

*Erste Abtheilung.*  
**Original-Mittheilungen.**

---

**Einiges über den Blei- oder Saturnbaum,  
über die Erzeugung von Bleidendriten auf  
Flächen (überhaupt über die Erzeugung  
der in der Natur auf Basalt, Kalkschiefer  
etc. vorkommenden Dendriten) und die  
Darstellung eines in der Galvanoplastik  
verwendbaren Bleischwammes,**

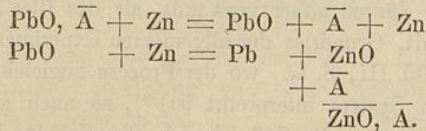
*von Dr. H. C. GEUBEL in Frankfurt a. M.*

I. Die Beobachtung, dass, wenn man in einer Auflösung von essigsauerm Bleioxyd ein Zinkstäbchen bringt, dieses sich sofort mit einem grauen, schwammartigen Ueberzug, dann aber mit glänzenden, sich dendritenförmig verzweigenden Metallblättchen bedeckt, ist — wie Gren in seinem systematischen Handbuch der Chemie (Halle, 1795), Bd. III, S. 612 angibt — zuerst von Ilsemann gemacht worden. Wie Gren den Process unbefriedigend erklärte, nämlich das Zink sei den Säuren näher verwandt, als das Blei (man vergl. auch Hermbstädt, Grundriss der allgemeinen Experimental-Chemie [Berlin, 1791], Bd. III, S. 55, wo der Process zugleich auch noch dem Stahl'schen System interpretirt ist)\*), so auch geschieht es jetzt noch. So sagt z. B. Stöckhard, die Schule der Chemie, 5. Aufl. S. 349: „— das stärkere Zink hat dem schwächeren Blei allen Sauerstoff und alle Essigsäure entzogen. Aus diesem Versuche sieht man die verschiedene Affinitätsstärke dieser beiden Metalle recht

---

\*) Dem Stahl'schen Systeme zufolge verlieren die Metalle bei ihrer Auflösung in Säuren ihr Phlogiston, folglich sind die Auflösungen aus Metallkalk und Säure zusammengesetzt. Kommt nun ein regulinisches Metall zur Auflösung, welches mit der Säure eine grössere Affinität als das aufgelöste besitzt: so wird dessen Kalk von der Säure aufgelöst, sein Phlogiston, welches sich in anderen Fällen hierbei als inflammable Luft entwickeln würde, hängt sich aber an den abgeschiedenen Metallkalk aus der ersten Auflösung und schlägt diesen im reducirten Zustande nieder.

deutlich.“ Man vergl. auch Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, S. 51. Andere Chemiker (z. B. Artus, Lehrbuch der Chemie für Mediciner, Pharmaceuten etc. S. 449) sagen ganz einfach, dass das Bleioxyd durch das Zink reducirt, oder (Davy, élémens de philosophie chimique II, p. 518) in brillanter Metallvegetation präcipitirt werde. In Graham's Chemie, bearbeitet von Otto, heisst es Bd. II, S. 757 kurz: „Wenn man in eine Auflösung von essigsauerm Bleioxyd ein Stück Zink hängt, so wird das Blei in schönen krystallinischen Blättchen gefällt, welche sich zuerst am Zink ansetzen, sich aber alsdann von diesem ab weiter ausbreiten und den sogenannten Bleibaum bilden.“ Wie aber geht denn diese Ausbreitung vor sich? Wie ist das zu verstehen? Wird das Blei stets unmittelbar durch das Zink und an dem Zink ausgeschieden, sich dann von diesem aus weiter verbreitend, von diesem aus weiter marschirend? — Nur anfangs, sagen wir, wird das essigsauere Bleioxyd durch das Zink, indem sich dieses mit der Auflösung in Polarität setzt, reducirt; dann aber bildet das Zink mit dem reducirten Blei ein galvanisches Element, — wir haben jetzt eine Zersetzung durch Galvanismus. Es wird gleichzeitig Wasser zersetzt, an dem positiven Pol scheidet sich Essigsäure und Sauerstoff, an dem negativen Bleioxyd und Wasserstoff; dieser reducirt das Oxyd ( $\text{PbO} + \text{H} = \text{Pb} + \text{HO}$ ). Anfangs aber wird das Oxyd durch das Zink reducirt:



Wenn also auf der Fläche eines, etwa einige Zoll vom Zink entfernten Blättchens ein neues Bleiblättchen entsteht, so wird das Blei gerade an dieser Stelle ausgeschieden, welches dann, je nach dem obwaltenden elektrischen Verhältniss, eine bestimmte Gestalt annimmt.

Bringen wir einen gewöhnlichen Bleistreifen mit einem Zinkstäbchen in einem Bleilösung enthaltenden Gläschen so zusammen, dass beide Metalle sich nur unten berühren, dagegen oben weit von einander abstehen, so finden wir, dass sich zwar zunächst das Zink mit Bleiflitter überzieht, aber nach kurzer Zeit auch — zuweilen jedoch erst nach mehreren Stunden — der gegenüberstehende Bleistreifen; um diesen bilden sich dann ebenfalls überall schöne Den-

drüten. Versetzt man die Bleisolution mit etwas Essigsäure, so erscheinen auch an dem Blei später Wasserstoffgasbläschen.

Die freie Essigsäure hat, wenn nicht in zu grossem Maasse zugesetzt, auf die Dendritenbildung, d. h. auf die Entstehung des Bleibaums, fast keinen nachtheiligen Einfluss, selbst später nur wenig, wenn die Wasserstoffgas-Entwicklung beginnt. Brachte ich ein Zinkstäbchen in eine Bleizuckerlösung, welche mit dem halben Volumen Essigsäure von 1,052 spec. Gewicht vermischt war, so erhielt ich die schönsten Blättchen; das Zink bedeckte sich sogleich mit einem dunkelgrauen oder schwarzen Ueberzug, aber bald erschienen glänzende Metallflitter, dann breite Blättchen. Nach Verlauf  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde (zuweilen auch etwas früher) beginnt eine schwache Entwicklung von Wasserstoffgas, welche bis zum folgenden Tag stärker wird, ohne dass die Metallvegetation dadurch viel leidet. Das Zink setzt sich also zunächst mit dem essigsäuren Bleioxyd in Polarität, später erst mit der freien Essigsäure.

Etwas mehr als das angegebene Quantum Essigsäure, ist das Wasser auf die Dendritenbildung von Einfluss. Verdünnte ich die Bleilösung mit der Hälfte Wasser, so erschienen gewöhnlich Blättchen, welche etwas weniger schön waren; es entstanden mehr feine und matte, als glänzende und breite Flitter und Blättchen.

Zu bemerken ist, dass die verschiedenen Formen hauptsächlich durch den Zustand des Zinks bedingt sind; denn bei Anwendung derselben Bleilösung, welche ich in einige Reagensgläschen goss, und, soviel durch den Gesichtssinn zu erkennen, ganz gleicher Zinkstäbchen, erhielt ich nicht immer dieselben, sondern oft sehr verschiedene Dendriten; zuweilen erschien nur, oder grösstentheils, eine flockige Bleimasse.

Wo man nur oder viel flockiges Blei erhält, da ist die Thätigkeit eine zu grosse, daher unter solchem Verhältnisse kein Bilden — alles Bilden ist ein Erstarren — möglich ist. \*) Das Wachsen oder die Ausscheidung der flockigen Masse geht daher auch schneller vor sich, als die Bildung der glänzenden Blättchen. Es kommt zuweilen

\*) Manche chemische Niederschläge werden erst nach einiger Zeit unter der Flüssigkeit krystallinisch, es setzt, wo mehr Ruhe eingetreten, die voluminöse, amorphe Masse in ein krystallinisches Pulver über. Die Thätigkeit, welche wir meinen, ist die elektrische, welche bei jedem chemischen Prozesse auftritt, ja auch beim Verdunsten der Lösungen u. s. w.

vor, dass an den schönen glänzenden Blättchen wieder sehr feine flockige oder federartige Gebilde erscheinen; es wird also jetzt hier die Thätigkeit wieder bedeutender.

Durch Zusatz von viel Essigsäure kann man die Thätigkeit erhöhen. Setzen wir der Bleilösung ein gleiches Volumen Essigsäure zu (also mehr als in dem oben angeführten Falle), so fällt die Metallvegetation weniger gut aus (auch in diesem Falle treten erst später die Wasserstoffbläschen auf); bei Zusatz von noch mehr Säure entstehen blos schwarzgraue Flocken, keine Metallganz zeigende Blättchen, — und die Entwicklung von Wasserstoff beginnt augenblicklich, und zwar ist dieselbe bedeutender, als wenn wir Zink in reine Essigsäure bringen. Zink in Essigsäure von 1,052 specifischem Gewicht bedeckt sich mit äusserst kleinen Wasserstoffgasbläschen, welche stark adhären und nur merklich beim Aufstossen, also bei Erschütterung des Glases sich lostrennen und emporsteigen.

Was nun näher die verschiedenen Formen der am Bleibaum erscheinenden Blättchen betrifft, so können wir sie einigermassen mit den Pflanzenblättern vergleichen; wir finden nämlich pfeilförmige, linienförmige Blättchen etc., welche entweder gezähnt, gesägt oder gelappt, zerschnitten etc. sind. \*) Es erscheinen auch oft über einen Zoll lange, ziemlich breite Blättchen, welche spitz zulaufen und mit manchen Fiederblättchen der Pflanzenwelt einige Aehnlichkeit zeigen. Die brillanten Blättchen, deren sich nicht selten eine grosse Anzahl ringsum an dem Zinkstäbchen bilden (und zwar nur in einer bestimmten Sphäre, während in einer anderen Gegend des Zinks andere Formen erscheinen), werden oft sehr verunstaltet, indem auf deren Fläche kleinere Blättchen entstehen; ja, auch erzeugt sich zuweilen an der Spitze der grossen Blättchen ein Conglomerat ganz kleiner rundlicher Blättchen; — also wieder eine andere Thätigkeit obwaltend. In einer anderen Gegend des Zinks, etwa weiter unten, erscheinen dagegen diese rundlichen Gestalten zuweilen in grosser Menge. Nur ein einziges Mal habe ich an einem Bleibäumchen schöne, und zwar ziemlich lange und starke Nadeln wahrgenommen, welche unter einem Winkel von 45 bis 46° anschossen. An diesen nadelförmigen Krystallen erzeugten sich dann nach einiger Zeit wieder ganz gewöhnliche Blättchen. Zuweilen bilden sich unten an einem

\*) Um die unterschiedenen Formen wahrzunehmen, ist es nöthig, mehrere Bleibäumchen darzustellen. Diese mannigfaltigen Bäumchen können aufbewahrt und in Vorlesungen u. s. w. vorgezeigt werden.

Bleibäumchen, nachdem oben die gewöhnlichen Formen hervorgetreten, mehr als zehn neben einander hängende, aus kleinen grauen Flocken oder Federchen bestehende, oft einige Zoll lange Schweife, — ähnlich dem in der Pflanzenwelt vorkommenden rispenförmigen Blättchenstand (Anthurus), wie z. B. bei den Amaranthus-Arten, oder ähnlich der walzigen Aehre der Plantagineen, z. B. der des bekannten Wegerichs (*Plantago media*). Der Bleischweif ist, wie bei manchen Gräsern die ährige Rispe, bald spindelförmig (wie bei *Alopecurus agrostis*), bald stumpf und walzenförmig (wie bei *Alopecurus pratensis* und *geniculatus*). Nicht immer erscheint aber, muss ich noch bemerken, der Bleischweif als eine feine graue Masse, sondern oft ist er auch aus kleinen glänzenden Metallflittern- oder Blättchen bestehend. Je nachdem die elektrische Atmosphäre eine verschiedene ist, entstehen entweder Blättchen, wie gewöhnlich, oder Schweife, oder, was am seltensten ist, Nadeln. \*)

Wenn nun, wie gesagt, auf den oben erwähnten grossen Blättchen kleinere entstehen, welche nicht jene Grösse erreichen, so ist dieses nicht ein Wachsen im wahren Sinne des Wortes zu nennen, da es, bei den Mineralien der Sichvergrößerungsprocess, das Wachsen, nicht in und aus dem Innern derselben geschieht, sondern lediglich durch Anlegen von neuer Masse von Aussen; nur die Oberfläche des Krystalls ist zum flüssigen oder aufgelösten Mineralischen in Polarität stehend. Durch das elektrische Verhältniss wird also, wie man sagt, das Aufgelöste angezogen, aber es haftet dann, sagen wir, in Folge der Adhäsion, welche hier zur Cohäsion wird, fest. \*\*)

Die erste Gestalt, welche das flüssige Mineralische annimmt, ist die abstracteste aller Gestalten, die Kugelform. Die Ansicht aber, nach welcher die Entstehung der Krystalle durch Nebeneinanderlegen der Atome geschehen soll, ist irrig, sowohl die, nach welcher die Atome bereits eine gewisse stereometrische Gestalt zeigen, als auch die, nach der dieselben sphärisch sein sollen. Der Vorgang ist aber

\*) Dass durch die Blättchen etc. selbst, je nachdem ihre Oberfläche mehr oder weniger matt, rauh u. s. w. ist, Electricität erzeugt wird, braucht wohl nicht erwähnt zu werden.

\*\*) Dasselbe gilt von der Entstehung der Zellen im Pflanzen-Organismus. Es ist daher thöricht, wenn man heut' zu Tage noch sagt: „ob die Zellen durch Adhäsion, oder durch ein Bindemittel an einander haften, ist bis jetzt unermittelt. Nun, wodurch wird denn das Bindemittel, der Kitt zusammengehalten? — Etwa wieder durch Kitt? —

in Wahrheit der, dass sich zunächst das Flüssige, wie empyrisch nachgewiesen, in mikroskopische Kügelchen trennt; es bilden sich dann positive und negative Pole (dass bei Krystallisationen elektrische Erscheinungen wahrzunehmen sind, ist bekannt), wodurch die Achsen entstehen, und durch diese sind dann die Flächen gegeben. Die Pole entstehen, indem sich das plastische Kügelchen contrahirt und wieder aus sich herauszugehen strebt, — also durch diese Thätigkeit, durch dieses momentane Oscilliren zwischen Contraction und Expansion. In manchen Mineralien, z. B. im Galmei, erhält sich auch später diese polare Thätigkeit, und andere Mineralien, wie der Turmalin, Topas, Borazit, werden, wie bekannt, durch Erwärmung polarisch-elektrisch. Gewöhnlich aber erlischt diese Thätigkeit in den Mineralien; denn der Krystall ist das Individuum, in welchem der Tod sich unmittelbar an die Erzeugung anschliesst, das Wesen, welches im Producte erstirbt. Dass die Krystallbildung durch äussere Verhältnisse oft bedeutend modificirt werden kann, ist bekannt und, nach dem Dargelegten, einleuchtend, — und klar ist uns nun auch das Ebenmass-Gesetz und das Gesetz der Krystallisations-Polarität. Wir brauchen also gerade nicht mit Liebig zu sagen: „Wunder finden wir überall; \*) die Bildung eines Krystalls, eines Oktaeders, ist nicht minder unbegreiflich, wie die Entstehung eines Blattes.“ In Beziehung auf Letzteres Folgendes: Die Pflanze ist ein zwischen dem Lichte und der Erde polar Fixirtes; daher folgt auch das Blatt einerseits dem Streben nach dem Lichte, andererseits der Wirkung der Schwere. Im ersten Falle erfolgt (vorherrschende) Expansion, in diesem Contraction. Je nach der Natur des Membranenstoffs (dass dieser bei verschiedenen Pflanzen nicht derselbe ist, ist bekannt, denn man unterscheidet z. B. eine spaltbare Faser, eine fadige etc. etc.) ist in dem Blatte bald die contractive, bald die expansive Bewegung prädominirend. Die geringste Contraction am Rande des sich entwickelnden Blattes erzeugt die gezähnten, gesägten, gekerbten Blätter u. s. w.; dehnt sich das Blatt hierbei wieder aus, so erscheint das wellenförmige Blatt, das *Folium undulatum*. Durch eine grössere Contraction werden die finger- und fussförmigen Blätter, die *Folia digitata, pedata* etc. erzeugt. \*\*)

\*) Ich meine, diese seien nur zu Christus-Zeiten an der Tagesordnung gewesen!

\*\*) Zur näheren Erläuterung erinnere ich noch, dass selbst die blossen tellurischen Verhältnisse von bedeutendem Einflusse auf die Vege-

II. Die Bleidendriten kann man auch, wie ich gefunden, recht schön auf einer Fläche erscheinen lassen, und zeigen dann die grösste Aehnlichkeit mit den in der Mineralwelt vorkommenden Dendriten, — woraus schon hervorgeht, dass auch diese als Krystallisationsgebilde zu betrachten sind, und somit die gewöhnlichen Ansichten, dass sie von Verwitterung einzelner Stellen, oder von dem Zusammendrücken einer Flüssigkeit zwischen zwei Flächen herrühren, keiner Beachtung verdienen.

Bringt man eine Auflösung von essigsauerm Bleioxyd in einer ganz dünnen Schichte auf eine Porcellan- oder Glastafel und legt ein Zinkblättchen hinein; so erscheinen sehr rasch die schönsten moosartigen, auch strauch- und baumartigen Dendriten, meistens in grauschwarzer Farbe, — nur hier und da sieht man einzelne metallglänzende Gebilde. Bringt man etwas zu viel Bleilösung, eine zu starke Schichte auf die Fläche, so kommen nur sehr unansehnliche Dendriten zum Vorschein, ebenso wenn das Zinkblättchen zu dick ist; in letzterem Falle erfolgt auch die Bildung langsamer. Zu beachten ist hierbei, dass man die Glastafel Anfangs nicht aufhebe oder anstosse, weil durch diese Erschütterung oder Bewegung, welche in der Flüssigkeit hervorgebracht wird, die äusserst feinen Gebilde leicht zerstört werden können; nach kurzer Zeit aber, nachdem die Bildung vollendet und die Flüssigkeit verschwunden ist, adhären sie so fest, dass sie mit trocknen Fingern kaum hinwegzuwischen sind.

Nach mehreren Stunden beginnen die grauschwarzen Dendriten weisslich zu werden, sie gehen, Sauerstoff und Kohlensäure aus der Atmosphäre aufnehmend, in kohlen-saures Bleioxyd über (die feinen, einzelnen silberartigen Nadeln behalten dagegen mehrere Tage ihren Glanz); daher kommt es, dass die weiss gewordenen Dendriten mit

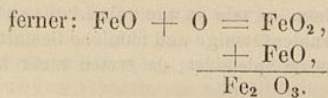
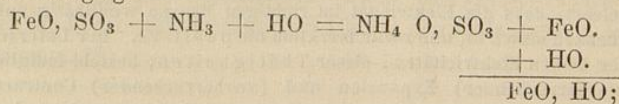
---

tation sind. So ist es bekannt, dass manche Pflanzen, in einen anderen Boden gebracht, andere Blätterformen erhalten, dass einfache Blätter sich spalten u. s. w. (Man vergleiche mein Schriftchen: „Die Anwendung des Gypses in der Landwirthschaft und dessen Wirkung auf die pflanzlichen Organismen,“ S. 55 ff.) Die Erfahrung hat vielfach gelehrt, dass die Elektrizität im richtigen Maasse wohlthätig auf die Pflanzen einwirkt, und zwar merklich die positive. Der Unterschied der beiden Elektrizitäten, dieser Thätigkeiten, besteht lediglich in (vorherrschender) Expansion und (vorherrschender) Contraction. Wo jene wirkt, erscheinen — wie ja auch die Lichtenberg'schen Figuren beweisen — strahlenförmige und ähnliche Gestalten, und wo die negative Elektrizität im Spiele ist, da treten mehr kreisähnliche Formen hervor.

Säuren aufbrausen. Diese kann man in schwarze verwandeln, wenn man sie durch Anhauchen befeuchtet und mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung bringt, in welchem Falle schwarzes Schwefelblei erzeugt wird.

Man bemerkt zuweilen, dass sich von einer Ecke eines Zinkblättchens aus grauschwarze Bleistrahlen von gleicher Grösse bilden, so dass sie sämmtlich als der Halbmesser eines und desselben Kreises zu betrachten sind, — also Strahlen, wie sie beim Sphärosiderit, Natrolit u. s. w. vorkommen. Bringen wir eine Bleizuckerlösung als solche, d. h. ohne Zink, in einer dünnen Schichte auf eine Fläche, so erscheinen ebenfalls strahlige Gestalten, und zwar hier von essigsaurem Bleioxyd.

So sind denn nun auch die natürlichen Dendriten als in Folge einer Krystallisation entstandene Gebilde zu betrachten, zu welcher Annahme wir um so mehr berechtigt sind, als wir sie nachzuahmen, selbst darzustellen vermögen. Auf einem Stück gemeinem Quarz befanden sich schöne braunrothe Dendriten; ich untersuchte sie und fand sie aus Eisenoxyd bestehend, denn mit etwas Säure angefeuchtet, erzeugte Kaliumeisencyanür sogleich eine blaue Färbung von Eisencyanüreanid. Ebenso bestanden die Dendriten auf einem Basalt aus Eisenoxyd. Dass diese Dendriten ihre Entstehung einem aufgelösten Eisensalze zu verdanken hatten, welches auf der Quarz- oder Basaltfläche krystallinische Gestalt angenommen, dann aber in Eisenoxyd übergegangen war, bezweifelte ich nicht. Und in der That bestätigte sich meine Vermuthung. Ich brachte eine ganz dünne Schichte einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) auf eine Glastafel; nach kurzer Zeit schon erschienen dendritenartige Gebilde, ganz ähnlich denen auf dem Quarz und Basalt, allein sie waren grünlich und nur wenig erkennbar. Als ich dieselben aber durch Anhauchen befeuchtete und Ammoniakdämpfen aussetzte, wurden sie dunkler und zuletzt gelbroth, indem das entstandene Eisenoxydulhydrat, sich höher oxydierend, in Oxydhydrat überging.





Die schönen gelbrothen Verzweigungen adhären an der Glasfläche so fest, dass sie mit trockenen Fingern nur sehr schwierig wegzuwischen sind.

Ob auch manche Dendriten aus Manganoxyd bestehen, weiss ich nicht, da mir ausser den genannten keine zu Gebote stehen, welche ich einer Prüfung unterwerfen könnte. Bemerken muss ich nur, dass es mir bis jetzt nicht gelingen wollte, durch Anwendung von einigen Mangansalzen solche zu erhalten.

Ob auch Dendriten vorkommen, welche wirkliche Pflanzensubstanz sind, bedarf noch einer Bestätigung. Blumenbach spricht (Handbuch der Naturgeschichte, S. 532): „— manche isländische Chalcedone enthalten auch ein grünes Gewebe, welches selbst unter dem Vergrösserungsglas vollkommen das Ansehen vom Wasserfadenmoos (Conferven) zu haben scheint. Das Phänomen liess sich wohl nach dem, was vom Kieselsinter gesagt worden, begreifen.“ \*)

III. Wie sub II. erörtert wurde, erscheint das Blei bald als Flocken, bald als glänzende Blättchen. Nur das flockige Blei lässt sich in Modelle, auf Münzen u. dgl. eindrücken, und zwar dringt es unter starkem Drucke in die feinsten Vertiefungen, und gibt den Abdruck mit grosser Schärfe. Ueber diesen Gegenstand hat bereits Professor Bolley Einiges mitgetheilt \*\*); aber derselbe bediente sich nicht des essigsäuren, sondern des schwefelsäuren Bleioxyds, und zwar in der Weise, dass er auf eine Zinkplatte einen Zoll hoch einen steifen Brei von mit Wasser angeriebenem schwefelsäurem Bleioxyd auftrug. Ueber das Nähere verweisen wir auf die citirte Stelle.

Um aus dem essigsäuren Bleioxyd das Blei als sogenannten Bleischwamm zu erhalten, ist in der Weise zu verfahren, dass man, um eine grosse Oberfläche zu haben, in ein beliebiges Gefäss grosse Zinkplatten legt und dieselben so weit mit essigsaurer Bleioxydlösung übergiesst, dass diese die Platten nur wenig überragt. In Folge der Grösse der Platten wird jetzt alles Blei schnell ausgeschieden, und zwar nur als Schwamm.

Ich fand, dass, wenn ich bei Darstellung eines Bleibäumchens ein grosses, dickes Zinkblättchen in ein Bleizuckerlösung enthaltendes Gläschen brachte, viel Bleischwamm erzeugt wurde, während, wenn

\*) Der Kieselsinter (Tofus siliceus thermalis) kommt nämlich nicht nur als Ueberzug über andere Steine, sondern zuweilen auch über Moos vor.

\*\*\*) Man vergl. Dingler's polyt. Journal, Bd. CXVI, Heft 5, S. 358.

ich ein ganz kleines Blättchen benutzte, grösstentheils glänzende Gestalten zum Vorschein kamen.

Zur Darstellung des Bleischwamms ist es also nothwendig, grosse Platten in wenig Flüssigkeit horizontal zu legen, und gut ist es zugleich, wenn man eine mit Wasser verdünnte Lösung anwendet. In dem Falle, wo man das Zink senkrecht in die Flüssigkeit bringt, da entstehen immer, namentlich unten, glänzende Metallfitter. Hierbei müssen diese Metallglanz zeigenden Blättchen von dem Schwamm entfernt werden, weil sonst die Abdrücke nicht nur verschiedenartig, sondern auch rauh erscheinen.

Lässt man den Bleischwamm an der Luft liegen, so wird derselbe, wie auch Professor Bolley bemerkt hat, bald weiss, indem er in Bleioxydhydrat und weiterhin in kohlsaures Bleioxyd übergeht, während die stark gepresste Masse unverändert bleibt. Nach 6 bis 8 Stunden schon ist jene Masse, wie ich fand, ziemlich weiss geworden, und brauste auch schon mit Säuren auf. Es erfolgt diese Verwandlung besonders rasch, wenn der Bleischwamm öfter mit Wasser befeuchtet wird. In diesem Falle wird derselbe bald, namentlich wenn die Masse nicht zu gross ist, fast durch und durch weiss und leicht zerreiblich. Da immer mehr kohlsaures Bleioxyd erzeugt wird, so kommt es, dass die Masse später, etwa nach einigen Wochen, mit Säuren sehr stark aufbraust. Grössere Massen sind, soweit ich bis jetzt gefunden, nach 6 bis 8 Wochen im Innern noch unverändert, weil die äussere Schichte das Eindringen von Sauerstoff und Kohlsäure verhindert.

## **Ueber die kohlsauren Salze im Blute,**

*von Professor Dr. MULDER in Utrecht,*

*aus dem Holländischen mitgetheilt durch Dr. JOH. MÜLLER  
in Berlin.*

Kein Unbefangener bezweifelt es mehr, dass kohlsaure Salze im Blute vorhanden sind; wer sich mit der Geschichte dieses Theiles der physiologischen Chemie beschäftigt hat, wird wissen, dass Kohlsäure, welche chemisch darin gebunden ist, aus dem Blute nicht entwickelt werden kann. Doch fehlt an der Reinheit des Beweises noch dieses und jenes. Obendrein entsteht die Frage, wie gross der Gehalt an kohlsauren Verbindungen ist. Ist er von Werth bei dem

Athemholen, oder von solch' unbedeutendem Einfluss dabei, dass er vernachlässigt werden kann? Endlich, welche Carbonate sind es? Organische Carbonate von Globulin, Albumin oder anorganische von Natron? Diese Fragen sind alle noch zu beantworten nöthig.

Van Enschat brachte Blut in eine Flasche, füllte sie mit Wasserstoffgas, setzte Essigsäure hinzu, schloss die Flasche, schüttelte gut um und öffnete die Flasche unter Quecksilber. Es entwickelte sich viel Gas, worunter auch Kohlensäure vorkam.

Dieser Versuch ist nicht maassgebend für die Anwesenheit von Carbonaten. Wenig Wasserstoffgas bindet viel Kohlensäure in einer Flüssigkeit. Auch ohne die Anwesenheit von Carbonaten musste van Enschat Kohlensäure bekommen.

Wir werden weiter unten sehen, dass die Essigsäure im Stande ist, viel Kohlensäure aufzusaugen. Ohne Essigsäure den Versuch wiederholend, wird man Kohlensäure ausgetrieben finden, indem man Serum auf die Methode von van Enschat mit Wasserstoff schüttelt. Magnus hat gelehrt, dass wenig Sauerstoff, Stickstoff oder atmosphärische Luft aus Serum viel Kohlensäure verdrängt, nachdem man zuvor das Serum mit Kohlensäure gesättigt hat. Serum, welches also Kohlensäure nur als Gas enthielt, konnte van Enschat nicht den Beweis geben, dass Carbonate anwesend waren.

Die Versuche, die Kohlensäure aus dem Blute durch die Luftpumpe zu entfernen, können keinen Beweis liefern. Wasser mit Kohlensäure verliert diese unter der Luftpumpe nicht ganz, wie viel weniger also Blut. Was man daher bei diesem Versuche als Carbonate in Rechnung gebracht hat, konnte theilweise aufgelöste Kohlensäure sein.

Beim Kochen von Blut sah der Eine kohlsaures Gas entweichen, der Andere nicht. In dem nach dem Kochen bleibenden Rückstande erhielt der Eine durch Zusatz eine Säure, Kohlensäure, der Andere nicht. Diejenigen, welche Blut kochten und keine Kohlensäure durch Zusatz von Säure sich entwickeln sahen, begingen zuerst den Fehler, da Kohlensäure zu erwarten, wo eine grosse Menge wässriger Flüssigkeit vorhanden ist. 100 Theile Wasser nehmen 106 Theile Kohlensäure auf. Es kann daher eine kleine Menge kohlsaurer Salze auf diese Weise keine Kohlensäure liefern, da die durch Säure sich entwickelnde Kohlensäure in Wasser des Blutes aufgelöst bleibt.

Davon scheint Marchand ausgenommen zu sein, welcher die

Kohlensäure aus dem Blute durch Kochen entwickelte, in Barytwasser leitete und dabei  $BaO$ ,  $CO_2$  sich bilden sah. In der That scheint auf diese Weise bewiesen zu sein, dass kohlen-saure Verbindungen im Blute vorhanden sind, aber der Versuch erfordert viele Vorsicht.

Liebig hat folgenden Versuch angestellt: Er vermischte Blut mit Wasser, kochte, presste aus und dampfte die Flüssigkeit bis zu einem kleinen Volumen ein. 20 C.-C. dieser Flüssigkeit nehmen 60 C.-C. Kohlensäure auf und 20 andere C.-C. gaben mit einer Säure keine wägbare Spur von Kohlensäure.

Unter diesen Umständen müssen die kohlen-sauren Verbindungen, wenn sie im Blute vorhanden sind, zerlegt werden und Kohlensäure verlieren. Im Blute sind eine Menge organischer Körper vorhanden, oder werden während des Kochens des Blutes gebildet, so dass keine wägbare Spur Kohlensäure auf diese Weise erhalten werden kann.

Bereits durch das Kochen des Blutes werden die kohlen-sauren Verbindungen zerlegt, so dass es zu verwundern ist, wie Marchand nach dem Kochen wirklich Kohlensäure sich entwickeln sah. Wer sich davon überzeugen will, wiederhole nachfolgende Versuche. Es wurden, wie Liebig angibt, 1000 C.-C. Blut mit zwei Mal soviel Wasser vermischt, aber dazu 1 Grm. kohlen-saures Natron hinzugefügt, gekocht, gepresst und filtrirt. Die Flüssigkeit wurde im Wasserbade verdampft, nach einiger Zeit wieder filtrirt, weiter verdampft, bis ein Rückstand von 20 C.-C. blieb.

Derselbe Versuch wurde wiederholt auf dieselbe Weise, nur unter Beisetzung von 2 Gran kohlen-sauren Natrons.

Zum dritten Male wurde unter Zusatz von 4 Gram kohlen-sauren Natrons der Versuch wiederholt zu 1000 C.-C.

Diese Flüssigkeiten wurden in Röhren, jede für sich, über Quecksilber gebracht und jeder 8 C.-C. Salzsäure beigefügt. Es wurde keine bemerkbare Spur von Kohlensäure entwickelt.

Wenn dieses nun bereits mit Blut, dem auf 1000 C.-C. 4 Grm. kohlen-saures Natron zugesetzt, der Fall ist, dann werden die kohlen-sauren Verbindungen im Blute wohl nicht im Stande sein, Kohlensäure unter diesen Umständen zu entwickeln. — Das mitgetheilte Resultat war zu erwarten. Eiweiss, Fibrin, Globulin und viele andere Blutbestandtheile, die zwei Oxyproteine, verbinden sich mit Basen und mit Säuren; sie zerlegen Metallsalze, Sulphate und Chlo-

rüre und kohlen-saures Natron muss also sicher unter Verlust von Kohlen-säure dadurch zerlegt werden.

Auf solche Weise kann man deshalb nicht bestimmen, ob kohlen-saure Verbindungen im Blute sind und deren Abwesenheit sicher nicht beweisen.

Liebig meldet folgenden Versuch von Scheerer. 116 C.-C. Serum absorbirten 235 Kohlen-säure. Diese wurden darauf mit 58 C.-C. Essigsäure vermischt (es ist nicht angegeben wie stark). Aus diesem Gemenge von  $116 + 58 = 174$  C.-C. werden wieder 89 C.-C. Kohlen-säure ausgetrieben, also ungefähr  $\frac{1}{3}$  des absorbirten Gases. — Er behauptet, dass, sofern in 1 Volum. Blut 1 Volum. Kohlen-säure anwesend wäre, 177 C.-C. Kohlen-säure hätten müssen ausgetrieben werden, nämlich  $235 - 58$ . Es ist aber deutlich, dass Essigsäure wohl ein ganz anderes Vermögen, Kohlen-säure zu absorbiren, als Wasser haben kann; die Möglichkeit sieht ein Jeder ein.

Als allgemeines Resultat von Scheerer's Versuchen führt Liebig an, dass das farblose Serum sein doppeltes Volumen Kohlen-säure aufnimmt. Durch die Luftpumpe konnte von mit Kohlen-säure nicht gesättigtem Blute nur 5 Proc. seines Volumens entnommen werden; durch Zusatz von Essigsäure wurde die Menge grösser, doch mehr wie die Hälfte seines Volumens konnte nicht daraus erhalten werden. Auch hier bringt er wiederum die Essigsäure als Wasser in Rechnung.

Die Versuche von Scheerer sind in jeder Beziehung ungenau, die daraus von Liebig gefolgerten Schlüsse, die Abwesenheit kohlen-saurer Verbindungen im Blute zu beweisen, sind unrichtig.

Im Folgenden werde ich über einige Versuche reden, welche ich mit Herrn Ganning vorgenommen habe. Sie geben die sichere Ueberzeugung, dass wirklich kohlen-saure Verbindungen im Blute vorkommen. Was ich hier unter kohlen-sauren Verbindungen verstehe, werde ich weiter unten erklären. Von kohlen-sauren Verbindungen der Blut-Asche spreche ich jetzt nicht, sie sind in hinreichender Menge vorhanden, wenn auch von Liebig geläugnet. Verbranntes Blut aber beweist für kohlen-saure Verbindungen im frischen Blute gar nichts.

In einem Niederländischen Pfunde Blutserum berechnet Liebig für den Gehalt an kohlen-saurem Natrum 0,026 Grm. oder  $\frac{2}{5}$  Gran als Maximum, um dadurch zu beweisen, dass keine kohlen-saure Verbindungen im Blute vorhanden sind, die einigen Einfluss auf das

Athemholen haben. Aus Folgendem wird hervorgehen, dass dieses unrichtig ist, dass als Minimum viel mehr darin vorkommt, wenn die gebundene Kohlensäure allein mit Natron vereinigt wäre und dass in der That die Carbonate des Blutes zweifelsohne auf das Athemholen von Einfluss sind.

Die Methode, welche bei diesen Versuchen befolgt wurde, ist folgende: In Röhren über Quecksilber wurde Blut mit Kohlensäure gesättigt und darauf die Kohlensäure durch eine andere Säure entfernt. Dadurch konnte man unabhängig von der bereits im Blute als Gas aufgelösten Kohlensäure ein Resultat erhalten, dem man Vertrauen schenken kann. In Wasser z. B., welches mit Kohlensäure ganz gesättigt ist, kann keine Kohlensäure mehr aufgenommen werden, welches man deutlich wahrnehmen kann, wenn man dasselbe in eine Röhre, worin Kohlensäure ist, aufnimmt. Man wird sodann keine Verminderung des Gases sehen. Eben so auch im Blute.

Setzt man eine Säure zu solchem Wasser, welches sich in einer Atmosphäre von Kohlensäure befindet, dann ist die Frage, was geschehen soll. Wer keine Fehler begehen will, muss zuerst untersuchen, wie sich dieses und die Essigsäure hinsichtlich der Aufnahme von Kohlensäure verhalten. Essigsäure hat den Vortheil, dass sie keinen Niederschlag im Blutserum erzeugt, welcher sich sonst nicht gut trennen lässt.

Hat man nun Blutserum in Kohlensäure haltende Röhren aufgenommen und wird die Menge Gas vermindert, so kann dieses drei Ursachen zugeschrieben werden: Aufnahme von Kohlensäure durch das Wasser des Blutes, durch die organischen Substanzen oder durch die anorganischen Salze desselben.

In den Versuchen ist der erste Einfluss ganz ausgeschlossen; man hat das Serum mit Kohlensäure gesättigt; die Mengen, die das Blut von diesem Gas aufnimmt, lehren nicht, was nur aufgelöst, was chemisch verbunden wird. Aber durch das Serum, das ganz und gar mit Kohlensäure gesättigt wurde, mit einer Atmosphäre von Kohlensäure in Berührung und mit Essigsäure versetzt, deren Vermögen, Kohlensäure aufzunehmen, man genau kennt, konnte man aus der Menge der durch Essigsäure frei gewordenen Kohlensäure kennen lernen, wie viel Kohlensäure im Serum chemisch gebunden werden kann — chemisch gebunden mit organischen oder anorganischen Basen. In diesem Sinne spreche ich hier von Carbonaten.

Weiss man einmal die Menge chemisch zu bindender Kohlen-

säure, so fragt sich, wie viel wird davon aufgenommen, sowohl durch die organischen Substanzen des Serums, als durch die anorganischen Salze. Ich erkenne, dass es unmöglich ist, darauf zu antworten. Ich nenne die Verbindungen dann auch einfach Carbonate, unentschieden lassend, ob viel oder wenig kohlensaures Globulin, Albumin u. s. w. in Rechnung gebracht werden muss, oder ob Alles dem kohlensauren Natron angehört oder andern Carbonaten des Blutes. (Ueber das phosphorsaure Natron spreche ich unten näher.) Es ist uns nur darum zu thun, die Menge chemisch gebundener Kohlensäure im Serum kennen zu lernen und die Menge des Gases, welches als solches darin aufgelöst ist oder darin aufgelöst werden kann, zu unterscheiden.

Die Versuche wurden, wie erwähnt, in Röhren über Quecksilber vorgenommen, die Flüssigkeiten 18 Stunden mit der Kohlensäure in Berührung gelassen. Für Temperatur, Druck und Feuchtigkeit ist keine Reduction angegeben, weil die Beobachtungsfehler die Reduction nutzlos machten.

Für das Wasser wurde das absorbirende Vermögen der Kohlensäure gefunden, wie Saussure es angegeben hat. 100 Maass Wasser nehmen 100 bis 106 Maass Kohlensäure auf.

Für Essigsäure ist Folgendes gefunden:

Von 4 Sorten Essigsäure war die Densität bei 16°:

A s. g. 1,070.

B — 1,064.

C — 1,053.

D — 1,028.

C war gewöhnlicher Holzessig; D mit 1 Volumen Wasser gemischt; A hatte die grösste Densität, welche Essigsäure haben kann und enthielt 1 Aeq. Wasser. B enthielt mehr Wasser wie A und war aus Acet. glaciale entstanden, durch wiederholtes Oeffnen der Flasche hatte die Säure Wasser angezogen. Man verwechsle diese also nicht mit dem ersten Hydrat der Essigsäure, womit sie dieselbe Densität theilt.

Diese Essigsäuren absorbirten an Kohlensäure:

A nahm auf 350.

B „ „ 300.

C „ „ 130.

D „ „ 110.

Da C stets für folgende Versuche gebraucht wurde, wurde das

absorbirende Vermögen nochmals bestimmt und für 100 Volumen Essigsäure gefunden 135 Volumen  $\text{CO}_2$ . Grössere Genauigkeit ist hier nicht zu erwarten.

Hieraus folgt aber, dass Essigsäure ein viel grösseres Vermögen besitzt, Kohlensäure zu absorbiren, als Wasser.  $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_3$ ,  $3 \text{H}_2 \text{O}$  nimmt selbst  $3\frac{1}{2}$  Mal die Menge auf, die Wasser absorbirt. Der gewöhnliche Holzessig, welcher durch C bezeichnet ist, nimmt noch auf 100 Volumen 130 Volumen Kohlensäure auf; diese Säure wurde bei den Versuchen gebraucht, um gebundene Kohlensäure wieder zu entbinden.

Aus dem grösseren Vermögen der Essigsäure, als Blutserum besitzt, um Kohlensäure zu absorbiren, gehet hervor, dass, sofern man zu Serum Essigsäure setzt, alsdann nur Kohlensäure entbunden wird, sofern soviel Carbonate im Serum vorkommen, dass ihre Kohlensäure im Serum und der zugesetzten Essigsäure zusammen nicht aufgelöst bleiben kann. Die Erfahrung lehrt nicht, dass eine solche Menge Carbonate im Blute vorkommen.

Füllt man eine Röhre unter Quecksilber mit 30, 40, 50 C.-C. hellem, frischem Blutserum, so sieht man stets, dass ungefähr  $\frac{1}{2}$  C.-C. Gas entwickelt wird, sofern man dem Serum 6, 8, 10 C.-C. Essigsäure zusetzt. Es ist indessen keine Kohlensäure, sondern atmosphärische Luft, welche entweicht. Die vorhergehenden und folgenden Versuche haben dieses überzeugend gelehrt.

Zu diesen Versuchen wurde sowohl helles, frisches Serum von Menschenblut, als auch das verschiedener Thiere genommen. Blutkügelchen waren im Serum nicht vorhanden, wenigstens keine gefärbte. Vorläufige Versuche mit mehr oder weniger gefärbtem Serum haben aber keine Unterschiede mit ungefärbtem geliefert.

Es ist zu bedauern, dass das Serum stets von gemischtem Arterien und Venenblute war und dass die von den Menschen und Thieren in den letzten Tagen consumirten Nahrungsmitteln unbekannt blieben. Dieses bleibt also näheren Untersuchungen vorbehalten.

Es wurden mehrere Röhren mit luftfreier Kohlensäure zur Hälfte gefüllt, ebenso wie bei den Versuchen mit Essigsäure und gleichfalls durch eine Pipette einige C.-C. Serum gebracht und das Ganze 18 Stunden sich selbst überlassen. Darauf wurde Essigsäure von 1,053 hineingebracht und wiederum 12 Stunden der Ruhe überlassen. Die Resultate folgen.



## Kalbsblut:

10 Volumen Serum hatten absorbiert 10 Volumen CO<sub>2</sub>.

"	"	"	"	"	9,75	"	"
"	"	"	"	"	11	"	"
"	"	"	"	"	11,11	"	"

Nach Zusatz von 3,1 Essigsäure 6,15 CO<sub>2</sub> ausgetrieben.

"	"	"	1,54	"	2,56	"	"
"	"	"	1,8	"	1,8	"	"
"	"	"	0,37	"	2,22	"	"

## Ochsenblut:

10 Volumen Serum absorbierten 11,11 CO<sub>2</sub>.

"	"	"	"	"	11,05	"	"
"	"	"	"	"	13,2	"	"
"	"	"	"	"	12,45	"	"
"	"	"	"	"	11,75	"	"
"	"	"	"	"	11,9	"	"

Zugesetzt 2,66 Essigsäure, ausgetrieben 4,88 CO<sub>2</sub>.

"	"	"	1,05	"	5,26	"	"
"	"	"	7,3	"	6,53	"	"
"	"	"	6,88	"	6,22	"	"
"	"	"	1,75	"	5,26	"	"
"	"	"	1,5	"	6,83	"	"

## Menschenblut:

10 Volumen Serum absorbierten 12,66 CO<sub>2</sub>.

"	"	"	"	"	9,52	"	"
"	"	"	"	"	13,6	"	"
"	"	"	"	"	13,25	"	"

Zugesetzt 1,66 Essigsäure, ausgetrieben 7 CO<sub>2</sub>.

"	"	"	1,9	"	3,09	CO <sub>2</sub> .	"
"	"	"	1,5	"	5,33	"	"
"	"	"	2	"	4,5	"	"

## Schweineblut:

10 Volumen Serum absorbierten 11,6 CO<sub>2</sub>.

"	"	"	"	"	12,3	"	"
---	---	---	---	---	------	---	---

Zugesetzt 1,16 Essigsäure, ausgetrieben 4,22 CO<sub>2</sub>.

"	"	"	1,6	"	4,22	"	"
---	---	---	-----	---	------	---	---

## Schaafsblut:

10 Volumen Serum	absorbirten	13 CO <sub>2</sub> .
„ „ „ „	„	13,2 „
Zugesetzt 0,37 Essigsäure,	ausgetrieben	5,55 CO <sub>2</sub> .
„ 1,47 „	„	5,59 „

## Truthahnblut:

10 Volumen Serum	absorbirten	10,25 CO <sub>2</sub> .
„ „ „ „	„	11,03 „
Zugesetzt 0,75 Essigsäure,	ausgetrieben	2,75 CO <sub>2</sub> .
„ 0,34 „	„	0,4 „

Aus diesen Versuchen folgt nun, dass die Menge Kohlensäure, welche durch gemischtes Serum aufgenommen wird, ein Mal weniger ein anderes Mal gleich an seinem Volumen ist, aber dass in der Regel Serum stets mehr Kohlensäure als Volumen, selbst noch mehr als Wasser aufnimmt. Wir hatten 200 C.-C. Serum, welche zusammen 233,75 Kohlensäure aufgenommen hatten, das ist also:

100 Volumen Serum absorbiren auf 117 Volumen CO<sub>2</sub> bei der anwesenden Temperatur und Druck.

Es besteht in der That nur wenig Unterschied bei so sehr verschiedenen Thieren und dem Menschen. Zwischen dem venösen Menschen-Serum und dem arteriellen und venösen Thier-Serum erscheint kein Unterschied; aber man vergesse hierbei nicht, dass alle Blutarten der Luft ausgesetzt waren, bis das Serum der Untersuchung unterworfen werden konnte.

Dass Liebig kein frisches Serum gebraucht hatte, sondern solches, welches bereits theils in Fäulniss übergegangen und deshalb bereits gebildetes Ammoniak enthielt, ist nicht zu bezweifeln. Frisches Serum absorbirt sein doppeltes Volumen Kohlensäure nicht und gibt auch durch Essigsäure nicht so viel Kohlensäure zurück, als Liebig gefunden hat.

Betrachten wir die in der letzten Tafel bezeichneten Mengen durch zugesetzte Essigsäure wieder ausgetriebene Kohlensäure, so ersieht man, dass aus 200 C.-C. Serum mit Kohlensäure ganz gesättigt — 1<sup>o</sup>, sofern es Carbonate enthält, durch Essigsäure wieder 93,13 C.-C. ausgetrieben werden können. Deshalb verlieren mit Kohlensäure gesättigte

100 Theile Serum durch Essigsäure 46 Volumen CO<sub>2</sub>.

Würden wir hierbei die Essigsäure = 40,7 C.-C. zusammen in

Rechnung bringen, als wenn dieses Wasser wäre, so würden wir einen Fehler begehen. 100 C.-C. dieser Essigsäure absorbiren 130 C.-C. Kohlensäure. Deshalb halten 40,7 C.-C. der zugesetzten Essigsäure 52,9 C.-C.  $\text{CO}_2$  zurück.

Volumen Serum zusammen . . . . .	200 C.-C.
Absorbirte Kohlensäure . . . . .	233,75 C.-C.
Zugesetzte Essigsäure . . . . .	40,7 „
Wieder ausgetriebene Kohlensäure . . . . .	93,13 „
In der zugesetzten Essigsäure zurückgehaltene Kohlensäure . . . . .	52,9 „

Besteht nun keine Ursache, um uns das absorbirende Vermögen von Serum als Flüssigkeit für Kohlensäure, als Gas durch Vermischen mit Essigsäure vermindert vorzustellen, ebensowenig um uns das absorbirende Vermögen der Essigsäure durch Vermischen mit Serum vermindert zu denken, so folgt aus den Versuchen, dass 200 Vol. mit Kohlensäure gesättigtes Serum eine Menge chemisch gebundene Kohlensäure aufnehmen und enthalten können, gleich dem Gase, welches durch Essigsäure wieder ausgetrieben ist = 93,13 vermehrt mit der in der Essigsäure selbst zurückbleibenden = 52,9 und also zusammen 146,02 Volumen, oder

100 Vol. Serum können an chemisch gebundener Kohlensäure  
73 Vol. enthalten.

Das ist ungefähr  $\frac{3}{4}$  seines Volumens.

An Gewicht ist dieses wie folgt: 1 C.-C. Kohlensäure wiegt 1,987, also 73 C.-C. Kohlensäure 0,145. Das specifische Gewicht des Serums ist 1,028; das ist 1 C.-C. Blutserum wiegt 1028 Grm. In 102,8 Grm. Blutserum ist daher 0,145 Kohlensäure chemisch gebunden.

In 100 Gewichtstheilen Serum ist 0,141 Kohlensäure. Sollte dieselbe allein mit Natron zu neutralem kohlsaurem Natron verbunden sein, so würde dieses im anhydrischen Zustande für kohlsaures Natron in 100 Theilen Blut = 0,34 betragen.

Nach Liebig kann im günstigsten Falle in 1000 C.-C. Serum nicht mehr als 6 C.-C. Kohlensäure sein, das wäre also als kohlsaures Natron berechnet 28 Mgr. kohlsaures Natron.

Die angeführten Versuche führen uns zu dem Schlusse, wobei die Mengen 120 Mal grösser sind in 1000 Grammen Serum, nämlich im Mittel  $1,41 \text{ CO}_2 + 1,99 \text{ NaO} = 3,4 \text{ CO}_2, \text{ NaO}$ , oder beinahe 120 Mal mehr als Liebig anzeigt.

Stellen wir das absorbirende Vermögen der verdünnten Essig-

säure dem Wasser gleich (100 Vol. nehmen 106 auf), dann haben wir noch für 200 C.-C. Serum  $+ 40,7$  Essigsäure eine Menge gebundener Kohlensäure  $= 93,13 + 43,14 = 136,27$ . Oder 100 Vol. Serum enthalten 68 Vol. chemisch gebundener Kohlensäure, welches an kohlensaurem Natron in wasserfreiem Zustande mehr als 3 Proc. beträgt, also 100 Mal mehr als Liebig als Maximum angibt.

Ich kann keine einzige Quelle von Fehlern in den genannten Versuchen finden, sie sind mannigfach mit übereinstimmenden Resultaten wiederholt; ich glaube deshalb, dass man an ihrer Uebereinstimmung nicht zweifeln kann.

Auf eine andere Weise bin ich noch zu demselben Resultate gelangt. In 10 C.-C. kohlensäurefreiem Wasser wurden 0,251 kohlensaures Natron gelöst (darin sind 51,5 C.-C. Kohlensäure). Dieses wurde in eine Röhre mit Kohlensäure über Quecksilber gebracht. Es wurden 52,3 C.-C. Kohlensäure von dieser Flüssigkeit absorbiert oder etwas mehr als das Volumen Gas, welches bereits als gebundene Kohlensäure in dem zugesetzten Salze vorhanden war. Es wurde also aus kohlensaurem Natron doppelt kohlensaures gebildet. Dieses Salz vermindert also, wie alle Salze, das Vermögen des Wassers, Kohlensäure zu absorbiren, ansehnlich.

Zu dieser Flüssigkeit wurden 6 C.-C. Essigsäure von 1,053 gesetzt. Dadurch wurden entwickelt  $85,38 \text{ CO}_2$ ,  $\text{NaO} + \text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2 \text{O}$ . — Das erste kohlensaure Salz. Im Ganzen waren vorhanden  $\text{CO}_2 = 51,5 + 52,3 \text{ C.-C.} = 103,8$ . — Daher wurden 18,44 C.-C.  $\text{CO}_2$  in den 16 C.-C. Flüssigkeit zurückgehalten. In dem essigsäuren Natron der Essigsäure und dem Wasser also auf 100 Vol. 115 Vol.  $\text{CO}_2$ . Derselbe Versuch wurde mit Serum wiederholt. 10 C.-C. Serum von Ochsenblut mit 0,251 kohlensaurem Natron vermischt, nahmen 52,22 C.-C. Kohlensäure auf, ebensoviel wie in den vorigen Versuchen angezeigt ist. Nach Zusatz von 6 C.-C. Essigsäure wurden 96,66 C.-C.  $\text{CO}_2$  ausgetrieben.

Aus dem ersten Versuche sehen wir, dass 16 C.-C. Flüssigkeit 18,44 C.-C.  $\text{CO}_2$  zurückhielten, in der Voraussetzung, dass dieses auch in dem zweiten ungefähr dasselbe sei, haben wir 96,66 oder die durch die Säure ausgetriebene  $\text{CO}_2 + 18,44$ , das ist die in der Flüssigkeit aufgelöst gebliebene  $\text{CO}_2 = 115,10$ . — Von diesen 115,10 Kohlensäure muss die abgezogen werden, welche in dem doppelt kohlensauren Natron vorkommt:  $51,2 \times 2 = 103,0 \text{ C.-C.}$  Also  $115,1 - 103 = 12,1$ .

10 C.-C. Serum enthalten also 12 C.-C. Kohlensäure. Von diesen 12 sind nach den vorhergehenden Versuchen 7 chemisch gebunden, und also 5 C.-C. frei als Gas oder besser gesagt: wenn alle Kohlensäure des Serums, welches wir aber keineswegs für wahr halten, allein mit Natron verbunden war und nicht auch mit Kalk, Magnesia oder Kali oder theilweise auch mit Eiweissstoff des Serums, des Globulins oder Fibrins, so muss der letzte Versuch ein Gemenge von anderthalb- und zweifach kohlensaurem Natron in dem Blute vorstellen, also wäre keine Kohlensäure genug in dem untersuchten Serum vorhanden, um ganz gesättigtes, doppelt saures Natron zu bilden. Dann hätten wir nicht auf 10 C.-C. Serum 12 C.-C.  $\text{CO}_2$ , sondern 14 bekommen müssen. — Aus den vorigen Versuchen ging hervor, dass in 100 C.-C. Serum 73 C.-C.  $\text{CO}_2$  chemisch gebunden war.

Enthielt das Blut doppelt kohlensaures Natron, so musste es viel schwächer alkalisch reagiren. — Aber das Serum, welches untersucht war, war der Luft ausgesetzt worden; eine Auflösung gut bereiteten, doppelt kohlensauren Natrons, welche schwach alkalisch reagirt, verliert schnell an der Luft Kohlensäure und reagirt darauf mehr alkalisch. In der That scheint es auch gegründet, dass das Serum des Versuches also auch kein doppelt kohlensaures Salz enthalten konnte.

Es ist hierbei zu erinnern, dass doppelt kohlensaures Natron im festen Zustande, mit noch so viel Fürsorge bereitet und getrocknet, stets schwach alkalisch reagirt, dass diese alkalische Reaction ihm nicht genommen werden kann, selbst wenn man lange hintereinander einen Strom von Kohlensäure durch die Auflösung führt. Kann nun eine Auflösung von gut bereitetem, doppelt kohlensaurem Natron in Wasser noch viel Kohlensäure aufnehmen als Gas, dann müsste die Auflösung sauer reagiren wie das kohlensaure Wasser. Das geschieht indessen nicht und daraus kann man folgern, dass das Wasser durch doppelt kohlensaures Natron, bis zu einem gewissen Grade gesättigt, das Vermögen verliert, Kohlensäure aufzulösen. Wie soll man sich aber davon überzeugen, dass eine solche Auflösung keine Kohlensäure mehr aufnimmt? Nimmt man die Krystalle von doppelt kohlensaurem Natron aus der Auflösung, woraus sie unter einem Strom von Kohlensäure sich abgesetzt haben, und trocknet man sie in der Luft, so verlieren sie Kohlensäure an der Oberfläche, welche noch mit Wasser befeuchtet ist. — Legt man getrocknete Krystalle

in luftfreies und kohlensäurefreies Wasser, so verlieren diese unter der Luftpumpe eine gewisse Menge Kohlensäure; sie verlieren aber keine Spur, wenn man die Krystalle vorher in luftfreiem und kohlensäurefreiem Wasser auflöst und dieses unter die Luftpumpe bringt.

Führt man durch diese letzte Auflösung Kohlensäure während einer Stunde und stellt die Flüssigkeit unter die Luftpumpe, so sieht man Kohlensäure entweichen, aber viel weniger, als wenn man mit Kohlensäure gesättigtes Wasser anwendet. Je mehr die Auflösung mit zweifach kohlensaurem Natron gesättigt ist, desto weniger Kohlensäure wird aufgelöst. Das zweite Aequivalent Kohlensäure im Natronsalze scheint also dem auflösenden Vermögen des Wassers für Kohlensäure stark entgegen zu streben.

Eine Auflösung von neutralem, kohlensaurem Natron ( $\text{CO}_2, \text{Na O}$ ) absorbirt Kohlensäure, bis sie in  $\text{CO}_2, \text{Na O} + \text{CO}_2, \text{H}_2 \text{O}$  verändert ist. Im Blute kann es nicht anders sein.

Aber absorbirt Blut denn kein kohlensaures Gas als solches? Wird alle Kohlensäure mit dem Natron vereinigt und kann nebenbei nichts mehr im Blute aufgenommen werden? Die Antwort ist leicht, sofern die Menge kohlensauren Natrons im Blute gross war; jetzt, wo sie nicht anders als klein sein kann, ist ein Absorbiren des Gases als Gas möglich, ebenso wie Wasser, welches nur wenig doppelt kohlensaures Natron aufgelöst hat, in demselben Maasse mehr kohlensaures Gas zu sich nimmt, wo es weniger des aufgelösten Salzes enthält. Die Gränzen desselben habe ich nicht aufgesucht.

Keinenfalls verhindert also die geringe Menge doppelt kohlensaures Natron, welches im venösen Blute vorkommen mag, das Blut, noch kohlensaures Gas aufzunehmen.

Das Blut enthält also — sofern es das Serum betrifft — sicher Kohlensäure unter zwei Formen: aufgelöst und chemisch gebunden.

Es bleibt noch die Frage, ob dieselbe wohl von kohlensaurem Natron oder andern Carbonaten abgeleitet werden kann, ob nicht phosphorsaures Natron  $\text{Ph}_2 \text{O}_5, 2 \text{Na O}, \text{H}_2 \text{O}$  die Ursache dieser Bindung ist. Es ist bekannt, dass nach Liebig stets das phosphorsaure Natron die Substanz sein soll, welche die Absorption der Kohlensäure verrichtet. Das Natron dieses Phosphats solle nämlich zwischen Phosphorsäure und Kohlensäure vertheilt werden, so dass eine chemische Verbindung zwischen Kohlensäure und Natron entsteht, darum aber noch keine Scheidung von Natron und Phosphorsäure.

Um diesen Punkt zu einiger Klarheit zu bringen, wurden folgende Versuche angestellt: Wenn ich nicht irre, dann folgt daraus unmittelbar in Verbindung mit dem Vorhergehenden, dass phosphorsaures Natron durchaus nicht kohlen-saures Gas chemisch aufnehmen kann; ferner, dass dasselbe im Blute, sofern es darin vorhanden, was Niemand bewiesen hat, bei der Bindung der Kohlensäure des Blutes mit eine Rolle spielt.

Liebig gibt an, dass eine Auflösung von 1 Theil trocknen phosphorsauren Natrons ( $\text{Ph}_2 \text{O}_5$ ,  $2 \text{Na O}$ ,  $\text{H}_2 \text{O}$ ) in 100 Theilen Wasser das doppelte Volumen Kohlensäure absorbirt; dass diese Auflösung durch bloßes Aussetzen an die Luft wieder Kohlensäure verliert, auch durch Schütteln mit Luft oder durch die Luftpumpe.

Diese Beobachtungen sind richtig, aber sie haben mit der chemischen Verbindung nichts gemein. Ich will dieses zuerst durch folgende Versuche beweisen.

Es wurden Auflösungen des genannten phosphorsauren Natrons bereitet, welches aber vorher nicht getrocknet war und zwar aus 1 Theil mit 100 Thln. Wasser und aus 2 Thln. in 100 Thln. Wasser.

Diese wurde in Röhren über Quecksilber und mit Kohlensäure gebracht und 24 Stunden damit in Berührung gelassen.

10 Vol. der erstern Auflösung hatten absorbirt 16 C.-C.  $\text{CO}_2$ .

10 „ „ zweiten „ „ „ 22,9 „ „

Also ohngefähr das doppelte Volumen.

Wo chemische Wirkung stattfindet, kommen Quantitäten in's Spiel. Hier lösen 1,2 Theile des Salzes in 100 Theilen Wasser beinahe ebensoviel Kohlensäure auf.

So haben wir denn hier mit einem grossen Auflösungsvermögen dieses Salzes für Kohlensäure zu thun, ebenso wie bei der Essigsäure unabhängig vom Chemismus.

Dass kein Chemismus stattfindet, wird aus dem Folgenden noch näher hervorgehen. Es wurde zu den mit Kohlensäure gesättigten Auflösungen Salzsäure, welche ihr Volumen Kohlensäure absorbirt, hinzugefügt. \*)

Hierdurch wurde erhalten:

1) 1,33 Salzsäure trieben wieder aus 2 C.-C.  $\text{CO}_2$ .

2) 3,33 „ „ „ „ 3,33 C.-C.  $\text{CO}_2$ .

\*) Dass die gebrauchte Salzsäure ihr Volumen  $\text{CO}_2$  absorbirt, ist durch einen besondern Versuch gefunden.

Durch Zusatz von Salzsäure, wodurch das Natron für einen Theil gesättigt wird, wird ein wenig Salzsäure ausgetrieben, aber nicht Alles.

Es wurde eine andere Auflösung von 2 Grm. krystallisirtem, phosphorsaurem Natron in 30 C.-C. Wasser gemacht. Hiervon wurden 7 C.-C. — worin also 0,4667 phosphorsaures Natron enthalten — in Kohlensäure gebracht. Es wurden im Ganzen dadurch 20 C.-C. Kohlensäure absorbt; das ist drei Mal das Volumen.

Durch Zusatz von 4,5 Salzsäure werden wieder 10,5 C.-C. ausgetrieben, so dass in  $7 + 4 = 11,5$  C.-C. Flüssigkeit 9,5 C.-C. Kohlensäure zurückgehalten werden.

Uebersehen wir nun die Versuche mit phosphorsaurem Natron, so haben wir Folgendes:

10 C.-C. einer Auflösung von $\frac{1}{100}$	absorbiren	16 C.-C.
10 „ „ „ „ $\frac{2}{100}$	„	22,9 „
10 „ „ „ „ $\frac{3}{100}$	„	28,6 „

An eine chemische Bindung der Kohlensäure durch phosphorsaures Natron ist also nicht zu denken.

Aber es thut wenig zur Sache, wird man sagen, ob es eine chemische Verbindung von Kohlensäure ist, wenn das phosphorsaure Natron im Blute die Kohlensäure nur aufnimmt und von sich gibt. Die Bemerkung würde vollkommen richtig sein, wenn es bewiesen wäre, dass phosphorsaures Natron im Blute sei. Aber der Beweis ist nicht geliefert.

Der Phosphor der eiweisshaltigen Körper des Blutes bringt uns ganz und gar in's Dunkle, wie die Kenntniss jedes phosphorsauren Salzes im Blute, ausser dem phosphorsauren Kalke, welcher in hinreichender Menge darin vorkommt. Ich habe die noch mangelnde Kenntniss von der Zusammensetzung der Blutmasse in meiner physiologischen Chemie auseinandergesetzt.

Einem Salze, welches vielleicht im Blute vorkommt, kann man keine Wirkung bei Ausschliessung aller anderen zuerkennen. Es wäre Willkür, die Carbonate aus dem Blute zu verdrängen und phosphorsaures Natron dafür hineinzubringen.

Ist es einmal bewiesen worden, dass wirklich phosphorsaures Natron im Blute vorkommt, so bleibt die Sache noch so, wie sie jetzt ist. Carbonate, Phosphate, Albumin, Globulin und Fibrin können alle mehr oder weniger Kohlensäure aufnehmen und sich damit vereinigen. Phosphorsaurer Kalk kommt im Blute sicher vor und wenn



ich willkürlich sein will, dann wähle ich phosphorsauren Kalk als dasjenige Salz, welches im Blute die Kohlensäure bindet und entbindet.

Mit welchem Rechte man den phosphorsauren Kalk der Blutbestandtheile als die Substanz halten kann, welche im Blute Kohlensäure aufnimmt, möge folgender Versuch lehren:

Es wurde Chlorcalcium zu gewöhnlichem phosphorsauerm Kalk gesetzt, der gelatinöse Niederschlag ausgewaschen und mit Wasser vermischt. Die milchartige Flüssigkeit wurde über Quecksilber in Kohlensäure gebracht. Es war ungefähr  $\frac{1}{2}$  Grm. phosphorsaurer Kalk in 7,75 C.-C. Flüssigkeit vertheilt. Nach 18 Stunden war die Menge Kohlensäure nicht um 8 C.-C. vermindert, soviel als das Wasser beträgt, aber 12 C.-C., so dass das Wasser durch den phosphorsauren Kalk im Stande war, um  $1\frac{1}{2}$  Mal statt 1 Mal das Volumen zu vergrößern. Die Menge des phosphorsauren Kalkes in dem Blute ist ansehnlich, denn das Fibrin, Albumin enthält es in Menge. Das Salz wird also auch wohl aus den vielen Körpern, welche im Blute vorkommen und Kohlensäure aufnehmen können, geschieden werden können und demselben die Absorption zuzuerkennen sein; aber Niemand wird dieses thun, welcher weiss, dass noch mehr im Blute vorkommt, welches dieselbe Eigenschaft in grösserem oder geringerem Maasse besitzt.

Es sind in der That viele andere Salze oder organische Verbindungen im Blute vorhanden, welche Kohlensäure aufnehmen und entbinden können. Von Albumin kann dieses leicht bewiesen werden, dass es Kohlensäure aufnimmt, von den Blutkörperchen sehr leicht, sie werden in kohlen saurem Wasser unmittelbar gelatinös und dabei dunkler. Darum absorbirt Blut auch mehr Kohlensäure als Blutserum.

Deshalb glaube ich, dass wir bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft wohl thun, aus den vielen Substanzen, die Kohlensäure aufnehmen können, nicht willkürlich zu wählen, aber im allgemeinen nur von Carbonaten im Blute zu sprechen und unter diesem Namen von Carbonaten sowohl kohlen saures Albumin, kohlen saures Globulin u. s. w., als kohlen saures Natron und Kali zu verstehen. Nicht alle mögen dann im Aequivalent-Verhalten Kohlensäure aufnehmen, sie thun dieses mehr als Wasser dieses thun kann; sie halten die Kohlensäure inniger zurück, als dieses Wasser thut und verlieren sie mehr oder weniger unter dem Einflusse einer Säure.

So glaube ich, ist der Stand der gegenwärtigen Kenntniss dieses Punktes, wenn wir unpartheiisch die Wahrheit suchen.

## **Ueber Eisenoher der Schwalbacher Stahlquellen,**

*von Dr. E. RIEGEL in Carlsruhe.*

Zu Zeiten des Processes Lafarge war man eifrig bemüht, im thierischen Organismus Arsengehalt nachzuweisen, jedoch wurde später das Vorhandensein des Arsens von verschiedenen Seiten gelügnet, neuerdings von Herapath, der das Vorkommen des Arsens im Thierkörper im normalen Zustande, sowie auch in der Ackererde läugnet. Nachdem durch Ficinus, Schweigger, Bley, Berzelius, Tripier und Baur die Angaben der Scheidekünstler des 16. Jahrhunderts über den Gehalt von Mineralwasser an Arsen und Antimon und andern Metallen Bestätigung erhalten, wurde durch Schafhüttl auf den Arsen-, Antimon- und Zinngehalt in vom Wasser abgesetzten Eisenerzen aufmerksam gemacht und Walchner wies kleine Quantitäten von Kupfer und Arsen in jedem Eisenerze und mit dem Eisen in Ackererde, Thon und Mergel, ferner in den Ocherabsätzen der eisenhaltigen Quellen von Griesbach, Rippoldsau, Rothenfels, Steinach, Lamscheid, Cannstatt, Ems, Schwalbach, Wiesbaden, Pyrmont, in demjenigen von Wiesbaden auch Antimon nach. Seit dieser Zeit gab sich ein deutliches Streben kund, in allen Ochern von Mineralquellen und in den Wässern derselben die gedachten Metalle aufzufinden, zu denen sich Blei beigesellte, und in den Jahren von 1847 und 1848 erschienen zahlreiche Nachweisungen über den Gehalt verschiedener Mineralquellen an schweren Metall-oxiden, welche man vorher in ihnen übersehen hatte.

Bei meiner diesjährigen Anwesenheit in Schwalbach sammelte ich mir eine Parthie Eisenoher von zwei verschiedenen Quellen.

Die oben angedeutete Abwesenheit des Arsens in Ochererde veranlasste mich sowohl mit dieser, als auch mit dem Schwalbacher Ocher Versuche anzustellen, weit entfernt von der Ansicht, hiebei geleitet zu sein, an die Richtigkeit der frühern Versuche mit diesem Ocher Zweifel zu setzen.

Die Farbe des Ochers war pomeranzengelb, mit einem Stich in's Braune; derselbe hinterliess bei der Behandlung vor dem Löthrohre

auf Kohle einen schwarzen, magnetischen, alkalisch reagirenden Rückstand, ohne dabei einen deutlichen Arsengeruch zu entwickeln und löste sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in Chlorwasserstoffsäure unter sehr schwacher Kohlensäure-Entwicklung. Die Auflösung besass eine gelbe Farbe, durch lange Zeit eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas in die saure Lösung und Stehenlassen in einem bedeckten Gefässe und an einem warmen Orte wurde ein schmutziggelber Niederschlag erzeugt. Dieser ward nach gehörigem Auswässern mit reinem Ammoniak übergossen, worin sich der grössere Theil löste. Die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, gab einen hellgelben Niederschlag, der bei näherer Prüfung sich als Schwefelarsen ergab. Der in Ammoniak unlösliche Rückstand lieferte durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure eine Flüssigkeit, in welcher Spuren von Bleioxyd nachgewiesen werden konnten, und was in Salpetersäure ungelöst blieb, zeigte sich beim Verbrennen als reiner Schwefel. In der vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wurde noch Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Schwefelsäure aufgefunden und deren Mengen nach bekannten Methoden bestimmt.

Zur quantitativen Bestimmung des Arsens wurden 25 Grm. des lufttrocknen Ochers mit reiner, concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt und das Aufgelöste nach Verdünnung mit Wasser filtrirt. In das Filtrat wurde so lange schwefligsaures Gas geleitet, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Ferrocyankalium einen fast weissen Niederschlag lieferte, dann der Ueberschuss der schwefligen Säure durch Kochen der Flüssigkeit entfernt und durch diese einen Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung geleitet. Nach mehrtägigem Stehen im bedeckten Kolben wurde der gelbe Niederschlag abfiltrirt, ausgewässert und getrocknet; seine Menge betrug 0,02 Grm. Mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure oxydirt, zur Trockne verdampft und mit reiner verdünnter Schwefelsäure und metallischem Zink vermischt, entwickelte sich Wasserstoffgas, welches angezündet, auf Porcellan metallisch glänzende Flecken absetzte. Diese lösten sich leicht in einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium und bestanden demnach nur aus Arsen, auch gaben dieselben in Salpetersäure gelöst, nach Zusatz von salpetersaurem Silber bei vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak, einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd.

Der Rest meines Vorraths, 15,5 Grm., wurde auf die angege-

bene Weise behandelt und das dadurch gewonnene Schwefelarsen mit Soda auf der Kohle geglüht, entwickelte starken Arsengeruch und gab beim Abschlämmen deutliche plattgedrückte Zinnkörnchen, deren Menge jedoch nicht wägar war.

Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Rückstand ergab sich bei näherer Prüfung als unlösliche Silicate, mit etwas organischer Substanz gemengt.

Leider wurden die Ocher von den 2 Quellen mit einander aus Versehen gemengt, so dass ich nur das Gesamtergebnis der Untersuchungen der gemengten Ocher beider Quellen mitzuthellen im Stande bin.

Eisenoxyd . . . . .	74,050.
Arsenige Säure . . . . .	0,06424.
Zinnoxyd . . . . .	Spuren.
Bleioxyd . . . . .	„
Thonerde . . . . .	1,100.
Kohlensaurer Kalk . . . . .	10,125.
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	2,180.
In Chlorwasserstoffsäure unlösliche Theile . . . . .	6,75.
Organische Substanz . . . . .	1,50.
Wasser . . . . .	3,24.
	<hr/>
	99,20924.

Gleichzeitig mit der Untersuchung dieses Ochers wurde mit Rücksicht der widersprechenden Angaben von Walchner und Herapath Ochererde auf Arsengehalt geprüft. Es wurde dazu die Ackererde von verschiedenen Gegenden und Unterlagen, sogenannter Sandboden, der nicht über 10 Proc. abschlämmbare Theile enthielt, sowie thonige Ackererde oder Thonboden, der gegen 50 Proc. abschlämmbaren Thon enthielt, und thoniger Kalkboden, sowie einzelne Uebergänge aus den gedachten Bodenarten dazu benutzt.

Nur in einigen Sorten Ackererde konnten auf die oben beschriebene Weise Spuren von Arsen nachgewiesen werden, jedoch nur bei einer sehr thonigen Ackererde und einer solchen, die von einem Acker genommen wurde, der von einem moorigen, stark Eisenoher absetzenden Wasser bewässert wurde, war Arsengehalt nachzuweisen, jedoch der Art, dass eine quantitative Bestimmung nicht möglich war. Auf die oben genannten übrigen Metalle wurde bei diesen Versuchen keine Rücksicht genommen.

Nachdem vorstehende Versuche beendet waren, wurde mir die

Mittheilung, dass die Untersuchung eines Bohnerzes, in dem Laboratorium des Herrn Professor Weltzien dahier ausgeführt, nicht eine Spur von Arsenik in demselben erkennen liess. Diese Versuche sprechen keineswegs für die Ansicht der allgemeinen Verbreitung des Arsens in Mineralreich.

---

## Mittheilungen verschiedenen pharmaceutischen Inhalts,

von Dr. G. F. WALZ.

(Fortsetzung von Band XX, Seite 294.)

*Magnesia usta*, auch *Magnesia pura* genannt, findet sich in den verschiedenen Apotheken oft von sehr verschiedener Beschaffenheit, insbesondere bezüglich des Gewichtes derselben. Es hängt dies hauptsächlich von der Dauer und dem Grade der Hitze ab, welche man bei der Bereitung derselben in Anwendung bringt; oder es ist auch die Beschaffenheit des Präparates davon abhängig, ob man zur Darstellung die lockere oder schwere *Magnesia carbonica* angewendet hat. Ist nämlich die Hitze zu stark, so zieht sich das Präparat allzusehr zusammen, wird schwer und dadurch sicher unwirksamer, weil es sich um Vieles schwerer in der Magensäure, gegen welche es doch hauptsächlich angewendet wird, auflöst.

Die Bereitung geschieht in der Regel in einem hessischen Tiegel, der in einen Windofen gesetzt und so lange geglüht wird, bis eine Probe, aus der Mitte des Tiegels genommen, frei von Kohlensäure ist. Nimmt man jetzt das fertige Präparat vorsichtig mit einem eisernen Löffel heraus, so kann man den Tiegel ruhig stehen lassen, von Neuem füllen und dies in 6 bis 8 Stunden sechs und mehrere Male wiederholen, wodurch man bedeutend an Feuer, Zeit und Geräthschaften erspart. Nicht selten wird die Darstellung der *Magnesia usta* in den Brennöfen der Häfner vorgenommen. Soll dies geschehen, dann verwendet man am besten gebrannte, unglasirte, irdene Töpfe, passt den Deckel gut auf, und verstreicht die Fugen mit Lehm. In den meisten Fällen erhielt ich ein ausgezeichnetes Präparat, aber zwei Mal war es zu sehr zusammengesickert und zum medicinischen Gebrauche nicht anwendbar, wohl aber liesse sich zu anderen Arbeiten, als zur Darstellung des Strychnins u. s. w. verwenden. Absichtliche Verunreinigungen, resp. Verfälschungen,

konnte ich niemals beobachten, bisweilen traf ich sie noch kohlen-sauer und dann fanden sich oft Spuren von Kalk und Schwefelsäure. Bei uns wird in neuerer Zeit die Magnesia usta sehr häufig in Mix-turen gegeben, hierbei überzeugt man sich leicht, wie nothwendig es ist, die Magnesia carbonica vor dem Glühen durch ein Sieb zu reiben, weil sie in der Regel mehr oder weniger mechanische Unreinigkeiten enthält, deren Entfernung in der Receptur sehr aufhält.

*Mel despumatum.* Der gereinigte Honig gehört zu jenen Prä-  
paraten, welche dem praktischen Apotheker lange Zeit viel zu klagen  
gaben, denn so viele Methoden auch bereits angegeben worden sind  
und so sehr dieselben von Einzelnen empfohlen wurden, so waren  
doch die Erfolge bei der Anwendung oft ganz verschieden, dies rührte  
hauptsächlich von der verschiedenen Natur des Honigs her. Der  
neueren Zeit war es vorbehalten, eine Methode, die zwar schon vor  
Jahren empfohlen worden war, auszumitteln, die bei richtiger An-  
wendung stets gute Resultate liefert. Es ist dies die Behandlung mit  
Galläpfelpulver oder Tannin. Wenn in vielen Fällen die Erfolge  
dieser Methode zweifelhaft geblieben sind, so lag dies hauptsächlich  
darin, dass man bald zu viel, bald zu wenig Wasser anwendete und  
auch darin, dass die Menge des Gerbstoffes nicht im Verhältnisse  
stand zur Menge jener Stoffe, welche dem Honige entzogen werden  
sollten.

Wenn ich aus den verschiedenen Farben, in welchen mir der  
gereinigte Honig vorgekommen ist, auf die Art der Reinigung, oder  
auf die Geschäftsgewandtheit des betreffenden Apothekers hätte  
schliessen wollen, so würde ich sicher zu sehr falschen Resultaten  
gekommen sein, aber darüber steht mein Urtheil fest, dass aller-  
wärts, wo der gereinigte Honig trüb in den Apotheken gefunden,  
nicht die nöthige Aufmerksamkeit darauf verwendet worden ist. Nicht  
selten wird dadurch gross gefehlt, dass man den Honig allzulange  
kocht, denn es sind noch manche Herren Collegen der Ansicht, so  
lange sich Schaum auf der Oberfläche bilde, müsse man das Kochen  
unterhalten. Dies ist ganz falsch, denn der Schaum, welcher sich  
nach dem Gerinnen der Unreinigkeiten noch bildet, ist reiner Honig  
und fließt nach einiger Zeit auch wieder in Honig zusammen. Ein  
anderer Nachtheil des langen Kochens besteht darin, dass sich der  
Traubenzucker mehr oder weniger in Schleimzucker umwandelt und  
dadurch an Güte verliert.

Nachstehendes Verfahren kann ich als ganz gut empfehlen:

10 Pfund gemeiner Honig werden mit 14 bis 15 Pfund heissem Wasser angerührt, in einem zinnernen Kessel auf dem Wasserbade erhitzt und dann 2 Drachmen Galläpfelpulver zugesetzt. Nach einiger Zeit bildet sich ein Coagulum und ist die Flüssigkeit, welche sich absondert, nicht ganz klar, so setze ich noch einen, höchstens zwei Scrupel Galläpfelpulver zu, filtrire von Neuem eine kleine Probe und ist diese hell, so bringe ich das Ganze in einen steinernen Topf und lasse es so lange stehen, bis sich das Coagulum vollkommen gebildet hat. Es ist nun die Filtration nöthig und dies geschieht am besten so, dass man einen Spitzbeutel aus Flanell durch's Wasser zieht, sodann auf einen Präcipitirhafen von Steingut bringt und die ganze Flüssigkeit, gegen 25 Pfund betragend, auf denselben giesst. Sobald der Honig klar fliesst, wechsele ich den Topf, bedecke den Spitzbeutel mit einer Glasplatte oder Deckel und ziehe das Klare von Zeit zu Zeit durch die Oeffnungen des Präcipitirhafens ab. Auf diese Weise läuft die ganze Masse von Vormittag bis nächsten Morgen durch und wird dann rasch unter Anwendung des Rührapparates so weit verdampft, als es nöthig ist. Ist auf diese Weise das Reinigen rasch vor sich gegangen, so bedarf man auch keines so weiten Abdampfens, weil noch aller Honigzucker als solcher vorhanden ist. Spannt man dagegen ein wollenes Tuch auf einen Tenakel, so geht die Filtration weit langsamer von Statten, weil die Flüssigkeitssäule zu nieder ist, es läuft hier der Honig nur tropfenweise, während beim Spitzbeutel mehrere Stunden ein dünner Strahl erhalten wird.

Ist die angewandte Galläpfelmenge nicht grösser, als ich oben angegeben, so ist durch Eisenchlorid in dem Filtrat des Honigs durchaus kein Gerbstoff nachzuweisen. Die bairische Pharmakopöe will bloß, dass der Honig in  $\frac{1}{2}$  Theil Wasser gelöst, aufgeköcht und abgeschäumt werde. Wie weit man auf diesem Wege kömmt, wird Jedermann, der so Honig gereinigt hat, erfahren haben.

In Apotheken, in denen der Honig mit den Waben gekauft und durch Ausfliessen und Pressen erst getrennt wird, erhält man besonders als letzte Pressung und auch bei der Schmelzung des Wachses, einen sehr unreinen und stark sauer reagirenden Honig. Dieser wurde in mehreren Apotheken, in denen ich war, so gereinigt, dass man denselben in kochendem Zustande mit Kreidepulver vollkommen neutralisirte, einige Zeit ruhig stehen liess, und dann nach dem vollkommenen Abklären zur Honigconsistenz verdampfte. Der Honig wird so, dem Aeusseren nach, sehr schön, enthält aber eine Menge

löslicher Kalksalze. In späterer Zeit hatte ich solchen Honig nicht mehr zu reinigen, bin aber der Ueberzeugung, dass auch dort das Galläpfelpulver vollkommen genügt.

*Mel rosarum.* Unser Dispensatorium schreibt vor, dass man das Roseninfusum mit rohem Honige mischen und zur gehörigen Consistenz verdampfen soll. Nach diesem Verfahren wird stets ein unansehnliches Präparat erhalten, denn auch der reinste rohe Honig wird mit Rosensud nach kurzer Zeit trübe, sehr bald scheiden sich Flocken ab, es kann der Wirkung keinen Eintrag thun, wenn man zu dem klaren Roseninfusum, welches bis zur Honigconsistenz verdampft wird, statt rohen, gereinigten Honig zusetzt.

*Murias Ammoniae depuratus.* In den meisten Apotheken findet sich die weisseste Sorte des Handels im gepulverten Zustande unter diesem Namen; seltener wird der Salmiak in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, filtrirt und nach dem Erkalten die abgesehenen feinen Nadeln auf Trichter gesammelt und getrocknet. Enthält der rohe Salmiak Bromammonium, so bleibt dieses nach meiner Erfahrung fast ganz in der Mutterlauge. Grobe Verunreinigungen konnte ich doch eigentlich nie bemerken, namentlich war der Salmiak stets frei von Metallen.

*Murias Ammoniae et Oxydi Ferri. Flores Salis ammoniaci martialis.* Es kommen nach der gesetzlichen Vorschrift auf 1 Theil Eisen, welches in Königswasser zu lösen ist, 15 Theile Salmiak; das Ganze wird zur Trockne verdampft. Diese Vorschrift ist eine sehr bestimmte und deshalb lobenswerth, aber in vielen Apotheken fand ich einen Eisensalmiak, angeblich nach der Pharmakopöe gemacht, der in vieler Beziehung sehr abweichend war, es liess sich dies theilweise schon aus der Farbe, mehr aber noch aus dem Gehalte an Eisenoxyd ersehen. Nach der Vorschrift enthält die Unze 30 Gran Eisen oder ohngefähr 80 Gran Eisenchlorid = 16 Proc. Mir scheint, dass bei Darstellung dieser Präparate darin gefehlt wurde, dass man ein Eisenöl anwendete, welches nicht concentrirt genug war. In mehreren Fällen waren nur 6, 8 und 10 Proc. Eisenchlorid im Präparate. Ein anderer Grund des geringen Eisengehaltes dürfte wohl auch in der Bereitung des Eisenchlorids zu suchen sein. Dieses Präparat, welches in der bayerischen Pharmakopöe gewiss mit Unrecht gar nicht aufgenommen ist, wird sehr oft auf verschiedene Weise dargestellt, worauf wir später zurückkommen. In manchen Apotheken ist auch der Eisensalmiak in schönen, morgen-



rothen Krystallen, oft aber sind dieselben nur ganz wenig gelb gefärbt. In diesen fand ich den Eisenchloridgehalt noch geringer; manche enthielten kaum 5 Proc., während diejenigen, welche intensiv roth waren, aber noch regelmässige Krystallisation zeigten, bis gegen 12 Proc. enthielten. Nimmt die Menge des Eisenchlorids zu, so bilden sich keine würfelartigen Krystalle mehr aus, sondern nur warzige Krystallrinden. Interessant ist immer der Umstand, dass schon zwei Procente Eisenchlorid hinreichen, den Salmiak zu bestimmen, in festen Krystallen sich auszuschneiden und dass dieses Bestreben bleibt, bis die Menge 12 Proc. übersteigt. Dass sich der zur Trockne verdampfte Eisensalmiak nicht vollständig in Wasser löste, ist mir leider auch vorgekommen, es kam dies offenbar daher, dass das Eisenchlorid auf Kohlenfeuer zur Trockne abgedampft worden war und man den Salmiak, ohne die Eisenchloridmasse vorher zerfliessen zu lassen und klar vom ausgeschiedenen Eisenoxyd abzugliessen, zugesetzt und zu Pulver zerrieben hatte.

Einen Gehalt von Eisenchlorür beobachtete ich einige Male, er war stets gering und kam sicher daher, dass man zu sparsam mit dem Salpetersäurezusatz umgegangen war. Fremde Metalle, die ich auffinden konnte, waren Kupfer und Zink und diese ganz gewiss in Folge des Umstandes, dass der Apotheker unvorsichtig war, eine mit Messing verunreinigte Eisenfeile anzuwenden.

Noch muss ich bei diesem Präparate auf das grosse Missverhältniss der Zusammensetzung in verschiedenen teutschen Pharmakopöen aufmerksam machen, während nach der 6. Auflage der im grössten Theile von Teutschland geltenden preussischen Pharmakopöe nur 2,5 Proc. Eisen in demselben enthalten sind, enthält er nach der bairischen  $6\frac{1}{4}$  Proc. und nach der badischen nur 1,71 Proc. Metall.

*Murias Barytae.* Er wird jetzt seltener in den Apotheken als Arzneimittel angewendet, dient aber sehr häufig als Reagens und gehört zu den Präparaten, welche unbedingt ganz rein sein sollen. In der Regel fand ich das Chlorbaryum rein, einige Male eisenhaltig und in mehreren Fällen feucht, und gerade wo letzteres der Fall gewesen, wurde mir versichert, dass man sich bei der Bereitung streng an die bairische Pharmakopöe gehalten habe. Diese hat nun aber die jetzt veraltete Vorschrift aufgenommen, nach welcher Schwerspath mit salzsaurem Kalke gegliht werden soll. Stellt man auf diese Weise sein Präparat dar, so bleibt stets ein geringer Theil des Chlorcalciums unzersetzt und wenn selbst die Zersetzung einmal

während des Glühens vollständig gelungen wäre, so bildet sich stets beim Auflösen des Chlorbaryums wieder eine grössere oder geringere Quantität Chlorcalcium, die sich beim Krystallisiren zwischen die Krystalle setzt und dann das Feuchtwerden verursacht. Diese Vorschrift hat noch jenen Nachtheil, dass stets eine Verunreinigung mit geringen Mengen Eisen stattfindet, die daher rührt, dass fast aller Schwerspath mehr oder weniger Eisenoxydul oder auch Oxyd enthält. Wenn es sich darum handelt, jene Vorschrift zu besprechen, welche das reinste und möglichst billige Präparat liefert, so muss in Betracht gezogen werden, dass der Schwerspath ausserordentlich schwer reducirt wird und dass man die reducirende Substanz in möglichst innige Berührung mit dem auf's Feinste gepulverten Baryte bringt.

Die Anwendung von Mehl hat sich mir vortheilhafter gezeigt, als die von Kohlenpulver, es sind mir stets bei letzterem grössere Mengen Schwerspath unzersetzt geblieben als mit Mehl. Am Oeconomischsten verfährt man, wenn man unglasirte irdene Häfen, mehr hoch als weit, mit einer innigen Mischung von 2 Thln. Schwerspath,  $\frac{1}{2}$  Theil Mehl und  $\frac{1}{4}$  Theil Colophonium anfüllt, den Deckel gut aufpasst und in einem Häfnerofen während der Dauer eines Brandes der Hitze aussetzt.

Wird das erhaltene Schwefelbaryum, nachdem es in Wasser gelöst worden ist, nur soweit mit roher Salzsäure neutralisirt, dass eine schwache alkalische Reaction bleibt, so hat man keinen Gehalt an Eisen zu fürchten, selbst jener Theil, der in der Salzsäure enthalten war, wird als Schwefeleisen gefällt. Wenn sich auch das Filtrat beim Verdampfen in Folge des durch das noch vorhandene und allmählig zersetzte Schwefelbaryum trübte, und eine zweite Filtration nothwendig macht, so ist doch der Gewinn grösser, als wenn man das Eisenchlorür anderweitig entfernen muss. Wenn, worüber so oft Klage geführt wird, stets ein grosser Theil des Schwerspathes bei der Operation unzersetzt geblieben ist, so hat dies vorzugsweise seinen Grund darin, dass man denselben nicht fein genug gepulvert in Anwendung brachte. Nur dann, wenn er geschlemmt worden ist, kann man auf eine reiche Ausbeute an Schwefelbaryum rechnen.

(Fortsetzung folgt.)