Krystallisiren zu bringen sey. (Trommsdorff's Journal der Pharmacie etc. Bd. 1, St. 2, S. 77 fg.) Die Länge der Zeit aber, welche er dazu bedurfte, verbunden mit der geringen Dicke der Krystalle, und der angezeigten Art, sich zu gruppiren, so wie die Angabe, dafs sich die Krystalle an der Luft halten, zeigen mir, dafs diese Krystalle von denjenigen verschieden sind, welche ich durch den gleich zu erzählenden Handgriff sehr leicht erhalte. Man verdunstet nämlich die Auflösung des essigsauren Baryts, welche man durch Auflösung von kohlensaurem Baryt in verdünnter reiner Essigsäure bereitet hat, gelinde bis zur völligen staubigen

staubigen Trocknenheit, löst dann den Rückstand in der eben hinreichenden Menge destillirten Wassers in der Temperatur der Milchwärme wieder auf, filtrirt die Auflösung und stellt sie in einer flachen Schale zum gelinden Verdunsten hin. In nicht langer Zeit setzen sich schon Krystalle an, die selbst in kleinerer Menge von Lauge oft sehr ansehnlich werden. Ohne dieses Verfahren wollte es mir nie gelingen, andere als dünne nadelförmige Krystalle zu erhalten, wenn gleich ich überflüssig kohlensauren Baryt zusetzte, und damit erhitzte. Wahrscheinlich rührt diese Erscheinung von dem so nicht völlig zu bewirkenden Neutralitätszustande und einem noch übrig bleibenden Grade von Begeistung der Säure her. Ob vielleicht durch Zusatz von etwas kaustischem Baryt ein ähnlicher Erfolg zu bewirken sey, habe ich noch nicht versucht.

b. Die Gestalt dieser Krystalle des ameisensauren Baryts ist vom Hrn. Prof. Bernhardi auf folgende Weise bestimmt worden:

„Die Form des ameisensauren Baryts ist sehr einfach. Sie ist ein gerades vierseitiges schiefwinkliges Prisma, das an beyden Enden durch auf die stumpfen Kanten aufgesetzte Flächen zugeschärft ist. Die Seitenflächen sind mehrentheils in die Länge gezogen, Fig. 2; selten stoßen sie mit den Zuschärfungsflächen in eine gemeinschaftliche Ecke zusammen, Fig. 1. Zuweilen bemerkt man außerdem noch schmale Flächen, welche die schärfsten Sei-

b. Die Krystalle des essigsauren Baryts, welche Hrn. Prof. Bernhardi zur nachfolgenden Beschreibung gedient haben, sind von der Güte des Hrn. Dr. Bucholz's mitgetheilt worden.

„Die wenigen deutlichen Krystalle dieser Substanz, welche ich zur Hand hatte, waren stark in die Länge gezogene achtseitige, auf den Seitenflächen etwas der Länge nach gestreifte Prismen, die mit vier, unter verschiedenen Winkeln auf die spitzern Seitenkanten aufgesetzten, Flächen zugespitzt waren, Fig. 2. Von den Winkeln, unter welchen die Seitenflächen zusammenstießen, fand ich

Seitenkanten abstumpfen, Fig. 3. Die Flächen MM stofsen an der Kante F ungefähr unter $75\frac{1}{2}^{\circ}$, die Flächen P an den Kanten B unter beynahe 82° zusammen."

„Als Grundform dieser Substanz kann man daher ein Rectangulär-octaëder, Fig. 1, ansehen, in welchem die längere Diagonale einer auf den Flächen M,M senkrecht aufstehenden und durch O laufenden Fläche zur kürzern wie $\sqrt{5} : \sqrt{3}$, und die gerade Linie, die von O zur gegenüberstehenden ähnlichen Ecke gezogen werden kann, zu der Länge der Kante F wie $\sqrt{3} : 2$ sich verhält."

Verhältnisse der Abnahme

$\underset{P}{P}$, $\underset{M}{M}$, ${}^{1}F^{1}$.
f

Arten der Krystallisation

1, PM, Fig. 1, 2.
2, PM*f*, Fig. 3.

Mafse der vorzüglichsten Winkel.

Einfall von P auf P bey O	98°	12′
— — „ — „ — B	81°	48′
— — M — M — O	104°	28′
— — „ — „ — F	75°	32′
— — „ — *f*	127°	46′

ich vier einander gleich, und diese betrugen ungefähr 151°. Von den übrigen mafsen zwey der gegenüberstehenden etwa 134°, und die zwey andern 103°. Auf diese letztern waren die Zuspitzungsflächen unter 122°, auf die vorhererwähnten unter 116°, aufgesetzt. Die Zuspitzungsflächen selbst fielen unter gleichen Winkeln von ungefähr 139° auf einander ein. Aus diesen Ausmessungen liefs sich schliefsen, dafs man die vier Zuspitzungsflächen an jedem Ende als die primitiven betrachten, und also zur Grundform ein Rectangulär-octaëder, Fig. 1, annehmen müsse, in welchem das Verhältnifs der längern Diagonale einer auf den Flächen M, M senkrecht ruhenden und O schneidenden Fläche zur kürzern = 2 : 1, und jenes der geraden Linie, die von O zur gegenüberstehenden ähnlichen Ecke gezogen werden kann, zu der Länge der Kante F = $\sqrt{2} : \sqrt{5}$ zu setzen ist."

Verhältnisse der Abnahme

$\underset{P}{P}$, $\underset{M}{M}$, ${}^{1}F^{2}$, $\underset{n}{{}^{1}\overset{1}{A}{}^{1}}$, $\underset{\beta}{{}^{5\,B}\overset{2\,C}{A}{}^{1\,F}}$.
α

Arten

Arten der Krystallisation

1) PM$\alpha\beta$, Fig. 2, die gewöhnlichste Form.
2) Pn$\alpha\beta$. Fig. 3, nur ein Mahl bemerkt.

Mafse der vorzüglichsten Winkel

Einfall von P	auf	P	115° 22′
„	—	M	139° 6′
„	—	Kante b	122° 19′
M	—	M	126° 52′
„	—	Kante *f*	116° 34′
n	—	„ „	146° 18′
α	—	α	103° 20′
„	—	β	151° 12′
β	—	β	134° 16′
Kante C	—	C	137° 10′
Ebener Winkel p			93° 50′
„ „		m	70° 32′

„Vergleicht man diese Krystallisation mit der des ameisensauren Baryts, so hat sie weiter keine Aehnlichkeit mit ihr, als dafs sich die Grundformen beyder auf ein Rectangulär-octaëder zurückführen lassen; denn die drey Dimensionen, nach welchen man gewöhnlich die Grundform bestimmt, sind in beyden wesentlich verschieden, in dem ameisensauren Baryt nämlich $= \sqrt{5} : \sqrt{3} : 2$; in dem essigsauren $= \sqrt{8} : \sqrt{2} : \sqrt{5}$, so dafs die Form des einen auf keine Weise aus der Form des andern abgeleitet werden kann, beyde also, in blofs krystallographischer Hinsicht, als ganz verschieden betrachtet werden müssen."

c. Der ameisensaure Baryt braucht in einer Temperatur von + 12° R. auf

c. Der essigsaure bedarf dessen nach Bucholz (Beyträge zur Erweiterung

auf 100 Theile nahe 400 Wasser zur Auflösung.

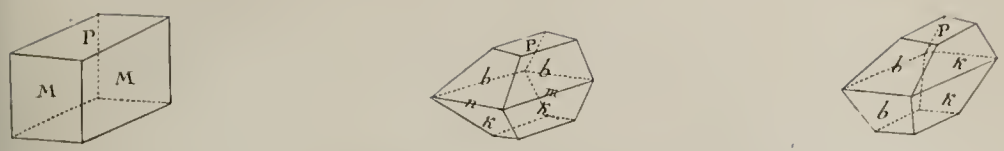
weiterung etc. der Chemie 3tes Heft S. 105) in einer Temperatur von 10 — 12° nur 125 Theile.

d. 100 Theile in Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure gefället, gaben 102 Gr. schwefelsauren Baryt. In einem andern Versuche wurden für die gleiche Menge 101,7 Gran gewonnen. Dieses giebt nach dem Bucholz'schen Verhältnifs von 67,51 Baryt in 100,0 schwefels. Baryts, 68,86 und 68,65 Baryt in 100 ameisensauren Baryts, so dafs 31,14 und 31,35 für Säure und Krystallwasser bleiben. Von letzterem scheint keine merkliche Menge vorhanden zu seyn, indem 50 Gran des zerriebenen Salzes, lange Zeit in der Wärme gehalten, nichts am Gewicht verloren hatten.

d. Von 100 Theilen essigsaurem Baryt erhielt Bucholz nur 84 Theile schwefelsauren Baryt (ebd. S. 103), welche 56,70 Baryt anzeigen. Die Krystalle verloren durch Erhitzung 0,07 Krystallwasser, so dafs 36,93 für die Säure in 100 Theilen des krystallisirten Salzes übrig bleiben.

XI.

1. 2. 3.

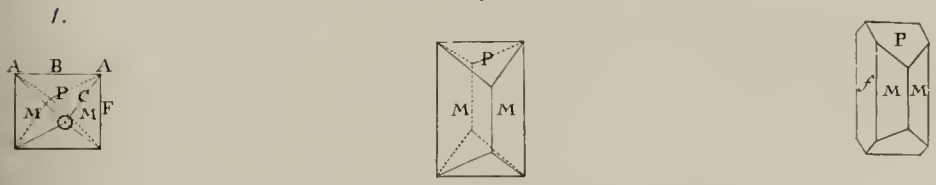


AMEISENSAVRES KVPFER.

1. 2. 3.

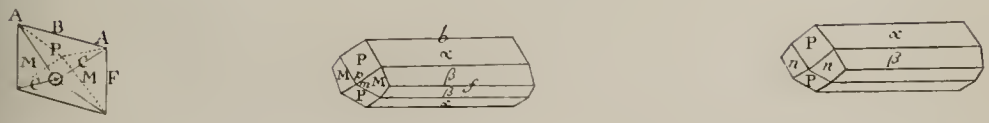
ESSIGSAVRES KVPFER.

1. 2. 3.



AMEISENSAVRER BARYT.

1. 2. 3.



ESSIGSAVRER BARYT.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Denkschriften der Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1811-1812

Band/Volume: 03

Autor(en)/Author(s): Gehlen Adolph Ferdinand

Artikel/Article: X. Bemerkungen über die Eigenthümlichkeit der Ameisensäure 243-272