

gemengten Körper, der, wie schon Gorup-Besanez angiebt, entweder die Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $C_6H_{12}O_5$ oder dergleichen hat, durch Natriumamalgam Mannit gebildet wird. Neuerliche Oxydation dieser zwei Substanzen vermindert das Reduktionsvermögen, weshalb sie auch nicht gut Zwischenprodukte von Mannit und Dextrose sein können.

Aus obigem ergibt sich weiter, dass man für die Laevulose denselben Schluss noch nicht ziehen kann, da die Eventualität einer physikalischen Isomerie resp. Identität der Mannitose mit dieser Zuckerart nicht ausgeschlossen ist. Da es mir erst vor Kurzem gelungen ist, einen Weg zur Abscheidung der Mannitose und ihre Trennung von der indifferenten Beimengung zu finden (mit Hilfe einer Kalkverbindung derselben, welche durch Weingeist aus dem Filtrate des bei niederer Temperatur mit dem Zuckersyrup digerirten Kalkbreies abgeschieden wird), kann ich die letztere Frage zur Stunde noch nicht beantworten.

Indem ich mir die vorliegenden, noch nicht zur Publikation bestimmte gewesenen Daten schon heute mitzuthemen erlaubte, bitte ich gleichzeitig, mir die fernere Ausarbeitung des betretenen Gebietes überlassen zu wollen.

Poppelsdorf-Bonn a/Rh., im Januar 1884.

Laboratorium der Versuchsstation der kgl. landw. Akademie.

65. M. v. Pettenkofer, Adolf Baeyer und Clemens Zimmermann: Ueber die Reinigung des Liebig-Denkmal in München.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Dienstag den 6. November 1883 verbreitete sich in München die Nachricht, dass das erst im August desselben Jahres enthüllte Liebig-Denkmal am Maximiliansplatze, ein Meisterwerk der Bildhauerkunst, durch ruchlose Hände geschändet worden sei. Das Monument war durch eine sehr grosse Anzahl von Flecken und Streifen im höchsten Grade entstellt. Da man zuerst glaubte, dieselben seien durch Bewerfen der Statue mit Strassenkoth u. s. w. hervorgerufen worden, so liess die zuständige Behörde durch Arbeiter versuchen, das Denkmal durch Waschen mit Wasser zu reinigen; allein diese überzeugten sich bald von der Nutzlosigkeit einer solchen Procedur, indem es ihnen nur gelang, die auf den Flecken liegende Substanzkruste zu entfernen, wodurch sie leider der später berufenen Commission von Sachverständigen das passendste Untersuchungsmaterial raubten. Auf Veranlassung des Magistrates traten nun Freitag den 9. November die Verfasser

dieses Berichtes zusammen, um die ganze Angelegenheit in die Hand zu nehmen. Die Statue bot bei näherer Besichtigung folgendes Bild. Es liessen sich an derselben ungefähr 300 schwarze Flecken, welche fast alle rund und haselnussgross waren, und eine Reihe von Streifen wahrnehmen: 14 höchst intensive Flecken sassen im Gesichte (1 am Kinn, 5 an der Wange und dem Backenknochen, 3 an der Schläfe, 2 hoch oben an der Stirne, 1 am rechten Nasenbein, 1 oberhalb des rechten Auges, 1 in der linken Ohrmuschel), 2 schwache streifenartige Flecken im Haar; Hals und Hemdkragen zeigten je zwei einander gegenüberliegende Flecken, der Kragen des Talars und dieser selbst waren durch mehr als 200 Flecken besudelt. Am Stuhle fanden sich vier langgezogene Streifen, auf der linken oberen Fläche des kleinen Marmorsockels eine grosse Anzahl kleiner runder Flecken, offenbar von Tropfen einer Flüssigkeit herrührend. An der vorderen Seite des Sockels, fast in der Mitte desselben, zog sich ein handbreiter, schwarzer Streifen von oben bis unten. Die rechte Seite der Marmorstatue war mit Ausnahme des Fleckens über dem Auge vollständig verschont geblieben, auch nicht der kleinste Spritzfleck liess sich entdecken; wir sind deshalb der festen Ueberzeugung, dass der Frevler, auf der rechten Seite des Marmorsockels stehend, die Flecken durch Tupfen mit dem Finger, wahrscheinlich dem Daumen, hergestellt hat; die Annahme, dieselben seien durch Anwendung einer Spritze u. s. w. von unten aus gemacht worden, verlor bei genauer Besichtigung und nach einigen mit verschiedenen Spritzen angestellten Versuchen jede Wahrscheinlichkeit.

Der mächtige Granitsockel, auf welchem die Marmorstatue ruht, zeigte an der vorderen Seite einen breiten schwarzen senkrechten Streifen, welcher unmittelbar unter der Bronzeuirlande begann und bis zum Fusse des Sockels reichte; weiter liess sich eine Reihe kleinerer Flecken am Granit auffinden. Diese Verunreinigungen schienen sämmtlich durch Spritzen oder Ausschütten der verwendeten Lösung hervorgerufen zu sein.

Unsere erste Aufgabe musste es nun sein, die Natur der Flecken festzustellen. Wir bearbeiteten zunächst einen kleinen Flecken unterhalb des Fusses mit verschiedenen Reagentien und konnten hierbei die Anwesenheit von Mangan feststellen. Der Hauptbestandtheil der Flecken wurde auf der am Granitsockel befindlichen Bronzeuirlande, welche verschiedene schwarzmetallisch aussehende Punkte und Streifen zeigte, ermittelt. Als dieselben mit Salpetersäure betupft wurden, verschwanden sie augenblicklich und aus der erhaltenen Lösung schied sich auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber ab, welches sich rasch violett färbte und in Ammoniak leicht löste. Das Vorhandensein von Silber wurde weiter im Laboratorium durch die Analyse eines kleinen Fleckens auf einem Marmorstückchen, welches Hr. Bildhauer Rümman aus einer dem Beschauer nicht ersichtlichen

Stelle des Marmorsockels ausgemeißelt hatte, bestätigt. Es mag hier erwähnt sein, dass dieser Flecken sich einige Millimeter tief in den Marmor erstreckte.

Den analytischen Ergebnissen zufolge bestanden also die Flecken aus Silber und etwas Mangan (Mangandioxydhydrat) und waren höchst wahrscheinlich durch Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat erzeugt worden. Der Thäter stellte wohl beide Lösungen oder wenigstens eine derselben erst am Monumente selbst her, da ein sehr glaubwürdiger Zeuge innerhalb des Marmorreliefs an der linken Seite des Denkmals bald nach der Besudelung desselben ein Kryställchen von Kaliumpermanganat fand. Es dürfte vielleicht noch die Mittheilung interessiren, dass wir an der Gartenplanke des der Familie Graf v. Poggi gehörigen Hauses, welches in der Nähe des Monumentes in südwestlicher Richtung liegt, eine starke schwarze Rinne, von Ausgiessen einer Flüssigkeit herrührend, beobachteten, die vollständig das Aussehen von reducirtem Silber hatte. Ein Bediensteter gab an, dass dieselbe kurze Zeit nach der Verunreinigung des Denkmals bemerkt worden sei. Wir konnten durch eine Analyse, welche wir mit von dem Zaune abgeschabter Substanz ausführten, feststellen, dass der erwähnte Streifen in der That viel Silber enthielt; durch dieses Resultat war zugleich auch die Richtung des Weges, welchen der Thäter nach der Besudelung der Statue eingeschlagen hatte, angegeben.

Nachdem die Natur der Flecken aufgeklärt war, handelte es sich darum, eine Methode aufzufinden, mittelst deren die Flecken vollständig und ohne den Marmor oder Granit im Mindesten anzugreifen entfernt werden konnten¹⁾. Zu diesem Zwecke stellte jedes Commissionsmitglied im Laboratorium Versuche mit Flecken an, welche durch Betupfen oder Bestreichen von Marmor- und Granitstücken mit Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat erhalten worden waren. Marmor und Granit saugen im bearbeiteten Zustande, wie dies bei einer Statue der Fall ist, mit grösster Leichtigkeit Flüssigkeiten ein; so drang die verwendete Silberlösung nach kurzer Zeit mehrere Millimeter tief ein. Bald nachdem ein Marmorstück mit der letztgenannten Lösung betupft worden war, bildete sich ein bräunlicher Fleck auf demselben; nach ein bis zwei Stunden erschien

¹⁾ Sowohl brieflich als auch durch die Presse wurden uns verschiedene Reinigungs-Methoden empfohlen. Wenn auch dieser Umstand einen erfreulichen und anerkennenswerthen Beweis von allseitigem Interesse und Theilnahme lieferte, so konnten wir uns doch weder einer der neu empfohlenen noch der schon bekannten älteren Methoden bedienen, da durch dieselben entweder der Marmor angegriffen oder eine völlige Beseitigung der Flecken nicht erzielt wurde.

dieser bereits tiefschwarz gefärbt und glich in jeder Beziehung vollkommen den Flecken am Monumente. Die auf einem im Freien befindlichen Denkmale reichlich abgelagerten organischen Substanzen mögen die Reduktion der Silberlösung noch rascher herbeigeführt haben. Eine auf Marmor getupfte Kaliumpermanganatlösung wurde erst nach längerer Zeit vollkommen zu Mangandioxydhydrat reducirt. Auf Granit gebrachte Silber- und Manganlösung verhielt sich ebenso wie auf Marmor.

In grosser Zahl angestellte Versuche führten uns sehr bald zur Auffindung einer Methode, welche uns die Möglichkeit einer vollständigen Reinigung des Denkmals höchst wahrscheinlich machte und wohl in vielen Fällen z. B. zur Entfernung von Silberflecken auf Marmorplatten u. s. w. sich mit Erfolg verwenden lassen wird. Das Princip dieser Methode beruht darauf, Silber und Mangan erst in die Schwefel-Verbindungen überzuführen und dann letztere in Cyankaliumlösung aufzulösen. Sowohl frischgefälltes als auch getrocknetes Schwefelsilber wird leicht von Cyankalium-Lösung aufgenommen, die Auflösung von Schwefelmangan in dem genannten Reagens erfolgt langsamer, aber ebenfalls vollständig. Wir verfahren bei der Behandlung der von uns auf Marmor dargestellten Flecken in folgender Art.

Die Flecken wurden wiederholt mit gelbem Schwefelammonium bestrichen und hierauf der Einwirkung einer concentrirten Lösung von Cyankalium ausgesetzt: sie waren nach zwei bis drei Tagen vollständig verschwunden und sind, wie vorauszusehen war, bis heute, obwohl die Marmorstücke im Freien liegen und dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt sind, nicht wiedergekehrt.

Nachdem wir im Laboratorium unter Anwendung der besprochenen Methode so günstige Erfolge errungen hatten, nahmen wir Dienstag den 20. November unsere Thätigkeit am Momumente, welches man unterdessen mit einer heizbaren Bretterhülle umgeben hatte, wieder auf und erprobten die Wirksamkeit unserer Methode zunächst an zwei auf der Hand befindlichen Flecken, welche sich durch ihre Grösse und intensive Schwarzfärbung auszeichneten. Auf diese Flecken wurde eine Paste aus gemahlenem Porzellanthon, welche mit Schwefelammonium getränkt war, gesetzt, dieselbe nach 24 Stunden erneuert und abermals einen Tag liegen gelassen. Nachdem hierauf die Schwefelammoniumpaste entfernt und die Flecken mit Wasser gewaschen worden waren, wurde eine mit concentrirter Cyankaliumlösung angeriebene Paste aufgedrückt. Als letztere nach vier Stunden abgenommen wurde, hatten die Flecken bereits sehr an Intensität verloren; nach erneuter Behandlung mit einer Cyankaliumpaste liessen sich am folgenden Tage auch nicht die geringsten Spuren von einem Flecken auffinden. Der Erfolg unserer Methode entsprach also vollkommen den Hoffnungen, die wir

