

Mittheilungen.

28. Carl Müller: Kritische Untersuchungen über den Nachweis maskirten Eisens in der Pflanze und den angeblichen Eisengehalt des Kaliumhydroxyds.

Eingegangen am 9. März 1893¹⁾.

Im vorigen Jahre erschien ein anziehendes Schriftchen von Prof. HANS MOLISCH, „Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen“ (Jena, G. FISCHER, 1892, 8°, 119 S.). In der Vorrede zu demselben hob der Verfasser besonders hervor, dass ihm die Aufdeckung der Beziehungen zwischen Pflanze und Eisen nur unvollkommen hätte gelingen können, wenn es ihm nicht geglückt wäre, „eine über alles Erwarten empfindliche und sichere Methode ausfindig zu machen,“ die es gestattet, auch sogenanntes maskirtes Eisen direct unter dem Mikroskop nachzuweisen. Mit Hülfe dieser Methode sei es ihm denn auch gelungen, den Nachweis zu erbringen, dass in der Regel die Hauptmasse des in der Pflanze vorhandenen Eisens an organische Körper gebunden in maskirtem Zustande begegne.

Die von MOLISCH angewandte Methode besteht darin, dass er die betreffenden auf Eisen zu prüfenden Objecte einen oder mehrere Tage oder Wochen bezw. Monate in **gesättigter** wässriger Kalilauge liegen lässt und dann nach raschem Abwaschen in reinem Wasser den gewöhnlichen Eisenreactionen, am besten der Ferrocyankaliumprobe, unterwirft (l. c., p. 7).

Bezüglich der letzteren ist zu bemerken, dass MOLISCH in der Regel eine 2procentige Lösung des gelben Blutlaugensalzes (= Ferrocyankalium, in Formel K_4Cf_6 , wo unter Cf₆ das mit 6 Cyanmoleculen verbundene Eisenatom, das Ferrocyan $FeCy_6$, zu verstehen ist) unter Ansäuerung mit 10procentiger Salzsäure in Anwendung brachte (l. c., p. 2).

Diese Eisenprobe beruht bekanntlich darauf, dass Eisenoxydsalzlösungen mit gelbem Blutlaugensalz in saurer Lösung den seit 1704

1) Die Drucklegung dieser in der Sitzung vom 30. März vorgetragenen Mittheilung wurde mit Rücksicht auf einen im Jahre 1884 gefassten Generalversammlungsbeschluss auf das vorliegende Heft verschoben, da der Verf. den weitestgehenden Auffassungen über jenen Beschluss nicht entgegneten möchte.

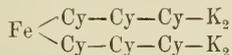
durch DIESBACH und DIPPEL in Berlin bekannt gewordenen intensiv blauen, als „Berliner Blau“ bezeichneten Körper, ausfallen lassen. Im reinen Zustande und im engeren Sinne ist dieses unlösliche Berliner Blau das Eisenoxydsalz des Ferrocyan $2\text{Fe}_2\text{Cf}_3^1$), dessen Entstehung bei der oben erwähnten, von MOLISCH in Anwendung gebrachten Methode, vorausgesetzt wird.

Für die Art des Aufschliessens des maskirtes Eisens mit Hilfe der gesättigten Kalilauge ist aber noch auf einen Punkt ganz besonders hinzuweisen. MOLISCH giebt an, er habe die zu prüfenden Schnitte in mit Kalilauge gefüllte und verschliessbare Glasdosen getaucht, weil so die Kohlensäure der atmosphärischen Luft abgehalten und die Kalilauge hierdurch durch viele Wochen ungeschwächt wirksam bleibe (l. c., p. 8). Es genügen zwar bei manchen Objecten wenige Stunden, bei den meisten ein bis mehrere Tage, nur wenige bedürfen noch längerer Einwirkung, ehe sie ihren Eisengehalt verrathen. Einige Objecte hat MOLISCH $1\frac{1}{2}$ Jahre in Kalilauge liegen lassen (l. c., p. 8).

Sofort bei der Kenntnissnahme des Inhaltes der MOLISCH'schen Schrift stiegen mir lebhaft Bedenken über die Anwendbarkeit der oben besprochenen Reactionsmethode zum Nachweise des Eisens auf, besonders, als ich die Stelle las, dass, wenn man einen *Spirogyra*-, einen Baumwollfaden oder eine Holzzelle auf dem Deckglase verasche, man zwar die Asche mikroskopisch constatiren könne, aber in dieser nicht das Eisen, obwohl die genannten Objecte insgesamt mit der MOLISCH'schen Probe sehr deutliche Eisenreaction in ihrer Wand ergaben! Ich beschloss deshalb die ganze Methode einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen und dann eventuell die von MOLISCH angegebene Demaskirung des Eisens an denselben Objecten zu widerlegen, welche von ihm selbst behandelt worden sind.

Ich war mit dem rein chemischen Theile meiner Arbeit eben fertig, als in der Sitzung vom 24. Februar die im Heft 2 unserer diesjährigen „Berichte“ (S. 73—75) zum Abdruck gekommene Mittheilung von MOLISCH zum Vortrag gebracht wurde²⁾. Dieselbe überhebt mich der Wider-

1) Die Formel $\text{FeCy}_6 = \text{Cf}_3$ entspricht der LIEBIG'schen Auffassung des Ferrocyan als eines vierwerthigen Halogenradicals. Dieser Auffassung entsprechend ist von BLOMSTRAND die Zusammensetzung des gelben Blutlaugensalzes durch die Formel ausgedrückt worden



Diese Formel steht mit den neueren Ansichten über die Werthigkeit, speciell mit der Einwerthigkeit der Cyangruppe $-\text{C}\equiv\text{N}$ in Widerspruch; es ist deshalb von vielen Chemikern das Blutlaugensalz als ein Doppelsalz K_4Cy_4 , FeCy_2 angesehen worden. In analoger Weise kann man das unlösliche Berliner Blau als ein Doppelsalz ansehen.

2) Im Anschlusse an das Referat habe ich sofort in der Sitzung die Hauptresultate der vorliegenden Mittheilung ausgesprochen.

legung der Angaben von MOLISCH, soweit sie das Vorkommen des maskirten Eisens in der Pflanze betreffen, da ihr Autor jetzt selbst die Unhaltbarkeit seiner Methode der Demaskirung anerkennt, ohne aber die mit ihrer Hülfe gewonnenen Ergebnisse als hinfällig einzuräumen. Insbesondere hält MOLISCH nach wie vor seine Ansicht aufrecht, dass die Hauptmasse des in der Pflanze vorhandenen Eisens in fester organischer Bindung stecke. Da nun die Kritik der Methode von mir zum Theil ganz andere Gesichtspunkte umfasst, wie diejenigen, welche auf Grund des Referates von ARTHUR MEYER über die MOLISCH'sche Schrift von diesem in Rücksicht gezogen worden sind, so möchte ich es nicht unterlassen, meine eigenen Erfahrungen hier mitzutheilen, umso mehr, als dieselben auch nach anderen Richtungen hin Fingerzeige geben dürften, welche bei Präcisionsversuchen nicht ausser Acht gelassen werden sollten.

Die MOLISCH'sche Demaskirung des Eisens durch gesättigte Kalilauge litt von vornherein an offenbaren Widersprüchen. Auf S. 10 seiner Schrift sagt MOLISCH: „Ein weiterer Uebelstand meiner Probe liegt darin, dass sie den Eisennachweis nicht in allen maskirten Eisenverbindungen ermöglicht, wenigstens ist mir ein solcher nach mehrmonatlicher Einwirkung von Kalilauge auf Ferrocyankalium, beim Blutfarbstoff und bei einigen Pilzen nicht gelungen.“

Bisher kennt man in der Chemie sicher „maskirtes Eisen“ nur in einer Form, nämlich in den Ferro- und Ferricyaniden, d. h. in den Fällen, wo sich Eisen mit Cyanmoleculen nach Art von Radicalen verbindet, in welchen sich das Eisen eben nicht durch die gewöhnlichen Reagentien auf solches nachweisen lässt¹⁾. Die MOLISCH'sche Reaction gilt also von vornherein nur für hypothetisches maskirtes Eisen, während in demjenigen Falle, wo man es eben mit dem „maskirt“ getauften Eisen in Wirklichkeit zu thun hat, die Reaction nicht anschlägt.

Dieser Widerspruch steht in unmittelbarem Zusammenhange mit einem zweiten, noch augenfälligeren. MOLISCH liess Kalilauge mehrere Monate hindurch auf Ferrocyankalium ohne Erfolg wirken! Dass hier keine Reaction erfolgen konnte, liegt doch klar auf der Hand. Die Bildung des unlöslichen Berliner Blaus erfolgt — wie jeder Chemiker weiss — niemals in der alkalischen Eisenoxydlösung, man säuert doch gerade deswegen mit einer Säure, also beispielsweise mit Salzsäure an²⁾. Und warum entsteht in alkalischer Lösung kein Ber-

1) Aehnlich wie Eisen verhält sich bekanntlich auch Silber. Das zur galvanischen Versilberung dienende Bad besteht bekanntlich aus einer Lösung von Cyansilber in Cyankalium, in welcher sich Silber nicht mehr durch Chlor-, Brom- und Jodverbindungen niederschlagen lässt.

2) Concentrirte Kalilauge bezw. festes Kaliumhydroxyd in eine gesättigte Blutlaugensalzlösung gebracht, welche noch ungelöste Krystalle des Ferrocyankaliums enthält, bewirken nur eine Entziehung des Krystallwassers. Das Ferrocyankalium wird weiss wie beim Entwässern durch Erhitzen auf ca. 100°.

liner Blau? Weil Berliner Blau — wie wiederum allbekannt ist — durch Kalilauge unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat in gelbes Blutlaugensalz zurückverwandelt wird. Wollte man also einen Erfolg aus der Einwirkung von Kalilauge auf Ferrocyankalium erwarten, so hiesse dies, einen Kreisprocess, ein perpetuum mobile der Molecüle in der mit Kalilauge versetzten Blutlaugensalzlösung erhoffen!

Der Widerspruch, dass die Kalimethode Eisen nachweisen lässt, wo die Asche kein Eisen mehr erkennen lässt, ist schon oben berührt. Hiermit verknüpft sich noch das Bedenken: Welche in den geringsten Quantitäten vorhandene Verbindung sollte durch in ungeheuerem Ueberschusse einwirkende gesättigte Kalilauge erst nach längerer Zeit zur Freilassung ihres Eisens veranlasst werden?

In den erwähnten Widersprüchen und Bedenken lag natürlich noch keine sichere Handhabe zur Abweisung der MOLISCH'schen Angaben, denn nach den Beobachtungen dieses Forschers ergaben doch fast ausnahmslos alle Objecte nach Kalibehandlung eine Eisenreaction. Diese Thatsache musste also vermuthlich eine andere Aufklärung erfahren. Ich ging deshalb von folgenden Erwägungen aus: Woher kann das augenblicklich maskirt vorhanden gewesene Eisen stammen?

Es giebt hier a priori drei Möglichkeiten:

- I. MOLISCH wendet gesättigte **Kalilauge** an. Es ist also möglich, dass, sofern zur Lösung — was angenommen werden darf — eisenfreies destillirtes Wasser benutzt wurde, das käufliche feste Kaliumhydroxyd Eisen enthielt.
- II. MOLISCH lässt die Kalilauge in **Glasdosen** auf die Objecte längere Zeit einwirken. Es ist also möglich, dass das Eisen dem Glase entstammt.
- III. MOLISCH weist das Eisen durch die **Blutlaugensalzlösung** unter Ansäuern mit Salzsäure nach. Es ist also möglich, dass das Eisen in den Objecten aus Blutlaugensalz stammt.

Als eine vierte Möglichkeit kommt dann in zweiter Instanz hinzu, dass das aufgefundenene Eisen theils aus der Kalilauge, theils aus dem Glase, theils aus dem Blutlaugensalz bezw. aus je zweien dieser Körper zugleich entstamme.

Alle diese Fragen konnten nur experimentell entschieden werden.

I. Die Prüfung des käuflichen Kaliumhydroxyds auf Eisen.

Die Möglichkeit, dass das zur Herstellung der gesättigten Kalilösung von MOLISCH benutzte Kaliumhydroxyd Eisen enthielt, war in gewissem Sinne ausgeschlossen. MOLISCH giebt ja ausdrücklich auf S. 8 seiner Schrift an, dass die zur Verwendung kommende Kalilauge „selbstverständlich eisenfrei sein müsse“. Es ist daher sicher, dass

MOLISCH vor dem Gebrauch derselben ihre Reinheit bezüglich etwa vorhandenen Eisens geprüft und in dem käuflichen Kaliumhydroxyd kein Eisen gefunden hat. Dem entspricht auch die Angabe auf S. 73 dieser Berichte. MOLISCH giebt hier ausdrücklich an, dass das von ihm verwendete Kaliumhydroxyd das reinste des Handels war und keine nachweisbaren Eisenmengen enthielt. Nichtsdestoweniger soll das Kaliumhydroxyd dennoch Spuren von nicht unmittelbar nachweisbarem Eisen enthalten, die sich in den Objecten allmählich accumuliren und nun das ursprüngliche Vorhandensein des Eisens in diesen bei der Eisenprobe vortäuschen.

Dem Verfolg genau derselben Idee war die erste Reihe meiner Versuche gewidmet. Es ist ja in der That eine bekannte und unter den Chemikern weit verbreitete Ansicht, dass das im Handel käufliche feste Kaliumhydroxyd häufig durch Spuren von Eisen verunreinigt sei. Diese bekannte Meinung hat auch ARTHUR MEYER in seinem Referat über MOLISCH's Arbeit¹⁾ zum Ausdruck gebracht. Sie gründet sich wohl wesentlich darauf, dass das käufliche Product zunächst durch Eindampfen in eisernen Gefäßen eingeengt wird, um dann in Silberpfannen völlig abgedampft zu werden. Spuren von Eisen könnten also durch das Einengen wohl als Oxyd oder Oxydul eingeschlossen werden. Ich glaube aber, dass es durchaus falsch ist, dieser weitverbreiteten Meinung blindlings Vertrauen zu schenken. Auf keinen Fall durfte MOLISCH so leicht zu Gunsten derselben die Segel streichen, wie er es gethan hat. Ich bin überzeugt, dass er damit von Neuem irregeleitet worden ist.

Worauf gründet sich denn — abgesehen von der oben erwähnten Möglichkeit — die von den Chemikern und auch von ARTHUR MEYER vertretene Ansicht von dem Eisengehalt des käuflichen festen Hydroxyds? Gewiss nicht auf neuere, exacte Versuche. Diejenigen Chemiker, welche das Kaliumhydroxyd zu nebensächlichen Zwecken geprüft haben, dürften es doch in Lösung gebracht und, wie wohl mit Recht vermuthet werden darf, dazu Glasgefäße benutzt haben. Das beweist aber, wie ich zeigen werde, herzlich wenig. Ich will nicht in Abrede stellen, dass hin und wieder im Handel festes Kaliumhydroxyd mit Eisen verunreinigt vorkommen mag. Es wäre aber mit der heutigen chemischen Industrie schlecht bestellt, wenn diese Art der Verunreinigung ganz allgemein vorkommen sollte.

Zu meinen Versuchen benutzte ich in Originalpackung zu 1 kg aus der SCHERING'schen Apotheke in Berlin bezogenes Kaliumhydroxyd in der bekannten Stangenform. Versuche mit frisch hergestellten Lösungen desselben zeigten keinen Eisengehalt des Kalis an.

Die Prüfung wurde in folgender Weise vorgenommen.

1) Flora, 1892, Ergänzungsband, S. 292.

2 g reines, krystallisirtes, käufliches, gelbes Blutlaugensalz wurden in 100 *ccm* destillirtem Wasser gelöst und die klare, frisch bereitet rein weingelbe, nicht filtrirte Lösung in einer sogenannten 100-Grammflasche von bestem weissen Glase mit Glasstopfen verschlossen aufbewahrt. Ich bezeichne diese Lösung als 2procentige K_4Cfy -Lösung.¹⁾

Zur Ansäuerung benutzte ich eine verdünnte Salzsäure, welche ich aus 60 *ccm* destillirtem Wasser und 40 *ccm* reiner Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 (Acidum hydrochloricum der Ph. G. III) wiederholt frisch bereitete. Sie entspricht ungefähr einer 10procentigen Salzsäure, und werde ich sie kurzweg als solche bezeichnen.²⁾ Sie wurde gleichfalls in einer mit einem eingeschliffenen Glasstopfen versehenen 100-Grammflasche von bestem weissen Glase aufbewahrt.

Es bedarf hier wohl kaum der Erwähnung, dass die zu den Lösungen benutzten Flaschen vor ihrer Füllung bezw. Neufüllung jedesmal sorgfältigst gereinigt und wiederholt mit destillirtem Wasser ausgespült wurden. Ich verstehe dabei unter sorgfältigem Reinigen bislang unbenutzter Gläser (auch der zu den Präcisionsuntersuchungen benutzten Reagensgläser) ein tüchtiges Ausschütteln mit Kalilauge mässiger Concentration, dann Ausschütteln mit Wasser, hierauf Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure, nochmaliges Schütteln mit Wasser und letzte Reinigung mit ca. 60procentigem Alkohol. Die so gereinigten Gläser blieben bis zum Gebrauch mit reinem Wasser stehen, wurden dann aber vor dem Beschieken mit der Versuchsflüssigkeit noch mit destillirtem Wasser von Neuem ausgeschüttelt.

Unmittelbar nach der Herstellung der Lösungen gaben Proben der 2procentigen K_4Cfy -Lösung mit der 10procentigen HCl -Lösung versetzt keinerlei Niederschlag und keine Bläuung im nach obiger An-

1) Die Bezeichnung n-procentige Lösung ist bekanntlich in seltenen Fällen un-zweideutig. Gewöhnlich nimmt man aus Bequemlichkeit „Procente auf Hundert“ d. h. man löst n Gramm Substanz auf 100 g Lösungsmittel. Die Lösung wiegt also 100 + n g. Genauer wäre es, wenn man „Procente in Hundert“ nähme, d. h., wenn man n g Substanz in 100 - n g Lösungsmittel auflöste, so dass die Lösung 100 g beträgt. Im vorliegenden Falle habe ich der Einfachheit halber das Lösungsmittel mit einem Messkolben volumetrisch abgemessen, also Wasser nicht gerade bei +4° C. benutzt. Die Gewichts-differenz der 100 *ccm* gegen 100 g ist also vernachlässigt. Es ist das um so mehr berechtigt, als ja auch das gelbe Blutlaugensalz mit seinem Krystallwasser abgewogen worden ist. MOLISCH giebt über die Herstellung seiner Blutlaugensalzlösung nichts Näheres an, was aber für die Sache gleichgültig ist.

2) Das „Deutsche Arzneibuch“ giebt für Acidum hydrochloricum vom spec. Gew. 1,124 einen Gehalt von 25 Theilen Chlorwasserstoff in 100 Theilen an. Es sind hierbei Gewichtstheile gemeint. Die volumetrisch 10procentige Mischung dürfte also genauer nach dem Gewichtsverhältniss als eine ca. 11,25procentige Salzsäure gelten müssen. Auf diese Differenz kommt aber bei den vorliegenden Untersuchungen gar nichts an.

gabe gereinigten Reagensglase¹⁾. Es darf daraus gefolgert werden, dass die frisch bereiteten Probelösungen kein direct fällbares Eisen enthielten, dass insbesondere also auch das angewandte destillierte Wasser und die Salzsäure eisenfrei waren. Zur Sicherheit wurden die Reagentien auch noch mit frisch bereiteter Rhodankaliumlösung auf etwaiges nicht maskirt vorhandenes Eisen geprüft. Die Prüfungen wurden bei jeder neuangestellten Versuchsreihe bezw. nach dem Ansetzen neuer Probelösungen wiederholt.

Nach der Feststellung der Reinheit der frisch bereiteten Reagenslösungen wurde mit dem als eisenfrei befundenen destillirten Wasser eine der bezogenen Stangen Kaliumhydroxyd gelöst. Eine Reagensglasprobe wurde mit einigen Tropfen der 2procentigen K_4Cfy -Lösung versetzt und nach dem Umschütteln mit der 10procentigen Salzsäure angesäuert. Es trat weder eine Fällung, noch eine Bläuung ein.

Ich folgere daraus (im Gegensatz zu MOLISCH): Das zur Verfügung stehende Kaliumhydroxyd war eisenfrei.

Es wurde eine concentrirte Kalilauge mit Stangen aus derselben Originalflasche und dem eisenfreien destillirten Wasser in einer 100-Grammflasche von weissem Glase hergestellt²⁾. Die bei dem Auflösen des festen Kaliumhydroxyds sich stark erwärmende Lösung zeigte unmittelbar nach ihrer Herstellung keine Eisenreaction mit der obigen Blutlaugensalzprobe. Nach längerem Stehen löste die Kalilauge kein festes Kaliumhydroxyd mehr, Bruchstücke der Stangen lagen ungelöst auf dem Boden der Flasche. Bei der mittlerweile erfolgten Abkühlung der Lösung auf Zimmertemperatur hatten sich in der oberen Hälfte der Flüssigkeit wasserhelle, säulenförmige, grosse Krystalle (zweifelloos krystallisirtes Kaliumhydroxyd) ausgeschieden. Die derartig gesättigte Lösung wurde der Eisenprobe unterworfen, indem 4—5 Tropfen im Reagensglas mit 10 Tropfen der 2procentigen K_4Cfy -Lösung und mit ca. 2--3 *ccm* der 10procentigen Salzsäure versetzt wurden. Zunächst trat trotz der deutlichen Säuerung keine Fällung und keine Bläuung ein; nach dem Schütteln zeigte die Flüssigkeit einen ganz minimalen „Stich ins Blaue“, der nur erkennbar wurde durch den Vergleich der Probe mit einer Wasserprobe in einem daneben gehaltenen Probirglase. Die Farbendifferenz tritt immer am ersten und am deutlichsten durch den Lichtreflex des Meniscus der Flüssigkeitssäule im Probirglase hervor.

Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen schimmerte die Kaliprobe und be-

1) Im weiteren Text dieser Mittheilung werde ich von der Reinigung der Gläser nicht weiter sprechen, da nur in der angegebenen Weise behandelte Gläser benutzt wurden.

2) Die trockenen Kalistangen wurden mit einer neuen, matt vernickelten Pincette der Originalpackung entnommen.

sonders ihr Meniscus deutlich hellblau. Im Laufe der nächsten Tage trat die Bläuung immer stärker hervor.

Wiederholte Versuche ergaben stets das gleiche Resultat.

Aus den Versuchen konnte man leicht zu dem Schlusse verführt werden, dass die gesättigte Lauge ihr in der Bläuung sich verrathendes, jetzt freilich nur in Spuren vorhandenes Eisen aus dem käuflichen Stangenkali erhalten hatte. Damit lässt sich aber die allmähliche nachträgliche Zunahme der Bläuung der in den Reagensgläsern aufbewahrten Probirflüssigkeiten nicht recht in Einklang bringen. Es musste deshalb die Frage aufgeworfen werden, ob nicht etwa das Eisen der gesättigten Kalilauge aus dem weissen Glase stammte, in welchem die Lauge aufbewahrt wurde.

Ich komme damit zur Erörterung der zweiten der oben angeführten Möglichkeiten.

II. Die Zersetzung des Glases als Ursache der Eisenreaction.

Die Gefahr, dass die in unseren Laboratorien allgemein und mit Vorliebe benutzten Gläser jeder Art zu bedenklichen Fehlerquellen werden können, und der Hinweis darauf, dass insbesondere der Gebrauch der Gläser bei Präcisionsuntersuchungen über Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von sehr kleinen Eisenmengen von höchster Bedeutung ist, wird vielleicht im ersten Momente befremdlich klingen, schon deshalb, weil die leichte Angreifbarkeit der meisten Glassorten durch vielerlei Agentien in weiteren Kreisen immer noch zu wenig bekannt sein dürfte, zum Mindesten nicht genügend gewürdigt wird. Es liegt aber bereits eine Reihe von sorgfältigen Untersuchungen über die Zersetzbarkeit der Gläser vor. Ich verweise hier nur auf die Mittheilung von RUD. WEBER in den „Berichten der pharmaceutischen Gesellschaft“ (Bd. II, 1892, S. 120—127).

Das „Blindwerden“ oder „Beschlagen“ aller nicht häufiger gereinigten Gläser, dem auch unsere Fensterscheiben und selbst sorgfältig vor äusseren Angriffen geschützte Linsen im Innern von Objectiven und Ocularen der Mikroskope unterliegen, beruht auf der Zersetzung der Glasoberfläche unter dem Einfluss der atmosphärischen Feuchtigkeit und der Kohlensäure der Luft. Der thau- oder reifartige Beschlag, der nach dem Abwischen bald wieder auftritt, erweist sich bei der Untersuchung mit Alkaliindicators (Lackmus, Curcuma, Phenolphthaleïn) als aus Alkalisalzen bestehend. Nach WEBER reagirt die Glassubstanz gegen Feuchtigkeit und Kohlensäure um so leichter, je weniger fest die Alkalisalze im Glase durch Kalk- und Thonerde an Kieselsäure gebunden sind. Besonders hervorzuheben ist aber, „dass kein einziges Glas, überhaupt kein künstliches oder natürliches Silikat bei lange andauernder Wirkung absolut widersteht.“ (l. c., p. 121). Es beruht bekanntlich auf dieser Erscheinung auch zum grösseren

Theile die Zersetzung, die „Verwitterung“ aller Silikatgesteine, besonders der feldspathhaltigen, wie Granit und Gneiss. Die Zersetzung der Silikate wird aber sicher dadurch gefördert und erleichtert, dass das kieselsaure Kali und das kieselsaure Natron in Wasser leicht löslich sind¹⁾.

Die zersetzende Wirkung des Wassers auf Glas lässt sich, wie WEBER zeigte, sogleich erkennen, wenn man irgend eine Glasprobe im Stahlmörser zu Pulver zerstösst und dieses, auf empfindliches rothes Lackmuspapier geschüttet, mit einigen Wassertropfen durchfeuchtet. Schon nach wenigen Minuten sieht man das Lackmuspapier gebläut.

Eine zweite Probe für die Zersetzbarkeit des Glases durch Wasser lässt sich so ausführen, dass man in Reagensgläsern eine genau eingestellte, ich möchte sagen, eine genau „abgestimmte“ Phenolphtaleinlösung kocht. Das Phenolphtalein hat die Eigenschaft, in saurer Lösung farblos zu bleiben, während die geringste Spur alkalisch reagirender Körper die Lösung intensiv röthet. Kocht man nun eine Wasserprobe in einem Reagensglase, nachdem man ihr einige Tropfen einer absolut neutral gemachten, oder wie ich mich ausdrücke, einer genau abgestimmten Phenolphtaleinlösung zugefügt hat, so sieht man während des Kochens die Röthung sich einstellen, und nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit intensiv roth²⁾. Noch leichter gelingt die Röthung, wenn man Glaspulver mit Phenolphtaleinlösung aufkocht.

Wenn aber schon die Feuchtigkeit und die Kohlensäure der Atmosphäre die Zersetzung der Gläser bewirken, wie viel eher wird da gesättigte Kalilauge das Glas angreifen. Vom chemischen Stand-

1) Es mag hier genügen, auf die classischen Ausführungen hinzuweisen, welche JUSTUS VON LIEBIG in seiner „Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“ gegeben hat. Man vergleiche daselbst den Abschnitt „über den Ursprung der Ackererde.“ (9. Aufl. 1876, S. 95—106). Die Zersetzung des Glases wird dort auf S. 102 behandelt. Von Interesse ist besonders die Mittheilung, dass schon „LAVOISIER zeigte, dass ein Theil des Glases und Porcellans von dem Wasser, was man darin zum Sieden bringt, aufgelöst wird, dass das Gefäss am Gewichte genau um soviel abnimmt, als das verdampfte Wasser an erdigem Rückstande hinterlässt.“

2) Ich stimme die Phenolphtaleinlösung in der Weise ab, dass ich einige Tropfen der nach S. 349 des Deutschen Arzneibuches (Ph. G. III) bereiteten Lösung (Phenolphtalein 1,0 in Spirit. dilut. 100) in ein mit Wasser in gewohnter Weise gefülltes Reagensglas einführe und mit Hilfe eines Glasstabes, der in Kalilauge getaucht wurde, die Rothfärbung der Flüssigkeit hervorrufe. Die gewöhnlich sofort tief blutroth werdende Lösung benutze ich zur Herstellung eines grösseren Quantums ganz verdünnter, noch schwach rosenrother Probelösung, indem ich eine mit Wasser nahezu gefüllte 100-Grammflasche mit einigen Tropfen der rothen Lösung versetze. Die ganz leicht gefärbte Flüssigkeit kann dann durch Anblasen mit Salzsäuredämpfen bis zur Farblosigkeit neutralisirt werden. Am besten geschieht dies Anblasen gleich in dem zum Aufkochen zu benutzenden Reagensglase, dessen Oeffnung man in die Nähe einer geöffneten Salzsäureflasche hält. Ist die letzte Spur des rothen Schimmers eben verschwunden, so wird das Aufkochen vorgenommen.

punkte aus ist ja das auch eine absolute Nothwendigkeit. Jedes Molecül Thonerde- oder Kalkerdesilikat, ja selbst Natriumsilikat muss doch durch Kalilauge eine Zersetzung erfahren, indem sich Kaliumsilikat und das Hydroxyd des betreffenden durch Kalium verdrängten Metalles (des Aluminiums, Calciums bezw. Natriums) bildet. Diese Umsetzung ist wenigstens da vorauszusehen, wo die Kalilauge das Glas benetzt und mit dessen Fläche in innigster Berührung steht. Die sich aus Thon- und Kalkerdehydrat bildende in Wasser unlösliche, durch die Zersetzung entstehende Grenzschicht zwischen nicht angegriffener Glasmasse und Kalilauge wird dann den weiteren Process verlangsamten bezw. inhibiren, gerade wie Zink an der Luft sich gegen weiteres Oxydiren durch die erstgebildete Oxydschicht selbst schützt.

Die nothwendig auftretende Zersetzungserscheinung des Glases ist überdies auch die leidige Ursache, dass alle zur Aufbewahrung von Kalilauge dienenden Flaschen im Laufe der Zeit stark angegriffen aussehen und dass namentlich die mehr oder minder rauhen Glasstopfen mit Vorliebe „festwachsen“ — leider passt hier das Wort einrostn nicht.

WEBER, dessen Untersuchungen über die Angreifbarkeit der Gläser rein praktische Ziele verfolgten, hat die Einwirkung von Wasser, englischer Schwefelsäure, 12procentiger Salzsäure, 10procentiger Ammoniakflüssigkeit und 2procentiger Lösungen von phosphorsaurem und kohlen-saurem Natron untersucht, nachdem er schon vor 20 Jahren zur Prüfung der Güte der Gläser empfohlen hatte, Proben derselben, auf Glasstäben liegend, den Dämpfen stark rauchender, in einer Schale befindlicher Salzsäure auszusetzen.

Im Anschluss an den von Prof. WEBER am 3. März 1892 gehaltenen Vortrag hatte ich die Prüfung der gefärbten Gläser empfohlen und speciell auch den Einfluss der zur Entfärbung des Glases benutzten Zusätze zur Discussion gebracht. Ich erinnerte daran, dass alle Glasflüsse bekanntlich ursprünglich durch den Eisengehalt des Rohmaterialies grün oder gelbgrün gefärbt sind und dass zur Compensation der Eisenfärbung Manganzusätze benutzt werden. Diese Thatsache hat bereits durch LIEBIG ihre wissenschaftliche Aufklärung und zwar nach der rein physikalischen Seite hin erfahren¹⁾. Es war mir dies aus dem chemischen Unterricht aus meiner Primanerzeit noch bekannt. Vor ganz kurzer Zeit hat auch NOLL in der „Flora“ (1893, S. 31) auf diese Entfärbung eisenschüssiger Glassätze hingewiesen und die Auslöschung des Eisengrüns der Gläser durch Permanganatlösungen zu einem höchst lehrreichen Vorlesungsversuche empfohlen.

Auf meine Anfrage hin hat nun seinerzeit WEBER dahin geantwortet: „Wenn die Mengen der von Herrn Dr. MÜLLER erwähnten Zusätze (zur Färbung bezw. Entfärbung der Glasmasse) klein sind, ist ein Einfluss nicht vorhanden; wenn aber grössere Mengen, so insbeson-

1) Ann. Chem. und Pharm. 90, p. 112.

dere Fe_2O_3 darin sind, so greift namentlich Salzsäure die Gläser stark an“ (vgl. Ber. Pharm. Ges. II, 1892, S. 127).

Aus jener Discussion war es mir von vorn herein klar, dass bei den MOLISCH'schen Versuchen die lange Zeit wirkende gesättigte Kalilauge beim Zersetzen des Glases die in diesem enthaltenen Eisensalze (vermuthlich Eisensilikate) zersetzen, zum Mindesten durch Auflösen der oberflächlichen Glassubstanz mechanisch frei machen muss. Es ist dabei zu erwarten, dass die Kalilauge die Eisenoxyd- und Eisenoxydulverbindungen in die entsprechenden Eisenhydrate verwandeln wird. Dies steht auch mit den Erfahrungen der Laboratoriumspraxis in vollem Einklange. Ich setze bei Beginn jeden Semesters für circa 20 Tische unseres Institutes frische Kalilauge aus Kalistangen mit eisenfreiem Wasser in ca. 30 *ccm* haltenden Fläschchen an. Am Ende des Semesters zeigt die ursprünglich völlig klare Flüssigkeit in den Fläschchen regelmässig einen starken flockigen Bodensatz, welcher schon durch seine gelbbraune Färbung Eisengehalt verräth. In Salzsäure löst sich dieser Bodensatz fast völlig auf und giebt mit gelbem Blutlaugensalz sofort die intensive Reaction des Berliner Blaus. Es wäre geradezu thöricht, wollte man annehmen, dass die beträchtlichen Eisenmengen in jedem Fläschchen aus den käuflichen Kalistangen herrühren!

Um aber auch hier mit exacten Versuchen zu beweisen, verfuhr ich in folgender Art.

Die von mir mit allen Vorsichtsmassregeln angesetzte, auf S. 258 besprochene gesättigte Kalilauge zeigte nach zweitägigem Verweilen in der Glasflasche eine minimale Eisenreaction. Dieselbe wurde mit der Blutlaugensalzprobe und zur Controlle auch mit der Rhodankaliumprobe mit Erfolg ausgeführt. Stammte die Eisenspur aus der zur Aufbewahrung dienenden Glasflasche, so durfte erwartet werden, dass nach einigen weiteren Tagen bezw. Wochen oder Monaten die Intensität der Reactionen derselben Lösung sich steigern musste. Freilich war dabei zu bedenken, dass, wie WEBER angiebt, Gläser anfänglich mehr Substanz an die in ihnen aufbewahrte Flüssigkeit abgeben, als später. Zersetzungsgeschwindigkeit und Zersetzungsmassenzuwachs nehmen also *caeteris paribus* mit der Zeit ab¹⁾.

Um den Versuch gleich in umfangreicherer Form vorzunehmen, vertheilte ich die bis zur Krystallisation gesättigte Kalilauge unter Zurückbehaltung eines Restes in der 100-Grammflasche auf einen Platiniegel, eine Glasdose und neun Porcellanschmelztiegel (letztere zu je drei von gleicher Grösse). Der nicht neue Platiniegel wurde nach heftigem Ausglühen mit concentrirter Salpetersäure aus- und abgekocht, dann mit concentrirter Salzsäure und hierauf mit Kalilauge ausgekocht. Nach jeder Kochung wurde der Tiegel sorgfältig mit Wasser gewaschen.

1) Diese Beobachtung ist von GMELIN, Handbuch, Bd. II, S. 366 im Jahre 1843 verzeichnet (teste R. WEBER).

Zuletzt wurde er mit Alkohol und dann mit destillirtem Wasser gewaschen.

Die eif beschickten Gefässe wurden in eine grosse Glasdose neben einander gestellt, auf deren Deckel eine flache, mit starker Kalilauge zur Hälfte gefüllte Schale aufgesetzt wurde. Die Glasdose wurde in eine etwas grössere Glasschale gestellt und mit einer Glasglocke überdeckt, deren unterer Rand durch Olivenöl gegen die Atmosphäre abgeschlossen wurde. Durch diese Versuchsanstellung darf eine Veränderung der Versuchskalilauge in den Tiegeln durch die Kohlensäure der Luft als ausgeschlossen gelten.

Prüfungen auf Eisenzunahme in allen Proben der vertheilten Kalilauge wurden nach 4 Tagen, nach 12 Tagen und nach drei Monaten vorgenommen. Als Resultat ergab sich in allen Fällen, dass die Blutlaugensalzprobe einen Zuwachs des Eisengehaltes der angewandten Kalilauge erkennen liess. Der Unterschied in der Intensität der Reaction war nach 12 Tagen aber doch kaum merklicher als nach 4 Tagen. Besonders schlagend erwies sich dagegen die Rhodankaliumprobe, welche mit einigen Tropfen der Kalilösung aus der 100-Grammflasche nach viertägigem Stehen vorgenommen wurde. Die Probe färbte sich intensiv roth.

Die den unter Glockenabschluss abgesperrten Gefässen entnommenen Kaliprobe ergaben noch ein anderes wichtiges Resultat. Die unmittelbar nach dem Zusatz der 2procentigen K_4Cfy -Lösung und nach dem Ansäuern mit der 10procentigen Salzsäure in den Reagensgläsern auftretende Farbennuance war für jeden der Porcellantiegel, für die Glasdose und den Platintiegel eine andere. Es wurde hierbei freilich auf die geringsten, an den Menisken wahrnehmbaren Farbenunterschiede Gewicht gelegt.

Man wird hier vielleicht sofort an einen Einwand denken: Es lässt sich nicht in jedem einzelnen Falle die Reaction in absolut gleicher Weise ausführen. Um diesem Einwande von vorn herein zu begegnen, wurden alle Proben als Doppelproben unmittelbar neben einander ausgeführt und für alle Proben nach Möglichkeit dasselbe Verfahren angewandt, d. h. es wurden zwei nebeneinander stehende Reagensgläser mit etwa 5 Tropfen der Kalilauge aus der Glasdose, zwei andere Reagensgläser mit etwa 5 Tropfen aus Porcellantiegel I u. s. w. beschickt. Allen Proben wurden 2 Tropfen der 2procentigen K_4Cfy -Lösung zugesetzt und dazu soviel 10procentige Salzsäure zugefügt, dass alle nebeneinanderstehenden Reagensgläser gleiche Füllungshöhe (etwa 7 cm) zeigten.

Den Versuchen ging jedesmal eine Doppelcontrollprobe mit den Reagenslösungen voraus, und am Schlusse wurde eine gleiche „Schlusscontrollprobe“ angehängt. Bei den Controllproben beschickte ich je zwei Reagensgläser mit 2 Tropfen der 2procentigen K_4Cfy -Lösung und füllte mit 10procentiger Salzsäure bis zu etwa 7 cm Höhe auf.

Von Wichtigkeit war bei diesen Doppelversuchen, dass jedesmal die Proben aus demselben Probegefäss gleiche Farbennuance zeigten. Und weiter: Die deutlichste Blaufärbung ergab die Blutlaugensalzprobe aus den der Glasdose entnommenen beiden Kaliprobe. Für die Porcellantiegel notirte ich „minimal bläulich“, „schwach blau“ und „grünlich blau“, für den Platintiegel „gelblich mit Stich in's Grünliche“. Die Doppelcontrollproben bleiben zunächst farblos, wasserhell.

Aus diesen, wie ich glaube, durchaus exacten Versuchen erhellt nun wieder, dass die Kalilauge schon nach wenigen Tagen aus dem Glase eisenhaltig geworden ist.

Ein scheinbarer Widerspruch erwächst aber aus den Platintiegelversuchen, welche ich mit einer grösseren Platinschale überdies wiederholte. Immer fand ich hier unmittelbar nach Anstellung der Blutlaugensalzproben die Flüssigkeitssäule gelblich (etwa weingelb) und den Meniscus grünlich gelb mit einem Stich in's Bläuliche. Nach mehreren Stunden, manchmal auch früher, manchmal am anderen Tage fluorescirte die Flüssigkeit und namentlich der Meniscus intensiv gelbgrün, wie Uranglas. Ob diese Erscheinungen unmittelbar vom Platin abhängig ist, vermag ich nicht zu entscheiden. Es ist aber bekannt, dass alle Platinerze eisenhaltig sind (vergl. die Zusammenstellung über Platin und Platinerz in FEHLING's Handwörterbuch der Chemie, Bd. V, S. 651 bezw. 699), und dementsprechend dürfte fast alles metallische Platin des Handels Spuren von Eisen enthalten.¹⁾ Andererseits ist aber auch bekannt, dass man in Platingefässen keine ätzenden Alkalien schmelzen darf, weil diese das Platin angreifen. Es wäre deshalb nicht ausgeschlossen, dass auch die gesättigte Kalilauge bei längerer Einwirkung die Platingefässe angreift und daher die beobachtete Färbung rührt. Ich lege deshalb den Versuchen mit in Platinschalen hergestellten und in solchen aufbewahrten Kalilaugen für die vorliegende Frage keinen Werth bei.

Um nun doch dem Cardinalpunkte über den angeblichen Eisengehalt des käuflichen Kaliumhydroxyds mit ganz einwandslosen Versuchen auf den Leib zu rücken, wandte ich ein neues Auskunftsmittel an. In allen Versuchen, die bisher besprochen wurden, hatte ich ja die Reaction in Reagensgläsern ausgeführt, und man hätte hier einwenden können, dass ich mich hier mit meinen eigenen Untersuchungen in Widerspruch setze, man weiss ja gar nicht, ob nicht die Nuance bei der Blutlaugensalzprobe gleich durch das Glas des Reagensglases mit bedingt sei! Es widerspricht dem freilich das Resultat der Doppelproben, die ich absichtlich gewählt hatte, um zugleich den etwaigen Einfluss der verschiedenen Reagensgläser zur Anschauung zu bringen, bezw. theilweise auszugleichen oder ganz zu eliminiren. Ausserdem be-

1) Es handelt sich hier aber ausdrücklich um die geringsten Spuren!

tone ich auf's Schärfste, dass ich bisher immer nur die unmittelbar nach der Anstellung der Reactionsprobe zu beobachtende Erscheinung erwähnt habe.

Um aber doch ganz sicher zu gehen liess ich mit freundlicher Erlaubniss des Herrn Prof. KNY für unser Institut sechs Tiegel nebst Deckeln aus Feinsilber herstellen¹⁾. In diesen hergestellte bezw. aufbewahrte, aus dem käuflichen Kaliumhydroxyd angesetzte Laugen verschiedener Concentration liessen unmittelbar nach dem Anstellen der Blutlaugensalzprobe keine Eisenreaction erkennen. Die mit 2 Tropfen K_4 Cfy-Lösung versetzte Probedlüssigkeit wurde nach der Neutralisation der Lauge (die unter starkem Erhitzen vor sich geht) und nach dem Ansäuern mit Salzsäure schwach, aber rein gelb. In ein Reagensglas übergefüllt zeigte die Flüssigkeit nicht eine Spur einer Bläuung oder Grünung.

Ich glaube damit erwiesen zu haben, dass das von MOLISCH angeblich demaskirte Eisen nicht den Objecten und auch nicht dem angewandten käuflichen Kaliumhydroxyd entstammte, dass es vielmehr den zur Aufbewahrung der Kalilösungen benutzten Gläsern entzogen worden ist.

Handelte es sich für mich lediglich um eine Widerlegung der Angaben von MOLISCH, so könnte ich diese Mittheilung hier abschliessen. Es kommen aber hierzu noch Beobachtungen von grösserer Tragweite, welche auf die Blutlaugensalzprobe ein eigenartiges Licht werfen.

Die grosse Zahl der von mir angestellten „Blutlaugensalzproben“ führte zu einer weiteren Reihe Beobachtungen und Resultaten. Ich hatte bei meinen ersten Versuchen die Reagensglasproben nicht beseitigt, weil ich ja die eventuell eintretende Steigerung der Intensität der Eisenreaction der in Behältern angesetzten Kalilauge erwartete. Die stehenbleibenden Reagensglasproben sollten zum Farbenvergleich dienen. Diese Idee schlug aber wider Erwarten fehl. Ich machte nämlich gleich bei dem Beginne meiner Untersuchung die Erfahrung, dass in den Reagensgläsern mit angesäuerter Blutlaugensalzlösung oft schon nach einigen Stunden, manchmal erst nach 12—24 Stunden, sehr selten erst nach noch längerer Zeit eine Bläuung eintrat, auch wenn gar keine Kalilauge zu den Versuchen verwendet worden war.

Ich variierte deshalb meine „Controllproben“ zu einer neuen Untersuchungsreihe, indem ich Reagensgläser theils wie angegeben beschickte, also 2 Tropfen 2procentige K_4 Cfy-Lösung mit 10procentiger Salzsäure bis zu 7 oder 8 cm Höhe im Reagensglas auffüllte, theils Reagensgläser der gleichen Sendung (also vermuthlich gleicher Her-

1) Die Tiegel wurden von der Firma Dr. R. MÜNCKE in Berlin geliefert und auf ihren Feingehalt von mir selbst geprüft.

kunft) mit 2 Tropfen der K_4 Cfy-Lösung und nur 2 Tropfen der 10procentigen Salzsäure versetzte. Letzterer Versuch kommt denen gleich, in welchen ungefähr gleiche Volumina 2procentiger K_4 Cfy-Lösung und 10procentiger Salzsäure vereinigt stehen gelassen wurden. Endlich stellte ich noch verdünntere Lösungen her, indem ich zwei Tropfen 2procentige K_4 Cfy-Lösung mit 2 Tropfen 10procentige Salzsäure versetzte und diese Mischung mit destillirtem Wasser bis zu etwa 7—8 cm Füllhöhe der Gläser auffüllte. In noch anderen Fällen versetzte ich 7—8 cm hoch mit der 2procentigen K_4 Cfy-Lösung gefüllte Gläser mit 1—2 Tropfen 10procentige Salzsäure oder nahm einige Cubikcentimeter K_4 Cfy-Lösung und säuerte mit verschiedenen Mengen der Salzsäure an. Wie ich aber auch diese Mischungen anstellte, in allen Fällen trat wenigstens nach 1—2 Tagen, ganz sicher nach noch längerer Zeit eine Blaufärbung der Flüssigkeit ein.

Die Bläuung ist zunächst wieder nur am Meniscus gut zu erkennen, nimmt aber von Tag zu Tag an Deutlichkeit zu. Nach einigen Wochen oder gar Monaten sind die Gläser z. Th. undurchsichtig dunkelblau, als hätte man mit angesäuerter Ferrocyankaliumlösung eine Fällung von Berliner Blau aus Eisenchlorid bewirkt. Dieselbe Erscheinung tritt natürlich auch dann ein, wenn man die Reagensgläser vorher mit Kalilauge beschickt und diese mit einem Ueberschuss von Salzsäure neutralisirt, d. h. in Kaliumchlorid (KCl) übergeführt hat.

Die von Tag zu Tag deutlicher hervortretende Blaufärbung der stark verdünnten Lösungen vollzieht sich dabei so, dass die Reagensgläser zunächst an der Innenfläche, soweit diese mit der Flüssigkeit in Berührung steht, blau werden. Bei gewisser Dicke der die Innenwand bekleidenden blauen Schicht zeigt dieselbe bei in bestimmter Richtung auffallendem und durchfallendem Licht die prachtvollere Violettfärbung, welche dem unlöslichen Berliner Blau als „Oberflächenfarbe“ eigen ist. Die in den Gläsern befindliche Flüssigkeit bleibt lange Zeit völlig farblos. Erst später ist die Flüssigkeit gleichmässig wie blaue Tinte gefärbt (wenigstens in manchen Fällen) anzutreffen, auch setzt sich Berliner Blau in Flocken oder in Pulverform als Bodensatz ab. In den Fällen der reichlichsten Ausscheidung des Berliner Blaus tritt dann die Undurchsichtigkeit der ganzen Lösung ein.

Woher stammt nun dieses Berliner Blau? Man wird gewiss sofort den Gedanken fassen, dass das gefällte Eisen aus den Reagensgläsern stammt. Es beweist dies, dass die ganze Innenfläche der Gläser mit Berliner Blau ausgekleidet ist, während die Flüssigkeit zunächst farblos bleibt. Andererseits ist ja auch aus den Untersuchungen von von R. WEBER bekannt, dass gerade Salzsäure alle Glassorten am energischsten angreift, was übrigens wieder mit der Laboratoriumspraxis übereinstimmt. Wer kennt nicht den intensiv weisslichen Be-

schlag der mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen, in welchen Salzsäure aufbewahrt wird und der sich auch an den in der Nähe solcher Flaschen stehenden Gläsern in verhältnissmässig kurzer Zeit bildet? Er zeigte sich auch bei allen zur Beobachtung von mir aufgestellten Reagensgläsern meiner Versuchsreihen. Die verdünnte Salzsäure wird also das Eisenoxydul- sowie das Eisenoxydsalz an der Innenfläche des Glases in Eisenchlorür bezw. Eisenchlorid verwandeln, und das letztere wird von der gleichzeitig anwesenden Blutlaugensalzlösung sofort in Berliner Blau übergeführt.¹⁾

Ein letzter Beweis für die Abstammung der ersten Spuren Eisenreaction aus den angewandten Gläsern liegt endlich noch darin, dass bei der Zunahme des Wandbeschlages durch Abscheidung von Berliner Blau dieses je nach der Individualität des Reagensglases ungleiche Vertheilung zeigt. Man sieht, dass die Gläser blauscheckig werden. Die dunkleren Partien folgen bisweilen den anfänglich nicht sichtbaren Schlieren des geblasenen Reagensglases, oder die Flecken vertheilen sich in ähnlicher Art, wie die Zeichnung der von Säuren angeätzten, das „moiré metallique“ bildenden Blechplatten, welche eine Zeit lang in der Blechwarenindustrie (zu Blechdosen aller Art) in der Mode waren.

Der Einwand, dass diese Scheckigkeit der Gläser etwa damit zusammenhängen könne, dass der Wandbelag von Berliner Blau durch Erschütterungen theilweise und ungleich von der Wand abgefallen sein kann, wird durch solche Fälle widerlegt, wo die Reagensflüssigkeit trotz des scheckigen Aussehens der Gläser keinen Bodensatz von Berliner Blau aufweist. Eher wäre es noch möglich daran zu denken, dass die Vertheilung des Wandbelags aus ähnlichen Ursachen ungleich erfolge, wie sie bei der Bildung von Eisblumen am Fenster wirksam sind oder wie die bekannten Hauchbilder zu Stande kommen. Ich bemerke aber, dass doch alle Gläser vor der Anstellung der Probe sorgfältig in der angegebenen Weise gewaschen wurden. Endlich erwähne ich noch Fälle, in welchen einzelne Reagensgläser grünliche Pusteln oder Pünktchen zeigten, die als „Fehler“ der Ware gelten. Hier ist vom Glasbläser etwas „Schlacke“, d. h. nicht ganz reiner Glasfluss mit ausgeblasen worden. Solche Gläser zeigten an den betreffenden Stellen eine intensive Bildung von Berliner Blau, das sich, in Streifen niederfallend, in der Flüssigkeit zu Boden setzte.

1) Die ganz analoge Reaction tritt bei Anwendung 2procentiger Lösungen des rothen Blutlaugensalzes $K_2C_2O_4$ ein. Hier wird das Eisenchlorür in das dem Berliner Blau entsprechende TURNBULL's Blau übergeführt, wie daraufhin von mir angestellte Versuche beweisen. Ich knüpfe hieran die Bemerkung, dass die in den vorangehenden Abschnitten angeführten Versuche zum Nachweise, dass das käufliche Kaliumhydroxyd eisenfrei ist, auch mit rothem Blutlaugensalz angestellt wurden. Da die Lösungen bei längerem Stehen keine Bläuung erfuhren, so ist auch der Gehalt des Kaliumhydroxyds an Eisenoxydul ausgeschlossen.

Die letzte Frage ist nun aber die: Ist alles bei längerem Stehen niederfallende Berliner Blau aus Eisen herzuleiten, welches dem Glase entstammt, oder giebt nicht auch das Blutlaugensalz selbst einen Theil seines Eisens zur Bildung von Berliner Blau her? Damit komme ich zur Erörterung der dritten Möglichkeit:

III. Die Ausfällung des Eisens aus dem Ferrocyankalium bei der Blutlaugensalzprobe.

Die Beobachtung, dass in vielen Fällen nach gewisser Zeit die Blaufärbung des Reagentiengemisches in den Gläsern die ganze Flüssigkeit erfüllt und dass bei der sehr mässigen Bildung des Berliner Blaus dieses in Flocken- oder Pulverform als Bodensatz auftritt, erforderte eine besondere Aufklärung. Es ist bekannt — und auch MOLISCH hatte, wie aus der Bemerkung auf S. 2 seiner Schrift hervorgeht, davon Kenntniss — dass Blutlaugensalzlösungen einer Zersetzung durch Säuren unterliegen. MOLISCH geht aber über diese Frage leicht hinweg, offenbar, weil er den Resultaten der Makrochemie ohne Prüfung für die vorliegenden heiklen Präcisionsuntersuchungen Vertrauen schenkte. Ich hielt es von vornherein für bedenklich, kaum nachweisbare Mengen von Eisen in Objecten durch Eisen nachzuweisen. MOLISCH wollte sogar mittelbar maskirtes Eisen mit Hilfe maskirten Eisens (letzteres im Blutlaugensalz) nachweisen.

Chemische Lehrbücher führen freilich nur schlechthin bei Besprechung der Ferrocyanverbindungen an, dass das gelbe Blutlaugensalz in kalter, concentrirter Lösung mit anorganischen Säuren die an der Luft sich leicht bläuende Ferrocyanwasserstoffsäure H_4Cfy als ein weisses, krystallinisches Pulver liefert. Wie weit dieser Process auch noch bei weniger concentrirten Lösungen in Rechnung gezogen werden muss, darüber schweigt man allgemein. MOLISCH sagt: „Die beiden Reagentien (K_4Cfy -Lösung und Salzsäure) sollen in nicht zu concentrirtem Zustande zur Anwendung kommen“, und schlägt darauf die 2procentige bzw. 10procentige Lösung beider Reagentien vor. Aber auch von diesen mahnt er zur Vorsicht (l. c., p. 2): „Bei längerem Contact der Salzsäure mit dem Blutlaugensalz, könnte die erstere aus letzterem schon allein Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4(CN)_6Fe$ als weissen Niederschlag fällen, der sich an der Luft rasch oxydirt und hierbei in Berliner Blau übergeht.“

Nun ist aber ferner allgemein bekannt, dass verdünnte anorganische Säuren aus dem gelben Blutlaugensalz Blausäure (Cyanwasserstoff) entwickeln, wobei sich ein in der Mitte zwischen Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) und Berliner Blau stehender Körper $K_2Fe_2Cy_6$ (Kaliumferroferrocyanat) als ein weisses, unlösliches Pulver bildet. Will man Blausäure, wie man als Chemiker sagt, „in quantitativer Ausbente“ haben, so destillirt man natürlich die Ferrocyankaliumlösung mit der

Säure, schon um die frei gewordene Blausäure aus der Reaktionsflüssigkeit auszutreiben. Man braucht aber wohl nicht zu zweifeln, dass der Process der Blausäurebildung auch dann vor sich geht, wenn man die verdünnten Lösungen ruhig stehen lässt. Und wie sich hierbei das Kaliumferroferrocyanat $K_2Fe_2C_6$ verhält, ist wohl unbekannt.

Hierzu kommen noch andere Möglichkeiten. Setzt man eine Eisenoxydsalzlösung zu überschüssiger Ferrocyankaliumlösung, so erhält man einen tiefblauen, in Wasser löslichen Körper $K_2Fe_2C_6$, lösliches Berliner Blau.

Die Bedingungen zur Bildung dieses Körpers sind jedenfalls geschaffen, wenn man mit Salzsäure angesäuerte Ferrocyankaliumlösung in Gläsern stehen lässt. Jede Spur von Eisenchlorid, welche aus dem Eisen des Glases und der vorhandenen Salzsäure entsteht, ist in statu nascendi einem Ueberschuss von Blutlaugensalzlösung gegenübergestellt. Durch diesen Vorgang erkläre ich mir das bisweilige Auftreten der gefärbten Flüssigkeiten, wenn die Reagensgläser ihren Gehalt an flüchtigem Salzsäuregas durch langes Stehen zum grösseren Theil verloren haben oder die winzige Salzsäuremenge nur noch sehr langsam der Glasoberfläche Eisen zu entziehen vermag.

Endlich geben auch noch Eisenoxydulsalzlösungen (bezw. Eisenchlorür) mit K_4C_6 -Lösung Ferroferrocyanat Fe_2C_6 als weissen, an der Luft bald in Berliner Blau übergehenden Niederschlag.

Ich führe zunächst alle diese bekannten Thatsachen nur an, um auf die Complicationen hinzuweisen, welche bei der Zersetzung des Blutlaugensalzes zu sogenanntem Berliner Blau mitsprechen, und die es bedingen, dass die Blutlaugensalzprobe niemals reines Berliner Blau $2Fe_2C_6$ liefert. Ausserdem zeigen aber diejenigen Fälle, in welchen Ferrocyankaliumlösungen durch Säuren zersetzt werden, dass jedesmal Körper aus der Gruppe des Berliner Blaus entstehen, also die Möglichkeit einer Eisenreaction aus dem im Blutlaugensalz gegebenen maskirten Eisen vorliegt. Die von MOLISCH hervorgehobene Empfindlichkeit der Blutlaugensalzprobe wird damit zugleich zu einem Vorwurf für dieselbe.

Aber auch ohne Säurezusatz ist das Blutlaugensalz ein höchst empfindlicher Körper zu nennen, sobald es sich um Präcisionsuntersuchungen handelt. In FEHLING's Handwörterbuch der Chemie, Bd. III, S. 238 finde ich die Bemerkung: „Die Krystalle lösen sich in 2 Theilen kochendem und 4 Theilen kaltem Wasser zu einer blassgelben bis grünlichen Flüssigkeit,“ und weiterhin heisst es: „Im directen Sonnenlicht soll sich das feste und gelöste Blutlaugensalz partiell zersetzen; Blausäure soll frei werden, Eisenoxyd und Berliner Blau sich abscheiden und die Flüssigkeit soll alkalisch werden. Auch beim längeren Kochen mit Wasser findet eine geringe Zersetzung statt.“

Dies stimmt mit meinen Beobachtungen überein. Ich finde, dass

sich die 2procentige Blutlaugensalzlösung frisch hergestellt als eine rein gelbe, sozusagen „blanke“ Lösung präsentirt. Steht dieselbe Lösung aber eine längere Zeit in ihrer Glasflasche, dann nimmt sie eine mehr oder minder deutlich grünliche Farbe an. Ich bin überzeugt, dass auch hier das Eisen des Glases eine Rolle spielt.

Dass aber auch das Blutlaugensalz selbst zweifellos eine Zersetzung, wenigstens bei der Ansäuerung, erfährt, habe ich durch Versuche mit den Silbertiegeln festgestellt.

Es wurde schon an früherer Stelle erwähnt, dass in den Silbertiegeln aus Kalistangen und destillirtem Wasser hergestellte gesättigte Kalilauge, selbst nach längerem Stehenbleiben in den Tiegeln, unmittelbar nach der Uebersättigung mit Salzsäure, mit gelbem Blutlaugensalz keine Eisenreaction ergab. Ich verfuhr dabei in der Art, dass ich Kalilauge aus einem Tiegel zu etwa gleichen Mengen (etwa je 1 *ccm*) in drei sorgfältig mit Wasser und Ammoniak gewaschene Silbertiegel überführte. Jeder Kaliprobe wurden zwei Tropfen der 2procentigen K_4Cfy -Lösung zugefügt und nun die Neutralisation bezw. Uebersättigung mit concentrirter Salzsäure, in anderen Fällen mit 10procentiger Salzsäure vorgenommen. Die Flüssigkeiten verhielten sich dabei gewöhnlich verschieden. Die eine Probe blieb lange Zeit, manchmal einige Stunden, vollkommen klar, schied dann grössere Mengen von Kaliumchlorid in Würfeln aus und nahm dann anfänglich eine grünliche Färbung an, welche später in Blau umschlug. Am anderen Tage zeigte die Probe einen mächtigen Bodensatz von Berliner Blau, das natürlich nur aus dem Blutlaugensalz stammen konnte. Andere Proben zeigten aber den Farbenumschlag schon nach $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde, einige zeigten den Stich in's Blaugrüne schon nach etwa 10 Minuten. Von dem Tiegel selbst war dies Verhalten ganz unabhängig. Denn wenn ich dieselben Tiegel nach neuer Reinigung wieder in gleicher Weise wie vorher mit Kaliprobe beschickte, so liess derjenige Tiegel, welcher beim vorangehenden Versuch am frühesten die Ausscheidung von Berliner Blau zeigte, oft beim zweiten Versuch die Ausscheidung am spätesten eintreten und umgekehrt.

Da bei der Neutralisation der Kalilauge durch Salzsäure eine beträchtliche Temperaturerhöhung eintritt, die bei Anwendung von concentrirter Salzsäure sich bis zum Aufbrausen der Flüssigkeit unter heftiger Austreibung von Salzsäuredämpfen steigert, so wurden die Versuche so abgeändert, dass die Neutralisation ganz langsam durch allmähliches Zutropfeln der Säure ausgeführt wurde, während der Tiegel in einer mit eiskaltem Wasser angefüllten Glasschale stand. Es trat dann keine merkliche Temperaturerhöhung ein. Es gelang zwar bei diesem Verfahren die Bildung des Berliner Blaus zu verzögern, aber nicht zu verhindern. Am nächsten Tage fand ich stets den erwähnten Bodensatz von Berliner Blau im Tiegel vor.

Dasselbe Ergebniss stellte sich auch heraus, wenn ich die Kalilauge erst in den Tiegeln mit Salzsäure übersättigte (entweder mit concentrirter Salzsäure oder mit 10procentiger Salzsäure oder nachdem die Lauge mit destillirtem Wasser verdünnt worden war) und dann 2 Tropfen der 2procentigen K_4Cfy -Lösung hinzufügte.

Endlich nahm ich noch eine Versuchsreihe vor.

Es konnte ein Einfluss der Uebersättigung mit Salzsäure für die verschiedene Geschwindigkeit des Eintritts der Eisenreaction im Spiele sein. Ich bestimmte deshalb in einer Reihe von Versuchen den Gehalt an freier Salzsäure nach vollzogener Neutralisation der angewandten Kaliprobe durch Titration mit frisch bereiteter Kalilauge unter Anwendung von Lackmus als Indicator. Der Titer der Kalilauge wurde durch $\frac{1}{10}$ -Oxalsäurelösung, die aus zu diesem Zwecke umkrystallisirter reinsten Oxalsäure frisch bereitet worden war, bestimmt. Zu einem abschliessenden Resultat bin ich nach der quantitativen Seite bisher noch nicht gelangt, wohl aber nach der qualitativen Seite hin:

In allen Fällen wird die 2procentige K_4Cfy -Lösung in den Silbertiegeln durch die Salzsäure unter Abscheidung von Berliner Blau zersetzt, es tritt also eine Eisenreaction aus dem maskirten Eisen des Blutlaugensalzes ein¹⁾.

Es wäre durchaus wünschenswerth, diese Versuche nach der quantitativen Seite noch durchzuarbeiten, ich komme damit aber auf ein rein chemisches Gebiet, welches an dieser Stelle zu behandeln nicht am Platze sein würde. Mir genügt es, an dieser Stelle gezeigt zu haben:

1. Das im Handel in Stangenform käufliche Kaliumhydroxyd ist in den von mir untersuchten Fällen eisenfrei befunden worden. Es ist deshalb die verbreitete Ansicht, dass das käufliche feste Kaliumhydroxyd gewöhnlich durch Eisengehalt verunreinigt sei, ein unberechtigter Vorwurf für unsere chemische Industrie.

2. Alle in Glasgefässen aufbewahrten, aus eisenfreiem Kaliumhydroxyd hergestellten Kalilaugen zeigen nach einiger Zeit bezw. nach einigen Monaten Eisenreaction, deren Intensität in erster Linie von der Dauer der Einwirkung des Kalis auf das betreffende Glas, ausserdem aber von der Zusammensetzung des Glases selbst abhängt.

3. Das in den Kalilaugen nachweisbare Eisen entstammt den zur Aufbewahrung benutzten Glasgefässen.

4. Die Blutlaugensalzprobe zum Nachweise von Eisen ist in denjenigen Fällen mit grösster Vorsicht zu handhaben, wo es sich um den Nachweis von Eisenspuren handelt. Es darf dabei nur der Reactionsbefund unmittelbar nach Anstellung der Reaction berücksichtigt werden.

1) Das Resultat ist natürlich dasselbe, wenn man direct die K_4Cfy -Lösung mit Salzsäure versetzt, ohne dass vorher Kalilauge zu neutralisiren ist.

5. Alle Blutlaugensalzproben scheiden in angesäuertem Zustande nach einiger Zeit selbst bei stärkster Verdünnung Berliner Blau aus, weisen also das Eisen aus dem angewandten Blutlaugensalz nach.

6. Die von MOLISCH angegebene Methode des Nachweises angeblich in maskirter Form in pflanzlichen Objecten vorhandenen Eisens ist zu verwerfen.

7. Auch die neuerdings von MOLISCH ausgesprochene Ansicht, dass die in Kalilauge liegenden Objecte aus der Lauge das angeblich im käuflichen Kaliumhydroxyd in nicht nachweisbaren Spuren enthaltene Eisen accumuliren und damit den Eisengehalt des Kalis beweisen, ist von Grund aus verfehlt.

8. Das von den pflanzlichen Objecten aufgespeicherte, angeblich maskirt gewesene Eisen entstammt den Versuchsgläsern. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass bei längerer Einwirkung von Blutlaugensalz und Salzsäure in den Objecten auch aus dem Blutlaugensalz stammendes Eisen als Berliner Blau additionell niederschlagen wird.

9. Die von MOLISCH aufgestellte Ansicht, dass die Hauptmasse des in Pflanzen vorhandenen Eisens in fester organischer Bindung (maskirt) vorliegt, ist eine reine und durchaus hinfällig gewordene Hypothese.

10. Die von mir mit rothem Blutlaugensalz ausgeführten Versuche ergaben Resultate, welche den mit gelbem Blutlaugensalz erlangten durchaus analog sind.

11. In allen Fällen sollten makrochemische Reactionsmethoden vor ihrer Anwendung in der botanischen Mikrochemie einer sorgfältigen Prüfung unterzogen werden.

12. Der Einfluss der Gläser soll bei Präcisionsuntersuchungen niemals ausser Acht gelassen werden.

Berlin, Anfang März 1893.

Pflanzenphysiologisches Institut der kgl. Universität und Botanisches Institut der königlichen landwirthschaftlichen Hochschule.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1893

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Müller Carl

Artikel/Article: [Kritische Untersuchungen über den Nachweis maskirten Eisens in der Pflanze und den angeblichen Eisengehalt des Kaliumhydroxyds. 252-272](#)