

Sitzung vom 13. Juli.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Die letzte Nummer der „Berichte“ wird auf Anfrage des Präsidenten in der vorliegenden Fassung genehmigt.

Es werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt die Herren:

Al. Beyer, Leipzig.

A. d. Lieben, Professor, Turin.

Fr. Pfankuch, Assist. am Laborat. des Prof. Kolbe,
Leipzig.

C. Schepky, techn. Chemiker, Breslau.

Den Austausch ihrer periodisch erscheinenden Drucksachen gegen die „Berichte“ der Gesellschaft haben zugesagt:

Die Königl. sächsische Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig.

Hr. Prof. Roscoe in Manchester (proceedings of the philosophical society of Manchester).

Vorträge.

51. Ad. Remelé: Ueber die Ursachen der Färbung verschiedener Ziegelsorten.

(Erste Mittheilung.)

Es sind über die Verbindungsformen, welchen bestimmte Sorten gebrannter Ziegelsteine ihre Färbung verdanken, vielfach irrige Ansichten bei den betreffenden Industriellen von Alters her verbreitet. So ist namentlich immer geglaubt worden, daß die weißen oder gelblichen Mauerziegel nur unter dem Einfluß reducirender Vorgänge entstehen könnten, welche das Eisenoxyd in Oxydul überführen, obschon doch letzteres mit anderen Basen zusammen gefärbte kieselsaure Verbindungen in weit größerer Zahl und mit intensiveren Nüancen liefert, als das Eisenoxyd*); man vermuthete, daß die aus schwefelhaltigen

*) Würde das Metalloxyd bei der Desoxydation im unverbundenen Zustande verbleiben können, so müßte eine mehr oder weniger schwarze Masse erhalten werden.

Brennstoffen entwickelte schweflige Säure ein wesentliches Agens bei jener vermeintlichen Desoxydation sei, obgleich bei den hohen Hitzegraden der Ziegelbrennöfen die schweflige Säure niemals reducirend zu wirken vermag, sondern umgekehrt die Schwefelsäure, die etwa in den Thonen vorhanden ist, Eisenoxydul zu Sesquioxyd oxydiren oder selbst, bei ihrer Trennung von den Basen, durch den bloßen Einfluß der Hitze in Sauerstoff und schweflige Säure zerfallen könnte. Andererseits behaupten manche Ziegelfabrikanten, daß der Uebergang der weißen Steine in grüne Klinker mit einer von Eisenoxydul bewirkten Sauerstoffaufnahme und daher einer Vermehrung des absoluten Gewichtes verbunden sei. Hier wie dort hat man das thatsächliche Verhältniß auf den Kopf gestellt, indem nach meinen Bestimmungen die weißen Steine bloß Eisenoxyd, die grünen Klinker dagegen eine bedeutende Menge Eisenoxydul einschließen; letztere müssen also ein kleineres absolutes Gewicht besitzen, als in dem Momente, wo sie das Stadium der weißen Steine erreicht hatten, und nur ihr Volumgewicht in ganzen Stücken ist größer geworden, da in Folge der beginnenden Schmelzung die meisten Poren ausgefüllt sind.

Vor einiger Zeit untersuchte ich mit Rücksicht auf die vorstehend angeregten Fragen mehrere Ziegelsteine, und habe kürzlich diesen Gegenstand weiter verfolgt. Es kam dabei hauptsächlich auf die Ermittlung der Menge und des Oxydationsgrades des Eisens an, da dieses Metall fast allein die Färbungen wesentlich bedingt und ihr Vorhandensein überhaupt an die Existenz desselben geknüpft ist; der Bestimmung etwa anwesenden Eisenoxyduls mußte somit die meiste Aufmerksamkeit zugewandt werden. Diese Bestimmung stieß in sofern auf Schwierigkeiten, als etwas scharf gebrannte Ziegel die widerstandsfähigsten unter allen zusammengesetzten kieseligen Substanzen sind: im zugeschmolzenen Rohre, nach Al. Mitscherlich's Methode, wird durch Schwefelsäure auch bei 8—10 stündigem Erhitzen auf 350° C. nicht einmal die Farbe des feinen Ziegelpulvers merklich verändert. Dagegen läßt sich durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure eine völlige Zersetzung herbeiführen, und in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit sodann das Eisenoxydul durch übermangansaures Kali bestimmen; durch zahlreiche Controlversuche habe ich mich überzeugt, daß reine (arsenfreie) Flußsäure in verdünnten Lösungen auf die Einwirkung der titrirten Probeflüssigkeit keinen störenden Einfluß ausübt. *)

Zur Untersuchung kamen zunächst zwei Ziegelsorten aus dem Ziegelwerke des Hrn. Oppenheim bei Rüdersdorf (aus Diluvial-

*) Auch J. Cooke (vgl. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 102, S. 456) hat neuerdings constatirt, daß Eisenoxydul in schwefelsauren Lösungen bei Gegenwart von Flußsäure sich durch übermangansaures Kali genau ermitteln läßt.

thon des Stienitz-Sees mit Sandzusatz erzeugt), und zwei andere aus der Anlage des Hrn. Dr. Kunheim zu Freienwalde a. d. O. (aus Septarienthon und beigemischem Sand bereitet). Die äußeren Merkmale der Steine und die Gesamtmengen des Eisens als Oxyd sind im Folgenden zusammengestellt:

Rüdersdorfer Steine.

No. 1. Mattroth, mit etwas entschiedener rothem Kern; nur mäfsig hart; bei starker Rothgluth erbrannt; 3,78 Proc. Fe_2O_3 .

No. 2. Gelblich weifs, mit schwach röthlichem Kern; klinkerartig, härter und fester als No. 1; bei einer namhaft höheren, der Weifsgluth sich nähernden Temperatur erzeugt; 4,26 Proc. Fe_2O_3 .

Freienwalder Steine.

No. 3. Lebhaft roth; mäfsig hart und fest; bei starker Rothgluth dargestellt; 3,79 Proc. Fe_2O_3 .

No. 4. Dunkler roth, compacter und von gröfserer Härte als No. 3; bei einer der Weifsgluth naheliegenden Hitze erhalten; 4,28 Proc. Fe_2O_3 .

Bei sämtlichen Steinen, auch dem weifsen, ergab sich eine so schwache Reaction auf Eisenoxydul, dafs daraus mit Sicherheit nicht einmal auf Spuren dieses Körpers geschlossen werden konnte.

Es folgt aus diesen Daten:

1) dafs eine verhältnifsmäfsig kleine Quantität Eisenoxyd genügt, um Ziegel stark roth zu färben;

2) dafs bei vollkommen gleichem Eisenoxydgehalt gewisse Steinsorten bis in die Nähe der Weifsgluth roth bleiben, während andere sich weifs brennen und dennoch eisenoxydulfrei sich erhalten.

Der letztere Unterschied hat seinen Grund lediglich in einem verschiedenen Kalkgehalt der Rohmaterialien: nach den im Laboratorium der hiesigen Bergakademie unter Hrn. Finkener's Leitung von Hrn. Hey ausgeführten Analysen enthält der Thon vom Stienitz-See 8,69 Proc., der von Freienwalde dagegen nur 2,47 Proc. Kalk, während die in beiden Fällen gefundenen kleineren Mengen Magnesia und Alkalien einander ziemlich gleich sind. Die Kalkerde wirkt in den an dieser Base reicheren Ziegelmassen bei sehr starker Hitze aufschliessend auf das Eisenoxyd, so dafs letzteres in ein mehrbasisches weifses Silicat eingeht. Eine Bildung von Eisenoxyd-Kalk kann schon wegen des großen Kieselsäureüberschusses nicht angenommen werden; zudem sind die reinen Verbindungen dieser Art rothbraun. Was die Magnesia anbelangt, deren Menge übrigens gewöhnlich gering ist, so scheint sie hier eine mehr passive Rolle zu spielen. Nach den Erfahrungen vieler Ziegelbrenner werden weifse Steine in dem Falle leichter gewonnen, wo zufällig der Rauch sich angesetzt hat oder hineingeschlagen ist; dies

rührt her von einer größeren örtlichen Temperatursteigerung, die durch eine innigere Berührung mit Brennstoff veranlaßt wird.

Geht ein kalkarmer Stein aus dem Stadium des Hellrothen in das des Dunkelrothen über, so findet nur eine Aenderung im physikalischen Zustande des freien Eisenoxyds statt, welches die färbende Substanz in allen rothen Ziegeln ist.

Die nächste Mittheilung wird über die grünen und schwärzlichen Klinker handeln.

52. C. Rammelsberg: Ueber Vanadinverbindungen.

Es war eine seltsame Fügung der Umstände, daß Heinr. Rose, welcher zuerst die Existenz sauerstoffhaltiger flüchtiger Chlorverbindungen, den Metallsäuren proportional zusammengesetzt, an der rothen flüssigen Chromverbindung nachwies, bei seinen denkwürdigen Untersuchungen über die Glieder der Tantalgruppe, das Oxychlorid des Niobs für ein reines Chlorid (Unterniobchlorid) hielt, ein Irrthum, der erst nach seinem Tode von Marignac aufgedeckt worden ist. Jetzt kommt ein ganz ähnlicher Irrthum, der zu einer falschen Deutung der That-sachen Anlaß gegeben hat, beim Vanadin zum Vorschein.

Wenig Chemiker haben Gelegenheit gehabt, sich mit den Verbindungen dieses seltenen Elements zu beschäftigen, und Berzelius hatte seine klassische Arbeit, die fast alles enthält, was wir bisher vom Vanadin wußten, mit unglaublich geringen Mengen Material ausgeführt.

Aus seinen Versuchen hatte Berzelius den Schluß gezogen, daß das Vanadin drei Oxydationsstufen hat, ein Suboxyd, ein Oxyd und eine Säure, und daß sich die Sauerstoffmengen in denselben = 1 : 2 : 3 verhalten. Diese Behauptung gründete sich auf zwei genau beobachtete That-sachen: 1) daß Vanadinsäure in Wasserstoffgas zu Suboxyd reducirt wird und dabei 17,3 Proc. Sauerstoff verliert; 2) daß dieses Suboxyd beim Erhitzen in Chlor ein gelbes flüchtiges Chlorid bildet, und daß dabei $\frac{1}{3}$ derjenigen Menge Vanadinsäure zurückbleibt, welche zur Bildung des Suboxyds erforderlich gewesen war. Indem Berzelius voraussetzte, das flüchtige Chlorid entspreche der Säure, schloß er, das Suboxyd enthalte $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs der Säure. Demnach wurde die Vanadinsäure = VO^3 bezeichnet, und das Atomgewicht des Vanadins den Versuchen gemäß = 68,6 festgesetzt.

Die Analogie in dem chemischen Verhalten des Vanadins mit Chrom, Molybdän und Wolfram diente diesen Schlüssen zur Bestätigung, denn die Säureanhydride aller dieser Elemente werden als RO^3 angesehen.

Vor 12 Jahren hatte ich Gelegenheit, das krystallisirte Vanadinbleierz von Windischkappel in Kärnthen zu untersuchen. Ich zeigte,