

verbunden; Werthe die von den gefundenen beträchtlich abweichen. Ebenso ergibt sich für den procentischen Cu- und CuO-gehalt: Gefunden auf 100 Thle. Juglonkupfer bei 100° C. 15.83 pCt. Cu. oder CuO - - - - - 19.66 % CuO.

Die Formel  $C_{18}H_5CuO_5$  verlangt aber 17.16 pCt. Cu.

und ebenso  $C_{18}H_6O_5CuO$  . . . . . 16.36 % Cu.

Es ist indess wohl unstatthaft, diese Speculation auf die rationelle Formel unserer Verbindung auf Grund dieser einzigen einleitenden Bestimmung weiter fortführen zu wollen. Die analytischen Daten reichen indess hin, uns die annähernde Menge von CuO anzugeben, welche wir bei der Darstellung unserer Kupferverbindung dem Juglon zuzufügen haben. Es verlangt nämlich demnach:

1 Thl. Juglon . . . 0.6227 Thle. CuO. Ac. HO,

welches Verhältniss also den weiteren Darstellungsoperationen zu Grunde zu legen ist.

### 395. F. Wöhler: Berichtigung.

Um den Schein leichtfertiger Angaben abzuwehren, sehe ich mich zu folgender Bemerkung genöthigt: Hr. Classen tadelt im vorigen Hefte die angeblich von mir vorgeschlagene Methode der quantitativen Trennung des Eisens vom Kobalt und Nickel. Ich habe hiervon kein Wort gesagt. In der No. 6, Seite 546 von mir mitgetheilten Notiz ist nur von der Trennung des Arsens von jenen Metallen durch Oxalsäure die Rede, nur zum Zweck der Reindarstellung und nicht zur quantitativen Bestimmung derselben.<sup>1)</sup>

### 396. Rud. Biedermann u. S. Gabriel: Die Rothfärbung gelber Ziegelsteine.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Juni von Hrn. Rud. Biedermann.)  
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXVII.)

Bei den in neuerer Zeit ausgeführten Robbauten bedient sich der Architekt häufig der gelben Ziegelsteine zur äusseren Bekleidung der Bauwerke. Diese gelben Steine werden aus einem stark kalkhaltigen Ziegelthof angefertigt, der sich in seiner Zusammensetzung dem Thonmergel nähert. Beim Brennen dieses Materials, besonders wenn dasselbe im Hoffmann'schen Ringofen geschieht, macht der Fabrikant aber oft die unliebsame Erfahrung, dass die gelbe Fläche des Steines

<sup>1)</sup> In dieser Notiz ist am Schluss zu lesen: das aufgelöste Eisen, statt die aufgelösten Eisenmassen; denn viel Eisen kann sich nicht auflösen, da der Kupfergehalt in solchen Erzen in der Regel nur gering ist.

durch mehr oder weniger grosse, flammenartig geformte, rothe Flecken unterbrochen ist. Es ist dies nur eine Oberflächenfärbung, die selten tiefer als ein Millimeter in das Innere des Steines eindringt. Natürlich wird dadurch ein solcher gefleckter Stein zur äusseren Hülle eines Bauwerkes untauglich.

Vor Kurzem erhielten wir einen derartig rothgeflamnten gelben Ziegelstein, dessen analytische Untersuchung wir hier zur Sprache bringen wollen, da der Gegenstand wichtig genug ist, um jedes analytische Ergebniss darüber mitzutheilen und um auch in der D. chem. Gesellschaft einiges Interesse zu erregen.

Der Stein zeigte im Innern eine homogen gelbe Farbe, war aber an denjenigen Stellen der Oberfläche, die dem Anschein nach hauptsächlich von den Feuergasen getroffen waren, dunkelroth gefärbt. Die Rothfärbung war bis zur Dicke von höchstens 2 bis 3 Millimeter in die Masse eingedrungen. Die Analyse des rothgefärbten und des gelben Theiles ergab folgende Resultate:

	Rother Theil.	Gelber Theil.
Kieselsäure . . . . .	53.96	57.55
Thonerde . . . . .	10.29	11.98
Eisenoxyd . . . . .	6.25	10.05
Magnesia . . . . .	1.76	1.51
Kalk . . . . .	16.70	17.85
Schwefelsäure . . . . .	11.10	0.88
	<u>100.07</u>	<u>99.53.</u>

Wie man bemerkt, ist der Stein aus stark kalkhaltigem Thon gebrannt worden. Diese Analyse stimmt im Grossen und Ganzen merklich mit den beiden einzigen Analysen zweier rothgeflamnter gelber Ziegel überein, die bis jetzt veröffentlicht und von Hrn. H. Seger ausgeführt worden sind.<sup>1)</sup> Wie aus diesen, so ist auch aus unserer Analyse ersichtlich, dass die verschiedene Färbung nicht in einem überwiegenden Gehalt an Eisenoxyd im rothgefärbten Theil und einem Gehalt an Eisenoxydul im gelben Theil ihren Grund hat; denn weder in dem einen, noch in dem andern ist Eisenoxydul vorhanden, ja in dem gelben Theil wurde erheblich mehr Eisenoxyd gefunden, als in dem rothen. Dagegen findet man den charakteristischen Unterschied in der Zusammensetzung der beiden verschieden gefärbten Massen in dem Gehalt an Schwefelsäure. Der rothe Theil enthält davon 11.10 pCt., der gelbe nur 0.88 pCt.; in den Analysen des Hrn. Seger sind für jenen 8.49 bezw. 19.39 pCt., für diesen 0.61 und 0.74 pCt. Schwefelsäure angegeben.

<sup>1)</sup> H. Seger, Notizblatt des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement. VIII. Jahrg., S. 280.

Wenn wir die Schwefelsäure aus der Zusammensetzung der rothen Masse eliminiren, so erhalten wir für letztere die folgenden Zahlen:

Kieselsäure . . . .	60.63
Thonerde . . . .	11.56
Eisenoxyd . . . .	7.02
Magnesia . . . .	1.90
Kalk . . . . .	18.76.

Die Zusammensetzung wird dadurch derjenigen des gelben Theiles ziemlich ähnlich. Eine wesentliche Differenz zeigt sich nur im Gehalt an Eisenoxyd und Magnesia. Diesem Umstand begegnen wir auch in einer der Seger'schen Analysen.

Der verschiedene Gehalt an Schwefelsäure scheint demnach die Ursache der verschiedenen Färbung zu sein. Dass sie nicht in verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens liegt, lehrte noch folgender Versuch. Es wurden Proben beider Massen im zugeschmolzenen Glasrohr mit conc. Schwefelsäure zersetzt, und alsdann wurde das in Lösung gegangene Eisenoxydul durch Titiren mit Kaliumpermanganat bestimmt. Wir erhielten

für den rothen Theil	0.55	pCt. FeO
- - gelben -	0.54	- -

Durch diesen Versuch ist zugleich festgestellt, dass die in den beiden ersten Analysen gefundene Schwefelsäure als solche (d. h. als schwefelsaurer Kalk) in dem Stein vorhanden gewesen sein muss, die etwa anwesender Schwefelwasserstoff (Schwefelmetall) oder schweflige Säure bei der Aufschliessung einen grossen Theil des Eisenoxyds zu Eisenoxydul reducirt haben würde.

Woher kommt nun diese Schwefelsäure? Die Antwort auf diese Frage kann wohl nur die sein: aus dem schwefelhaltigen Brennmaterial. Es ist eine bei den Ziegelfabrikanten wohl bekannte Erfahrung, dass die Rothfärbung der gelben Ziegel besonders bei Anwendung von Steinkohle als Brennmaterial, weniger wenn Torf und Holz benutzt wird, eintritt.

In Bezug auf die Art und Weise der Wirkung der Schwefelsäure schliessen wir uns einer bereits von Hrn. Seger<sup>1)</sup> bei der Discussion seiner Analysen geäusserten Ansicht an. Die gelbe Färbung rührt von einem Eisenoxyd-Kalk-Silicat her. Durch Hinzutritt von Schwefelsäure wird dieser Verbindung Kalk entzogen, und jetzt gelangt die rothfärbende Kraft des Eisenoxyds, oder vielmehr des Eisenoxydsilicats zum Ausdruck.

Nun ist in den Verbrennungsproducten des schwefelhaltigen Brennmaterials natürlich nicht Schwefelsäure, sondern schweflige Säure enthalten. Wir fanden in der Literatur keine Angabe darüber, dass

<sup>1)</sup> a. a. O.

schweflige Säure, Sauerstoff und Kalk mit Leichtigkeit Gyps bilden. Wohl ist bekannt, dass schwefligsaurer Kalk beim Erhitzen in Schwefelcalcium und schwefelsauren Kalk zerfällt. Directe Versuche lehrten uns, dass, wenn ein Gemisch von feuchtem Schwefligsäuregas und ebenfalls durch Wasser geleiteter Luft über glühenden Kalk geleitet wird, schwefelsaurer Kalk in nicht unbeträchtlicher Menge sich bildet. Schwefelwasserstoff resp. Schwefel treten in dem Reactionsproducte, wenn überhaupt (nicht immer wurde ihre Anwesenheit beobachtet), so doch in einer im Vergleich zum schwefelsauren Kalk winzigen Menge auf: ihr Vorhandensein würde die vorherige Existenz von schwefligsaurem Kalk voraussetzen, der auch ohne Zuthun des Sauerstoffs eine gewisse Menge schwefelsauren Kalk liefern würde. Es leuchtet ein, dass bei Gegenwart von Sauerstoff die letztere zunehmen wird.

Das Correlat zu dieser leichten Bildung von Calciumsulfat unter oxydirenden Einflüssen ist die schon längst bekannte leichte Reducirbarkeit des Gypses zu Schwefelcalcium, worauf uns Hr. Sarnow unlängst durch den Nachweis aufmerksam gemacht hat, dass die in der Porcellanglasur bisweilen vorkommenden schwarzen Pünktchen ihre Entstehungsursache in der Reduction des in der Glasur enthaltenen Gypses zu Schwefelcalcium haben.

Die Construction des Hoffmann'schen Ringofens bringt es mit sich, dass in demselben stets ein Ueberschuss von Luft vorhanden ist, zumal in der Abtheilung, in welcher die eben fertig gebrannten Objecte den Process des Abkühlens beginnen, wo aber die Hitze zur Bildung des schwefelsauren Kalks noch ausreichend ist. Es folgt also für den Techniker, dass zur Herstellung gelber Ziegelsteine aus kalkhaltigem Thon bei Anwendung schwefelhaltigen Brennmaterials „periodische Oefen“, welche ein reducirtbares Feuer gestatten, sich besser eignen als die continüirlichen Ringöfen; dass aber ein möglichst schwefelfreies Brennmaterial die sicherste Bürgschaft für den gewünschten Erfolg gewährt.

### 397. S. Gabriel u. A. Michael: Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride.

II. Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXVIII.)

I. Einwirkung des Natriumacetats auf Phtalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid. Darstellung von Phtalylessigsäure.

Der auf Seite 391 f. dieses Jahrganges von uns gegebenen Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der Phtalylessigsäure haben wir noch Folgendes hinzuzufügen.