

Die Ergänzung, zu welcher ich diese zufällige Veranlassung benutze, bezieht sich auf das ätherische Pappelöl. Ich hatte (diese Berichte VI, 890 die Zusammensetzung  $C = 87.57$ ,  $H = 12.21$ , Siedepunkt  $260^{\circ}$ , spezifisches Gewicht  $0.9002$  gefunden, und auf Grund dieser und anderer Eigenschaften, dasselbe als ein höheres Polymer des Terpentins von der Formel  $C_{20}H_{32}$ ) erklärt. Hr. Hagenbuch hat seither in meinem Laboratorium Gelegenheit gehabt, die Dampfdichte des Körpers nach der Dumas'schen Methode zu bestimmen. Gefunden:  $8.94$ . Da die Dampfdichte des gewöhnlichen Terpentins  $4.69$  beträgt, haben wir es hier offenbar mit einem Diterpen von der Formel  $C_{20}H_{32}$  zu thun.

Am Wild'schen Polaristrobometer zeigte das Pappelöl bei gewöhnlicher Temperatur eine Rechtsdrehung von  $19^{\circ}$  auf den Meter.

Basel, 30. October 1874.

**427. Karl Heumann: Ueber die Verschlechterung der Farbe des Zinnobers, verursacht durch Berührung mit Kupfer und Messing.**

(Eingegangen am 6. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einer Reihe von Jahren hat Karmarsch Untersuchungen veröffentlicht<sup>1)</sup>, welche den Zweck hatten, die mehrfach in der Technik beobachtete Thatsache aufzuklären, dass beim Drucken mit Zinnober unter Verwendung von Kupferplatten meist braune oder schwärzliche Abdrücke erhalten werden. Auch in der Spielkartenfabrikation hat man die Erfahrung gemacht, dass Schablonen von Messingblech zum Malen der Steine oder Augen die Schönheit der Farbe sehr beeinträchtigen; das Roth wird nämlich durch den Einfluss des Messings zuerst bräunlich, dann aber — und zwar sehr bald — dunkelbraun und gänzlich unbrauchbar.

Karmarsch erkannte sofort, dass diese Farbenänderung auf der Bildung von Schwefelkupfer beruhen müsse, vermuthete aber, der zur Bildung desselben nöthige Schwefel stamme von Verunreinigungen des Zinnobers her: „da eine Zersetzung des letzteren unter den hier vorhandenen Umständen (bei gewöhnlicher Temperatur) überhaupt höchst unwahrscheinlich ist, und die chemischen Handbücher in der That keine entsprechend auszuliegenden Andeutungen enthalten“.

Nachdem ich nun vor Kurzem nachgewiesen habe<sup>2)</sup>, dass diese damals noch für höchst unwahrscheinlich gehaltene Zersetzung des Zinnobers in der That stattfindet, schien mir Karmarsch's

<sup>1)</sup> Dingler's Polyt. Journ. CXXXVI, S. 153.

<sup>2)</sup> Annal. Chem. Pharm., Bd. 173, S. 21 u. diese Ber. VII, S. 753.

Vorschlag den Zinnober vor der Benutzung mit einer Lösung von gereinigter Pottasche auszukochen ziemlich nutzlos, und ich wiederholte daher die von ihm angestellten Versuche.

Zu meiner Verfügung stand ein sehr reiner und von metallischem Quecksilber vollkommen freier Zinnober, welcher mit Pottaschelösung gekocht, diese ganz farblos liess und überhaupt keine nachweisbaren Spuren von Schwefel an dieselbe abgab; trotzdem wurde ein blankes Kupfer- oder Messingblech alsbald mit einer Schicht schwarzen Schwefelkupfers überzogen, wenn ich den dreimal mit frischer Lauge ausgekochten und gewaschenen Zinnober mit einem Korkstopfen auf jene Metallstreifen aufstrich. Ganz trockner Zinnober erfordert einen etwas stärkeren Druck, ist er aber mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, so genügt schon ein Aufstreichen mit dem Finger, um das Kupferblech zu schwärzen. Bei stärkerem Reiben mit dem Kork löst sich sofort ein Theil des Ueberzugs vom Metall los, vermischt sich mit dem übrigen Zinnober und ertheilt ihm eine fast schwarze Farbe, während das Kupfer an der mit dem Zinnober in Berührung gewesenen Stelle stark amalgamirt erscheint. Ja man kann sogar mit einem festen Stück sublimirten Zinnobers auf Kupfer- oder Messingblech Schriftzüge ziehen, welche nach dem Abspülen mit etwas Salzsäure in Silberfarbe sichtbar werden.

Die durch diese Versuche constatirte leichte Zersetzbarkeit des Zinnobers ist durch Kochen mit Pottaschelösung natürlich nicht zu beseitigen. Karmarsch giebt jedoch an, dass es auf zweierlei Art möglich sei, den käuflichen Zinnober von jenen Schwefelverbindungen zu befreien, welche allein die Bildung des Schwefelkupfers bewirkten: nämlich ausser durch Auskochen mit Pottaschelösung auch dadurch, dass man in den mit Wasser zu einem Brei angerührten Zinnober Kupferstückchen bringt, welche jenen Schwefel völlig binden und dem Zinnober somit die Eigenschaft nehmen sollen, noch ferner Kupfer zu schwärzen.

Dieses Resultat lässt sich nur dadurch erklären, dass zu den betreffenden Versuchen Zinnobersorten verwendet worden waren, die wirklich ausziehbaren Schwefel enthielten, durch welchen das Kupfer verändert wurde, während der Zinnober sich mit letzterem in keinen so innigen Contact befand, um selbst zersetzt zu werden.

Ich habe dem Beispiel Karmarsch's folgend eine blanke Kupfermünze einige Zeit in einen aus Wasser und Zinnober bestehenden Brei gelegt und gefunden, dass nach dem Abspülen das Metall fast unverändert geblieben war; nur diejenigen Stellen desselben, welche zufällig von dem Glasstab bestrichen worden waren, der zum Aufrühren des Niederschlags gedient hatte, waren schwarz gefärbt. Wo ich nur irgend durch Anstossen des Kupferstücks an die Gefässwände unterhalb des Farbbreies eine etwas innigere Berührung des

Metalls mit dem Zinnober bewirkte, zeigte sich sofort Schwärzung und Amalgamirung des Kupfers.

Die Resultate jener von Karmarsch angestellten Versuche sind demnach nur dadurch möglich gewesen, dass die Kupferstücke in dem Farbbrei völlig ruhig gelegen haben und so nur im Stande waren freien oder gelösten Schwefel aufzunehmen.

Da nun beim Drucken mit Zinnober oder beim Hindurchwalzen und -bürsten desselben durch Schablonen gewiss an manchen Stellen wenigstens, die zur Zerlegung jener Farbe nöthige innige Berührung mit dem Metall eintritt, so wird die Verschlechterung des Farbtones durch Auskochen des Zinnobers mit Pottaschelösung wohl nicht verhindert werden können, wenn auch bei Anwendung dieses Mittels jener Nachtheil vielleicht nicht so augenfällig ist; im Uebrigen wird mit Oel dünn angeriebener Zinnober auch viel weniger stark angegriffen, wie die trockne oder nasse Farbe. Ich füge noch bei, dass Eisen den Zinnober nur bei höherer Temperatur zersetzt und deshalb beliebig damit gerieben werden kann, ohne seine Nuance zu beeinträchtigen. Zink zerlegt den Zinnober beim Aufreiben desselben mit Wasser nur wenig, und da das entstandene Schwefelzink weiss ist, so macht sich eine Aenderung der rothen Farbe kaum bemerkbar.

Karmarsch erwähnt in einer Anmerkung seiner mehrfach citirten Abhandlung, dass das Auskochen mit Pottaschelösung nicht bei allen Zinnobersorten zu empfehlen sei; eine von ihm benutzte wurde nämlich durch diese Behandlung stark gebräunt; andere Sorten veränderten dagegen ihre Farbe nicht. Dies erinnert mich an eine Probe auf nassem Wege dargestellten Zinnobers, welcher durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure von beigemengtem metallischem Quecksilber befreit werden sollte, dabei aber eine etwas helle Farbe angenommen hatte und mit Aetz- oder kohlen-sauren Alkalien oder Ammoniak zusammengebracht, alsbald tief schwarz wurde. Wie ich mich später überzeugt habe, entstand in Folge der Einwirkung des gebildeten Quecksilberoxydnitrats auf einen Theil des Zinnobers die weisse Verbindung ( $2 \text{ Hg S} + \text{ Hg (NO}_3)_2$ ), welche die rothe Farbe ein wenig heller machte, mit Alkalien zersetzt aber ein schwarzes Gemenge von Quecksilberoxyd mit Quecksilbersulfid lieferte, dessen Farbe das Roth des übrigen Zinnobers bedeutend verdeckte.

Vielleicht war der von Karmarsch benutzte Zinnober ebenfalls durch Salpetersäure von einem überflüssigen Quecksilbergehalt befreit worden und enthielt daher wahrscheinlich geringe Mengen jener weissen Verbindung, welche durch die Pottaschelösung geschwärzt wurde, und so das Dunklerwerden der ganzen Farbe verursachte.

Darmstadt, Laborat. des Polytechnikums, October 1874.