

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# C H E M I E

HERAUSGEGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG  
UND

**FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL**

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

**JAHRGANG 1835**

**ZWEITER BAND.**

**MIT ZWEI KUPFERTAFELN.**

---

**LEIPZIG 1835.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH**

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BLEY, FICINUS, FUCHS, HARTIG, VON KOBELL, LAMPADIUS,  
MEYER, PLEISCHL, SCHNAUBERT, G. A. STRUVE,  
UND ZENNECK

HERAUSGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

**D. FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL**

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

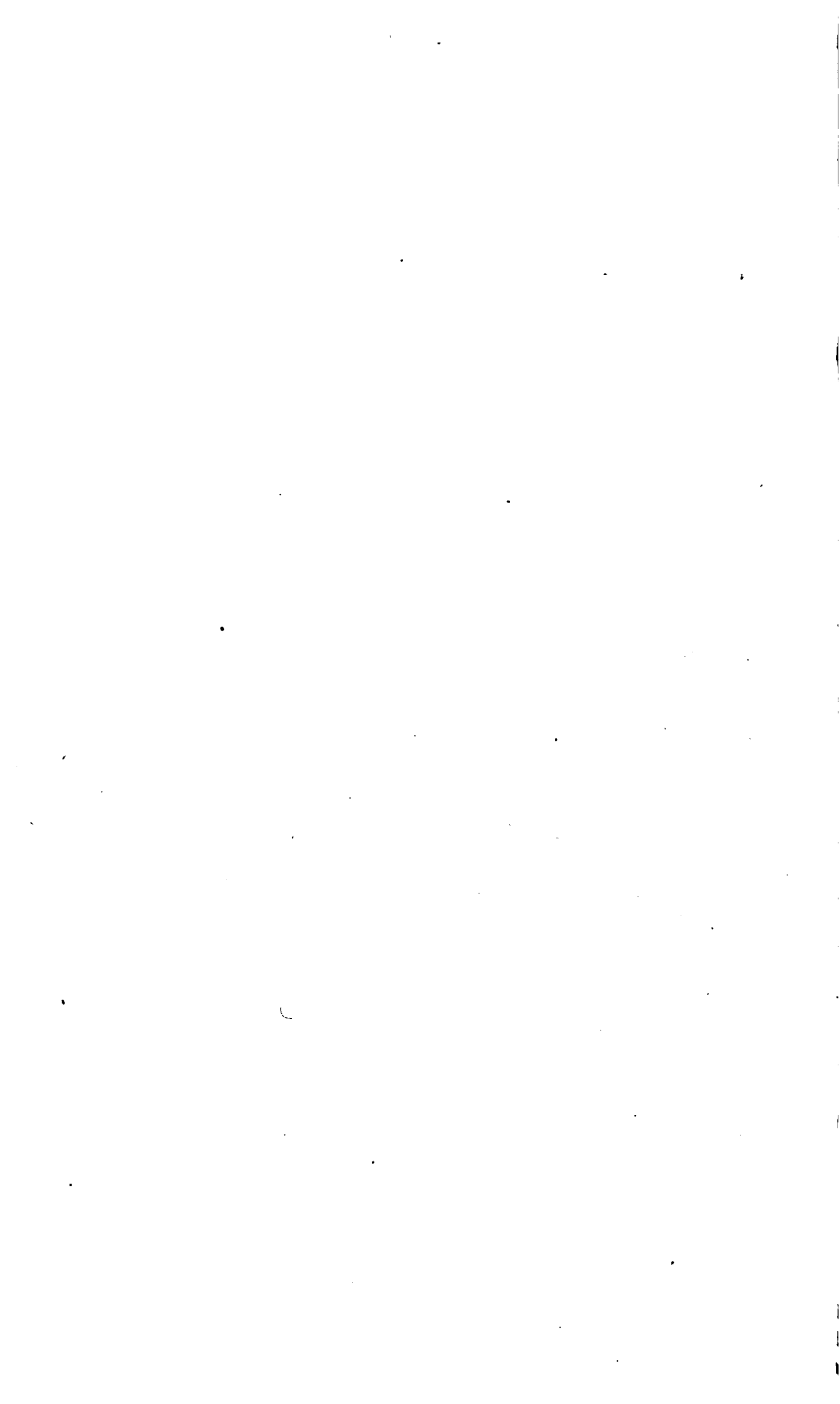
FÜNFTER BAND.

MIT ZWEI KUPFERTAFELN.

---

LEIPZIG 1835.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.



# Inhalt des fünften Bandes des Journals für praktische Chemie.

## Erstes Heft.

### *Organische Chemie, besonders in technischer Beziehung.*

**I. Technisch-chemische Bearbeitung eines gereinigten Fischthrans und des bei der Reinigung desselben sich ergebenden Abfalles, vom B. C. R. LAMPARDIUS S. 1 — 19.**

Dresdner Sparbrennöl aus Thran (angeblich Robbenthran) 1, auf Brennkraft 2, und Leuchtkraft geprüft und bewährt gefunden 3. Durch wiederholte Behandlung mit Torfkohle vielleicht bis zum Tischgebrauch zu reinigen 2. Thranabfall (Thranschmalz) und dessen Bearbeitung auf Stearin (Thrantalg) und auf Wallrath 1, 3, welche letztere zwar ohne Erfolg blieb 1, 7, 10, 11; hingegen gelang es sehr gut durch blosses Abtropfenlassen 4, und durch wiederholtes Pressen noch eine bedeutende Menge feinen Thranöls zu trennen und einen consistentern, obwohl noch immer weichen Thrantalg zu erzielen 5. Einige Versuche mit dem abgepressten Thrantalge veranlassten zu weiteren Reinigungsversuchen desselben 5, namentlich behufs der Abscheidung brauner fadenartiger Massen, die seinen Gebrauch als Brennmaterial und zur Seifenfabrication beeinträchtigen 3, 5, 9, übrigens wie thierischer Faserstoff sich verhielten 10. Sieden mit schwefelsaurem Wasser 5, auch mit sehr verdünnter Salpetersäure erfüllte diesen Zweck recht gut 7, stärkere Salpetersäure hingegen nicht 6. Härtung der so gereinigten Thranschmalze durch Pressen 7. Noch leichter ausführbar im Grossen ist das Schmelzen des Thranschmalzes ohne Wasser, unter 800 *ebend.*, wo mit dem Pressen, auch wohl noch Kochen mit schwefelsaurem Wasser verbunden werden könnte 8. Vortheilhaftes Verhalten des so gereinigten, theils ungepressten Thranschmalzes theils gepressten Thrantalges, besonders als Brenn- und Seifenmaterial *ebend.* Die vollständige Bleichung des so gereinigten Thranschmalzes gelang am besten mit Chlor 9, was auch für das Thranöl gilt, (obwohl es zum Brennen überflüssig) 10; zugleich wurde der Thrantalg

etwas fester 9. Etwas minder vollständig führten auch schwefelige Säure, nicht aber schwefeligsäures Kali zum Ziele 18. Kohle erschien wenigstens nicht praktisch zur Ausführung im Grossen 9. Weisshartes Thrantalg, durch Pressen des mit Chlor gebleichten Thranschmalzes erhalten, als Zusatz zu Stearin- und Wachslichtern 10. (vgl. S. 8.) Versuche, den Thrantalg durch Alkohol darzustellen, fielen ebenfalls nicht praktisch aus 11, indess könnte der dabei abfallende Alkohol als Brennmaterial benützt werden *ebend.* *Ann.* Vorschläge zur zweckmässigen Benutzung des Thranschmalzes im Grossen und Verfahren bei Entölung des Thranschmalzes durch Abtröpfeln, wobei noch viel raffiniertes Thranöl zu gewinnen 12; bei Reinigung des in dieser Weise halbentölten Thranschmalzes durch Schmelzen 13, bei fernerer Reinigung desselben durch schwefelsaures Wasser 14; Kostenberechnung 15; ferner beim Pressen des gereinigten Thranschmalzes zu Thrantalg No. 2. *ebend.*, bei der Behandlung mit Alkohol 16, beim Bleichen durch Chlor.

## II. Ueber die Stärke, von GUÉRIN VARRY, S. 19 — 27.

1r Theil. Wirkung der Diastase auf das Kartoffelstärkmehl bei verschiedenen Temperaturen 19, mit Rücksicht auf Zeit, relative Mengen von Diastase, Stärkmehl, Wasser und Zuckerertrag 20. Weder Entwicklung noch Absorption von Gasen findet dabei Statt *ebend.* Vergleichende mikroskopische Prüfung der Wirkung des Wassers, mit und ohne Diastase, auf das Stärkmehl in verschiedenen Temperaturen 21. Mehrere Angaben Payen's und Dutrochet's widersprechende Resultate dieser Versuche 23. — 2. Th. Vergleichung des dabei gebildeten Zuckers mit dem durch Schwefelsäure erzeugten 23. I. Der Zucker aus Stärkmehl mittelst Diastase bereitet krystallisirt (gegen Payen), wie Dubrunfaut zuerst beobachtet hat 23. Dessen Eigenschaften, mit der des Traubenzuckers übereinstimmende elementare Zusammensetzung und Bereitung 24. II. Der Zucker aus Stärkmehl mit Schwefelsäure bereitet ist davon nicht verschieden 25. Darstellung desselben im reinsten Zustande *ebend.* — 3r Th. Gummiartige Substanz, welche durch die Wirkung der Diastase auf den Stärkekleister erzeugt wird, und Eigenschaften derselben 26; sie wird von der Diastase völlig in Zucker umgewandelt, jedoch nur im isolirten Zustande (gegen Payen) 26; sie ist mithin kein wahres Gummi, worauf die Diastase eben so wenig wirkt als auf den Zucker 27. Bereitung *ebend.* Dexterinsyrup Fouchard's 27.

## III. Ueber verschiedene Gegenstände der organischen Chemie von FELIX D'ARCEY S. 28 — 30.

1. Wirkung des Broms auf den Doppeltkohlenwasserstoff. Bromkohlenwasserstoff, welcher im Sonnenlichte angeblich nicht zerlegt wird 28. — 2. Wirkung des Jods auf Doppeltkohlenwasserstoff. Fester Jodkohlenwasserstoff, dessen Reinigung 28, leichte Zersetzbarkeit und andere Eigenschaften 29. — 3. Wirkung des Eisens auf Benzoësäure in höhe-

rer Temperatur. Entstehung von Benzin dabei, wie bei Destillation von benzoësaurem Kali mit arseniger Säure 29. — 4. Wirkung des Eisens auf Campher bei höherer Temperatur 29. Entstehung eines eigenthümlichen, hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung mit dem Benzin übereinstimmenden, sonst wesentlich davon verschiedenen Oeles 30.

### Mineralfarben.

I. Ueber Bremergrün und Mineralblau (nach Dr. HERZEN) S. 31 — 33.

Angewöhnliche ursprüngliche Bereitungsweise des erstern 31. Eine andere bewährte Methode, welche ungleich rascher zum Ziele führt 32. Mineralblau, dessen Basis Kieselerde ist 33.

II. Ueber die Darstellung eisenfreier Mangansalze (nach ZELLER und TH. EVERITT) S. 33 — 38.

Durch Glühen und Umkrystallisiren 33. Benutzung der Rückstände von der Sauerstoff- und Chlorbereitung zu diesem Zwecke 34 (35). Kohlensaures Manganoxydul durch Fällung und Digestion mit überschüssigen kohlensauren Alkalien (Zeller) 34. Everitt über Faraday's und Turner's Vorschläge, die für den Fabrikgebrauch nicht praktisch 35; besser bewährten sich zwei andere Methoden, von denen die erste auf die theilweise Verflüchtigung und Zerstörung des Eisenchlorids in höheren Temperaturen 36, und die andere auf dem Umstande beruht, dass kohlensaures Mangan das Eisen (im höchstoxydirten Zustande nämlich 35) in der Siedhitze vollständig aus seinen Lösungen niederschlägt 37. Entfernung von Baryt und Kalk 36.

### Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber Kali- und Jodgehalt des Karlsbader Wassers, vom Prof. PLEISCHL in Prag S. 39 — 41.

Kali zuerst in einem Mauersalze aus Karlsbad, dann auch im gewöhnlichen Brunnensalz und im Sprudelwasser von Pleischl aufgefunden 39. Newtwich's Auffindung des Jods in der Mutterlauge vom Karlsbader Salze *ebend.* wird vom Verf. bestätigt 40.

2) Beobachtung des Falles eines Meteorsteines bei Lübbau, in der königl. sächs. Oberlausitz, am 18. Jan. 1835. Eingesendet vom Herrn Prof. Dr. FICINUS in Dresden S. 41 — 42.

Bericht eines Augenzeugen, des Herrn v. Gersheim, welcher einzelne Stücke desselben, noch warm, auffand 41. Eigenthümlicher Geruch derselben *ebend.* Sonstige Beschaffenheit 42.

3) Auszug aus dem Programme der Holländ. Societät der Wissenschaften zu Harlem für 1835. S. 42 — 55.

Preisvertheilung 42. Fragen zur Beantwortung vor dem 1sten

Jan. 1837, wiederholte 42, neue 45. Wiederholte Fragen zur Beantwortung vor dem 1sten Jan. 1836. 48. Bedingungen 55.

4) Ankündigung verkäuflicher Hüttenproductensammlungen S. 55 — 56.

Seitens der bergakademischen Mineralienniederlage zu Freiberg; man erwartet Aufträge 1) auf Localsammlungen, 2) auf Suitensammlungen und 3) auf einzelne interessante Stücke, alles zu verschiedenen theilweise bezeichneten Preisen.

## Zweites Heft.

### Allgemeine Chemie.

I. Abhandlung über die chemische Verbindung und Scheidung, von LUDWIG SCHNAUBERT S. 57 — 90.

Der Verf. beabsichtigt die seiner Meinung nach bisher versäumte Unterscheidung der verschiedenen Arten der chemischen Anziehung und Verbindung zwischen den einfachen und den zusammengesetzten Bestandtheilen der Körper zu begründen 57. — 1r Abschnitt. Von der Anziehung der Körper 57. Allgemeine Anziehung (Schwerkraft und Massenanziehung) und eigenthümliche Anziehung der Körper, letztere zerfällt: 1) in die mechanische, a) von der Cohäsion (der sich die Krystallisation als Ausdruck einer speciellen Cohäsion unterordnet) und b) von der Adhäsion abhängige 58, ferner 2) in die physische, auf die Verwandtschaft der Körper zu den Imponderabilien bezügliche, und endlich 3) in die chemische Anziehung oder Verwandtschaft 59. — 2r Abschn. Von der chemischen Verbindung. Atomistische *ebend.* und dynamische Ansicht, (zu welcher letztern der Verf. sich bekennt) 60. Vergleichung der chemischen Anziehung mit der mechanischen und Einfluss der Wärme und der Cohäsion auf die chemische Verbindung *ebend.* Die chemische Verbindung zerfällt in 3 Arten: 1) Grundmischung oder primitive Verbindung durch primitive Verwandtschaft der Grundstoffe 61; scheinbare Anomalien *ebend.* 2) Neutralmischung oder secundäre Verbindung durch secundäre Verwandtschaft zusammengesetzter Körper 62; diese können wiederum sein a) einfach, b) doppelt, c) dreifach 63; endlich 3) Formmischung oder einfache (formale) Verbindung, wobei nur die physischen nicht Eigenschaft der durch schwache einfache Verwandtschaft verbundenen Körper eine Veränderung erleiden *ebend.* Diese ist wiederum bestimmt oder unbestimmt 64. Dahin rechnet der Verf. auch die Mischungen von Gasen und Dünsten *ebend.*, und stellt den Gründen für die Ansicht ihrer gemengten Natur andere entgegen 65. Endlich werden 4) die chemische Auflösung und Lösung dahin unterschieden, dass bei ersterer eine Neutral- bei letzterer eine Formmischung entstehe 66. Fälle schwieriger Unterscheidung *ebend.* Des Verfassers Ansicht von den Haloidsalzen, Sulphuriden

u. dgl. *ebend.* *Anm.* Bedingungen der Löslichkeit eines Körpers und seiner verschiedenen Grade 67. — 3r Abschn. Von der chemischen Zersetzung. Mechanisches, physisches und chemisches Gleichgewicht der Körpertheile und entsprechende Aufhebung desselben (Theilung, Scheidung, Zersetzung), 67. 1) Von der chemischen Zersetzung im Allgemeinen. Diese sei nicht nur vollkommen oder unvollkommen, ferner primitiv, secundär oder normal 68, sondern man habe ausserdem noch 4 Arten der chemischen Scheidung zu beachten: a) die einfache Zersetzung, b) die einfache Wahlzersetzung, c) die doppelte Wahlzersetzung und d) die elementare Wahlzersetzung 69. Abhängig sei die chemische Zersetzung: a) von der Wärme, b) von der Cohäsion *ebend.* c) von der Gewichtsmenge des Zersetzungsmittels, d) von dem Drucke, e) vom Zustand des Freiseins oder des Freiwerdens der wirkenden Körper, f) vom Grade der Verdünnung und der dadurch bewirkten Vermehrung des Lösungsmittels, und endlich g) durch die Tendenz zu eigenthümlichen Verbindungen, als basische, saure, Doppelsalze u. s. w. 70. Ferner handelt der Verf. 2) von der Grundscheidung oder primitiven Zersetzung 70; 3) von der Neutralscheidung oder der secundären Zersetzung 71 und 4) von der Formscheidung oder formalen Zersetzung 72, zählt 5) Erfahrungen, welche die Richtigkeit seiner Ansicht von der chemischen Verbindung und Zersetzung darthun, auf *ebend.* und spricht seine Ansichten 6) von den galvano-positiven und galvano-negativen Körpern, der galvanochemischen Verbindung und Scheidung aus 73. Der galvanochemische Gegensatz gründe sich auf das gleichzeitige galvanische und chemische Verhalten zweier Körper 74 zu chemischen Wirkungen, scheinen aber nicht immer die Vereinigung galvanischer und chemischer Kräfte von Nöthen zu sein, beide könnten sehr wohl auch getrennt wirken 75. — 4r Abschn. Von der Zusammensetzung der Grundtheile organischer Körper, in welcher Hinsicht ebenfalls zu handeln sei: 1) von der Grundmischung oder primitiven Zusammensetzung 75. Bedeutung der anorganischen Elemente in den organischen Körpern und Art ihrer Verbindung mit denselben 76, 78. Gegen die neueren Ansichten angesehener Chemiker über die Art, wie die Elemente organischer Körper unter sich verbunden zu denken sei, erhebt der Verf. Einwürfe 76, weist dieselben auf seinen Standpunct ab 77 und erklärt sie für primitive Zusammensetzungen bei gleichförmiger Anziehung der Elemente 78. Ferner 2) von der Neutralmischung oder secundären Zusammensetzung organischer Körper, wohin ausser den Alkaloidsalzen mit organischen Säuren *ebend.*, auch die Aetherarten mit organischen Säuren und vielleicht die Verbindungen einiger neutralen Stoffe zu zählen seien 79. 3) Von der Formmischung oder formalen Zusammensetzung organischer Körper, bei weitem die häufigste



und 4) von der Verbindung unorganischer Körper mit organischen im Allgemeinen, und namentlich den primitiven *ebend.*, secundären 80, und einfachen Verbindungen dieser Art, nach des Verf. Ansicht 81. — 5r Abschn. Von dem chemischen Prozesse oder Vorgänge, worunter der Wechsel jener verschiedenen Arten der chemischen Verbindung und Trennung verstanden wird, den die Körper bei der chemischen Einwirkung auf einander zeigen 81. Bedingungen und verhältnissmässiger Werth jener verschiedenen Arten von Verbindungen und Trennungen 82. Durch eigenthümliche Formeln ausgedrückte Beispiele von chemischen Processen, um die davon abhängige bestimmte Ordnung nachzuweisen, in welcher die Verbindungen und Zersetzungen einander zu folgen pflegen 83. (Alkoholhydrat 85 Anm.) Ausnahmen von der Regel 86. — 6r Abschn. Von der chemischen Verwandlung der Körper und deren Verschiedenheit von der einfachen Zersetzung und dem chemischen Prozesse durch Beispiele erläutert 86. Eigenthümliche Art der chemischen Verwandlung durch Ausscheidung und Wiederaufnahme von Wasserbestandtheilen 87. — 7r Abschn. Von der Isomerie der Körper. Der Verf. unterscheidet eine physische und chemische 88. Die polymeren Körper gehören so wenig dahin als der metamerische Zustand, der zur chemischen Verwandlung gehört 89. Wahrscheinlichste Ursachen der Isomerie *ebend.*

II. Ueber das Wasser als wesentlichen Bestandtheil der Salze, mit besonderer Rücksicht auf die schwefelsauren Salze, von THOM. GRAHAM S. 90 — 109.

Function des Wassers in den sauerstoffsäuren Ammoniaksalzen, als Krystallisationswasser in verschiedenen Salzen 90, als Säure oder Basis in den Hydraten der ätzenden Alkalien und Erden und in verschiedenen Säuren und sauren Salzen 91. Die Phosphorsäure geht sogar mehrfache Verbindungen mit basischem Wasser ein 92. Aber auch die Function von Salzen übt ein Theil des Wassers in manchen Salzen *ebend.*, wie aus der Vergleichung mehrerer schwefelsaurer Salze und Doppelsalze erhellt 93. So kann auch die Schwefelsäure mit 2 M. G. Wasser als schwefelsaures Wasser mit salinischem Wasser betrachtet werden 94; 95, woraus erklärlich werde, warum mehrere Basen keine sauren schwefelsauren Salze zu bilden geneigt seien 94. Auf diesem Standpuncte werden verglichen: schwefelsaures Wasser mit salinischem Wasser =  $H \bar{S}(H)$  95; doppelschwefelsaures Kali oder schwefelsaures Wasser (mit schwefelsaurem Kali =  $H \bar{S} (K \bar{S})$  96; schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron, die kein salinisches, sondern letzteres nur Krystallisationswasser enthalten 98; schwefelsaures Zinkoxyd, mit salinischem und Krystallisationswasser =  $Zn \bar{S} (H) + H_2$  *ebend.*; schwefelsaures Zinkoxyd - Kali =  $Zn \bar{S} (K \bar{S}) + H_2$  99, und - Natron =  $Zn \bar{S} (Na \bar{S}) + H_2$  100; schwefelsaures Kupferoxyd =  $Cu \bar{S}$

(H) + H<sub>4</sub> 101; schwefelsaures Kupferoxyd - Kalk = Cu S̄ (K S̄) + H<sub>2</sub> 102, und - Natron = Cu S̄ (Na S̄) + H<sub>2</sub> 103, schwefelsaures Manganoxydul = Mn S̄ (H) + H<sub>2</sub> 104, schwefelsaures Eisenoxydul = Fe S̄ (H) + H<sub>2</sub> und - Kalk = Fe S̄ (K S̄) + H<sub>2</sub> 105, schwefelsaure Magnesia = Mg S̄ (H) + H<sub>2</sub> 106, wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk Ca S̄ (H) + H und einige andere Salze und Doppelsalze, welche hier und da beiläufig berührt werden 107. Indess scheine jede Classe von Salzen ihre noch zu erforschenden Eigenthümlichkeiten auch in dieser Hinsicht zu besitzen 109. Unter manchen interessanten Bemerkungen über Bereitungsart dieser Salze, deren Zersetzungen, Verhalten bei der Lösung in Wasser und relativer Wasserverlust in verschiedenen Temperaturen, mögen hier besonders noch folgende hervorgehoben werden: Die grosse Verwandtschaft des Schwefelsäurehydrats zu dem 2ten (salinischen) Wasseratom machen eine Reihe von Reactionen der concentrirten Schwefelsäure, wie die auf Alkohol und viele organische Stoffe, erklärlich 96. Der Verf. nennt das Schwefelsäurehydrat und solche wasserfreien Salze, welche vor ihrer Auflösung jederzeit erst ein salinisches Wasseratom binden, wie das schwefelsaure Zinkoxyd, die schwefelsaure Magnesia u. a. m., unvollkommene Körper 96, 99, 106 und erläutert diese eigenthümliche Beschaffenheit näher beim schwefelsauren Kalk, wo die so unvollkommenen Körper, die entwässerten Salze (und das entwässerte Schwefelsäurehydrat) von den absoluten wasserfreien Salzen (und dem absoluten Schwefelsäurehydrat), die indess meist unbekannt seien, unterschieden werden 109, gestützt auf die Verschiedenheit des Anhydrits und des todtgebrannten Gipses von dem bei etwa 270° F. entwässerten schwefelsauren Kalk, die beide nicht mit einander verwechselt werden dürften 108. Beispiele von Bildung einiger Doppelsalze durch eigenthümliche Wechselzerlegung mit saurem schwefelsaurem Kalk und Natron, welche der vorgetragenen Ansicht von ihrer chemischen Constitution sehr günstig erscheint 97, 99, 101, 102, 104, 105. Verschiedenes Verhalten einer concentrirten Lösung des schwefelsauren Kupferoxydkalks und der Krystalle dieses Salzes in höherer Temperatur, welche letztere bei 212° F. ganz unauflöslich werden 103. Einfluss fremder Körper auf die blaue Farbe des schwefelsauren Kupferoxydes 102, 103, 104, welche beim Entwässern dieses Salzes bekanntlich verschwindet 102, 103. Starke Erhitzung des farblosen wasserfreien Salzes mit Wasser, wobei es wieder blau wird 102.

### III. Versuche über den Einfluss der Metalle auf die Verbindung von Gasen, von WILLIAM CHARL. HENRY S. 109 — 123.

Unzulänglichkeit der bisherigen Theorien über die Wirkungen des Platinschwamms 109. Faraday's sinnreiche Theorie nicht ausgenommen, die unerklärlich lässt, warum das Platin und einige

nahe verwandte Metalle alle übrigen Körper in dieser Beziehung so weit übertrifft 110, 122. Zur Ausfüllung dieser Lücken stellte der Verf. Versuche mit Kupfer 111, Blei 113, Kobalt 114, Nickel und Eisen 115 und Silber 116 an, bei welchen, mit Ausnahme des Silbers, im metallischen, wie im oxydirten Zustande, die Fähigkeit Hydrogen mit Oxygen zu verbinden, erst in der Reductionshitze eintrat, und auf einer Reihe wechselseitig auf einander folgender Reductionen und Oxydationen beruht 117, das Nickel nicht ausgenommen, gegen die Angabe berühmter Chemiker 115. Bei übrigens gleichen Umständen, wie beim Platin, verhindert natürlich die grössere Verwandtschaft des Sauerstoffs zu diesen Metallen, als zum Wasserstoff in niedrigeren Temperaturen die Wasserbildung, womit die Unwirksamkeit des Platins in einer Mischung von Hydrogen und Chlor recht gut zusammenstimmt 118. Ganz in gleicher Weise ist auch die hemmende Kraft gewisser Gase auf die Platinwirkung *ebend.*, wie zum Beispiel des Kohlenoxydgases auf die Thätigkeit einer gegenwirkenden Verwandtschaft zu beziehen 119. Neue vergleichende Versuche mit Kohle und Platinschwamm überzeugten den Verf. von der wesentlich verschiedenen Wirkung beider, in Hinsicht auf Absorption der Gase, die sehr stark bei der Kohle (übereinstimmend mit Saussure) 120, bei dem Platinschwamm hingegen an und für sich (in Uebereinstimmung mit Thénard) = 0 gefunden wurde 121. Die starke Absorptionskraft des Döbereiner'schen Platinpulvers, besonders hinsichtlich des Hydrogens 119, und die mit jener Unfähigkeit eben so unverträglichen Eigenschaften des Liebig'schen Platinpulvers deuten mithin auf chemisch (als Suboxyd) oder mindestens durch Adhäsion gebundenes Oxygen in jenen Pulvern, welche Ansicht durch die Resultate der eigenen Versuche des Verf. mit Liebig'schem Pulver, sowohl mit Hydrogen 121, als mit Kohlenoxydgas unterstützt wird 122. Uebrigens äusserten die hemmenden Gase auf dieses Pulver ihre gewöhnlichen Wirkungen nicht *ebend.* *Anm.* Auch würde die Absorptionskraft jener wirklich metallischen Pulver die Wirkung des nicht absorbirenden Platinblechs und Platinschwammes nicht erklären 122. Zweifelhafte Element in Faraday's Raisonement 123.

---

### *Metallurgie.*

I. Ueber das Schmelzen und Aussehen gereinigten und ungereinigten Kupfers, von Dav. Mushet S. 124 — 127.

Vergleichende Schmelzversuche mit und ohne Holzkohle, wobei sich ergab, dass das Rohkupfer, ohne Holzkohle eingeschmolzen, in gewissem Grade sich reinigte, und dass, Ausgiessen bei möglichst niedriger Temperatur (und möglichst langsames Schmelzen überhaupt), jederzeit die Krystallisation desselben vermindere und einen dehnbarern Zustand bedinge 125 (126). Cämentationsversuche mit

Kalk ergaben, dass das Korn dadurch geöffnet, die Stange weniger dicht und weicher, die eigenthümliche Structur aber sonst nicht verändert werde 126; das unreine Kupfer schien ein anderes Metall (wahrscheinlich Zinn) zu enthalten 125, wodurch es vor der Oxydation geschützt wird 126. Verschiedener Erfolg der Walzversuche bei denselben Kupferarten und Verschiedenheit des englischen Kupfers, dessen grosse Neigung zur Krystallisation (die vielleicht abhängig von dem ursprünglichen Scheidungsprocess) es zum Walzen im Allgemeinen untauglich macht, von den zu diesem Zwecke viel tauglicheren schwedischen und russischen Kupferarten 127.

II. Ueber das Eintauchen des zu Bolzen und Schiffsbeschlägen verwendeten Kupfers in Salzsäure, als eine Probe seiner Dauerhaftigkeit, von DAVID MUSKET S. 128 — 131.

Aus mehreren Reihen von Versuchen ging hervor, dass das ungerereinigte Kupfer, wie vorhin beim Cämentiren der Oxydation, so auch der Salzsäure viel mehr widerstand, als das reine 130. Gegenversuche mit einer Legirung von reinem Kupfer mit Zinn lieferten ganz ähnliche Resultate, wie das unreine Kupfer 131. Folgerungen und praktische Winke *ebend.*

---

### *Mittheilungen vermischten Inhalts.*

1) Ueber die Analyse der alkalischen Silicate S. 132—133.

Die Methode der Aufschliessung derselben durch wässrige Flusssäure, in Hinsicht auf die erforderlichen Manipulationen vervollkommenet von Laurent.

2) Wirkung der Schwämme auf die Gase, von MABRET S. 133. 134.

Ist wesentlich verschieden von der grünender Pflanzen; sie verderben die atmosphärische Luft schnell durch Sauerstoffabsorption und Kohlensäureaushauchung; im Sauerstoff wird zugleich etwas Stickstoff ausgehaucht, im Stickstoff etwas davon absorbirt.

3) Ueber Titansäure im Blute, von G. O. REES S. 134 — 136.

Durch Löthrohrversuche und Reagentien im eingäscherten Blut aufgefunden 135, der Vermuthung nach an Eisen gebunden 136.

---

## Drittes Heft.

### *Technische Chemie.*

I. Ueber die Fabrication der rauchenden Schwefelsäure in Norddeutschland, von Herrn F. LE PLAYS S. 137 — 147.

Grundsätze dieser Fabrication 138. Einrichtung der Fabrik zu Braunlage unweit Nordhausen, Verfahren 139, Material 140, Production

und Stärke des Products 141, Kosten 142. Fabrik in den Umgebungen von Radnitz in Böhmen: Production des Materials 142, Einrichtung der Oefen und Verfahren 143. Grösse der Production 143 und deren Kosten, verglichen mit den Fabricationspreisen in der Harzer Fabrik 144, der Productionskosten der gewöhnlichen Schwefelsäure in den französischen Fabriken und dem ungefähren Verkaufspreise der rauchenden Schwefelsäure zu Paris 145, Vorschläge zur Fabrication dieser letztern im Dep. der Oise 146, Anschlag der Fabricationskosten 147.

II. Versuche zur Unterscheidung des Rohzuckers von den Farinsorten des Handels, vom Apoth. A. Vogel in Heinsberg S. 147 — 152.

Die Versuche erstreckten sich über gelben Havana, ordinären gelben Havana, Portorico und Pernambuco, ferner über gelben, hellgelben, hellbraunen Farin und Melis 148. Aeussere Verschiedenheiten, Verhalten bei der Lösung in Wasser *ebend.*, beim Gährungsprocess, wobei der Rohzucker sich durch Entwicklung von Säuren, zähen Schleim und ächten Jamaica-Rum-Geruch auffallend auszeichnet 149. Verhalten gegen Reagentien, unter denen das salpetersaure Silber allein charakteristische Resultate darbot 149, 151. Die Reactionen des Farinzuckers sind mehr oder weniger denen des holländischen Syrups analog 151.

III. Ueber die Untersuchung der Biere, von Herrn Prof. ZEUNECK S. 152 — 166.

I. Versuche zur Bestimmung des specifischen Gewichts eines Bierextracts 152. A. Nach Homberg's Methode 153. B. mit des Verf. Pykroskop 154. — II. Versuche zur Einrichtung einer Tabelle, auf welcher die den Aräometergraden correspondirenden Massengehalte nach Procent angegeben sind 155, mit Zugrundelegung der Wägungen von bestimmten Mischungen von Bierextract mit Wasser 156. Formel zur Berechnung der Wassermengen und Beweis 158. Formel zur Berechnung der Tafel der Massengehalte und Beseitigung einiger Einwürfe 161. — III. Vergleichende Experimente über das Verhalten der Bierbestandtheile zu Kalkwasser, Zinnauflösung und Bleizucker 162. — IV. Gährungsversuche: 1) ob Schleim die Gährung des Zuckers hindere; 2) Bierextractlösung besser gähre nach vorgängiger Fällung mit Bleioxyd 164; 3) wie viel Kohlensäure bei der Nachgährung des Bierr, und 4) wie viel bei der Gährung der Würze entwickelt werde; 5) endlich, wie sich die Gährkraft des Rohzuckers verhalte zu der des Stärkezuckers im Bier 165.

---

### *Elektrochemie.*

Ueber die Wirkung der Volta'schen Electricität auf Alkohol, Aether und wässrige Auflösungen, von ARTHUR CONNELL S. 167 — 206.

**I. Wirkung auf Alkohol.** Meist findet, wie schon Ritchie beobachtete, Gasentwicklung Statt am negativen, aber nicht am positiven Pole 168; dieses aber ist Wasserstoff mit etwas Stickstoff von atmosphärischer Luft aus dem Alkohol, und kein übildendes 168, 174, 178, 181, 206, Umstände, unter welchen auch am positiven Pole schwarze Gasentwicklung wahrzunehmen 170, 178. Sonderbarer Einfluss der Masse des Gefässes, worin die Zersetzung geschieht 171. Jedenfalls wird Wasser zersetzt 170, 171, 179, und am positiven Pole gelbes Harz und Kohlensäure und wahrscheinlich auch Wasser, durch Oxydation des Alkohols gebildet 170, 176, namentlich wenn, wie gewöhnlich, etwas caustisches Kali in Alkohol gelöst wurde 168. Dieselbe Wirkung trat ein, wenn viel andere Substanzen, Salze, Säuren u. s. w. darin aufgelöst worden 172, 180. Jod verhinderte die Gasentwicklung 172, obwohl die Wirkung auf den Galvanometer 182 dadurch verstärkt wurde 183. Reiner absoluter Alkohol von 0,792 spec. Gew. zeigte auch für sich Gasentwicklung 172, 174; desgleichen solches von 0,790 mit und ohne Kali 205, wovon selbst äusserst geringe Mengen die Wirkung auffallend verstärken 182, 206, so dass sie gewöhnlich bis zum Kochen stieg 170, 174. Der Alkohol erhielt dabei einen eigenthümlichen ätherischen Geruch 174. Bei andern Substanzen als Kali, liess die Kohlensäurebildung sich nicht so evident nachweisen, die auch mit Kali bisweilen schwierig wahrzunehmen 177. Diese Wirkung wird verglichen mit andern Oxydationsprocessen des Alkohols 175. Erforderliche Stärke des galvanischen Stromes 174. Sonstige Handgriffe 169, 177, 179. Versuche mit Faraday's Volta'schen Elektrometer 179, zur Bestätigung dessen, dass hier Wasserzersetzung als directe Wirkung des Stromes zu Grunde liege 181. Ueber Darstellung von absolutem Alkohol nach Graham's Methode 173 Anm. 205. — **II. Wirkung auf den Aether oder vielmehr Wirkungslosigkeit** 183, woraus zu schliessen, dass wohl im Alkohol, nicht aber im Aether Wasser vorhanden sein könne 184 (187). — **III. Allgemeine Betrachtungen über die Grundmischung des Alkohols und Aethers** 184. Von den Theorien Gay-Lussac's, Berzelius und Liebig's hält der Verf. hiernach diese letztere in sofern für die wahrscheinlichste, dass der Alkohol ein Hydrat des Aethers sei 187, wodurch zugleich die Theorie der Aetherbildung sehr vereinfacht werde 188; doch hält er aus demselben Grunde den Aether für kein Oxyd, sondern für einen ternär zusammengesetzten Grundstoff *ebend.* — **IV. Wirkung auf wässrige Lösungen** 189. Der Verf. bestätigt das neue Princip Faraday's hinsichtlich des directen Zusammenhanges zwischen der Quantität und der chemischen Wirkung eines elektrischen Stroms 189, (was von Gay-Lussac und Thénard in dieser Beziehung geschehen 190 Anm.) in so weit es das Wasser betrifft 190, und zeigt, wie es zugleich dienen könne zur Entscheidung, ob bei wässrigen Lösungen der gelöste Körper oder das Lösungsmittel Gegenstand der directen Volta'schen Zer-

setzung sei 191. So treffe nach Versuchen mit Jodsäure bei wässrigen Lösungen der Sauerstoffsäuren die Zersetzung wahrscheinlich jederzeit das Wasser *ebend.*, und gegen Faraday 192, lehren Versuche mit Salzsäure 193, und mit Hydriodsäure 195, dass derselbe Fall auch bei den Wasserstoffsäuren eintrete und die Zerlegung der Säure lediglich secundäre Wirkung des freiwerdenden Sauerstoffs sei 197. Ein Gleiches gelte von den Haloidsalzen, deren Zersetzung in wässriger Lösung stets secundäre Wirkung der Wasserzersetzung sei *ebend.* So erkläre sich auch ungezwungen, warum einige dieser Auflösungen sich leichter zersetzen lassen, als das mit einer Sauerstoffsäure angesäuerte Wasser 199. Beweise für die Anwendung des Principis auf andere Körper sind nur bei trocknen, wasserleeren Substanzen zu suchen 200. Warnung für zu grosse Verallgemeinerung der Ergebnisse einzelner Versuche 201. Zweifel gegen die Allgemeinheit von der nothwendigen Uebereinstimmung zwischen galvanischer Zersetzung und Gleichheit des Verhältnisses der Atomenzahl 204, mit Beziehung auf die Zerlegung des Antimonoxydes 201, der Jodsäure 203 und der Borsäure im wasserleeren Zustande 203. Auch folgt aus dem Verhalten im wasserfreien Zustand nicht nothwendig das im Zustande wässriger Lösung und umgekehrt 202. Welche Körper bis jetzt lediglich direct zerlegt wurden 201 und wie der eigenthümliche Charakter der Verbindung, die Verbindungsart (analog den ternären und quaternären organischen Verbindungen) und schwache Verwandtschaft jenes Gesetz des Atomenverhältnisses vielleicht modificiren und gewisse Anomalien erklären könnten 204. Nachschrift, die Bestätigung der Zerlegungsversuche mit höchst absolutem Alkohol enthaltend 205, wodurch die Ansichten über dessen Grundmischung im Verhältniss zum Aether noch mehr bestätigt werden 206.

### *Mittheilungen vermischten Inhalts.*

1) Ueber ein neues Reagens für den Stickstoff und seine Oxyde, S. 207 — 212.

Die Verbindungen des Stickstoffoxydes mit dem schwefelsauren Eisenoxydul und dem schwefelsauren Kupferoxyd wasserfrei im Zustande ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure betrachtet 207, wie diese Lösungen, und namentlich die erstere als das empfindlichste Reagens auf Salpetersäure 208, und zur Unterscheidung derselben von der salpeterigen Säure dienen könne 209, und selbst durch Construction eines Nitrometers, zu quantitativen Analysen zu benutzen sind *ebend.* Ferner kann die Schwefelsäure auf die geringste Spur von salpeteriger Säure 210, von Eisen und Kupfer, wie auch das Quecksilber und dessen Oxyde auf diese Metalle und auf Salpetersäure nach diesen Principien geprüft werden 211, und in Verbindung mit dem Volta'schen Eudiometer lässt sich darauf das erste di-

recte Verfahren zur Erkennung des Stickstoffs begründen 210. Viel complicirter und minder empfindlich sind diese Verfahrungsweisen indess, wo statt des Eisens Kupfer concurrirt 211.

2) Mineralchemische und krystallographische Notizen, vom Prof. FR. v. KOBELL S. 212 — 214.

Epidot-Gabbro, mineralogisch bestimmt 212, und von Besnard chemisch zerlegt 213. Erdöl von Tegernsee enthält viel Paraffin, aber kaum Spuren von Eupion; Talkerdegehalt griechischen Urkalks, die stumpfste Pyramide im quadratischen System an einem Vesuviaankrystall beobachtet 213. Verschiedenheit der dem Chrysolith ähnlich krystallisirten Frischschlacke vom natürlichen Chrysolith in ihrem Verhalten zu Säuren; neue Combinationsform des Bitterkalks 214.

3) Fleisch durch Stickstoffoxyd vor Fäulniss zu bewahren. Nach vorläufigen Mittheilungen von GURPIN und COLIN S. 214 — 215.

4) Neuer Kohlenwasserstoff, nach DUMAS und PÉLIGOT S. 215 — 216.

Ceten durch Destillation des Aethals (des Cetenalkohols) mit geschmolzener Phosphorsäure 215. Chlorwasserstoffceten, cetenschwefelsaures Kali, margarinsaures Ceten (Wallrath); Analogie der Fett- und Aetherarten bestätigt; Andeutungen über das gegenseitige Verhältniss der Zersetzbarkeit der Siedepuncte und der Atomengewichte der 3 polymeren Kohlenwasserstoffe und ihrer Verbindungen u. a. m.

## Viertes Heft.

### *Vegetabilische Chemie.*

I. Ueber das Stärkmehl, das Cambium, den Nahrungsaft und den Milchsaft der Holzpflanze, in phytophysiologischer, chemischer und technischer Beziehung, von Dr. THEOD. HABTIG, Prof. der Forstwissenschaft, zu Berlin S. 217 — 227.

Bedeutung des Amylons für den Vegetationsprocess 217, sowohl in den Samen, als in der ältern Holzpflanze, in deren Stamm es im Herbste für die nächste Frühperiode abgesondert und aufgespeichert wird 218, in welcher Periode es dem Stamm unsrer Laubhölzer eben so bestimmt fehlt 217, als das Pflanzenblatt erst mit völliger Ausbildung assimilationsfähig wird 218. Analogie mit dem thierischen Fett 218 *Anm.* Durch Auflösung des Stärkmehls in dem Frühsafte der Bäume, zunächst kohlen-saures entsteht, der nach Maassgabe seines Aufsteigens sich immer concentrirende Bildungsaft (*liquor xylinus* Schulz), mit Unrecht roher Nahrungsaft genannt, und zum Theil durch die Markstrahlen der Rinde zugeführt, das Cambium (Du Hamel) 219. Beseitigung falscher An-



sichten über die Pflanzensäfte, insbesondere über das Cambium *ebend.*, 218 *Anm.*, Analogie desselben mit dem Milchsafte (latex Sch.) von Pflanzen mit wirklichen Lebensgefäßen 220, die den Holzpflanzen allerdings fehlen *ebend. Anm.* Verhalten des Cambiums dieser letztern und Vergleichung desselben mit dem an wirklichem Stärkemehle reichen Milchsafte der Euphorbien 221, und Nachweisung des Ueberganges von Stärkemehl in Cambium *ebend.*, und mithin des physiologischen Zusammenhanges desselben auch mit den übrigen Pflanzensäften 222. Technische Wichtigkeit des Stärkemehls im Holze, mit Rücksicht auf Zuckerbereitung aus demselben und auf dessen Benutzung als Nahrungsmittel *ebend.*, 218 *Anm.*, wie auf dessen Bedeutung als Princip der Zerstörung des Holzes, durch innere Schwammgebilde, *Nyctomyces*, *Enantheme* (nicht auch durch Insecten, Larven und Würmer?) 223. Winke zur Verhütung derselben *ebend.* Sitz des Stärkemehls in den Hölzern im Allgemeinen und Modificationen bei verschiedenen Bäumen in dieser Beziehung 224. Den immergrünen Nadelhölzern, bei denen die Verdauungswerkzeuge selbst von einem Jahre zum andern übertragen wurden, fehlt der Stoff zur Herausbildung derselben, bei den Laubhölzern das Stärkemehl, fast gänzlich *ebend.* Quantitative Verschiedenheiten der Hölzer in dieser Beziehung 224. Reichthum bei jüngern den Kartoffeln mindestens gleich 226. Verhalten verschiedener Holzstärkemehle, insbesondere von *Aesculus hippocast.* und *Tilia* 225, 227 *Anm.* Einfache Manipulation zur Darstellung, die ein vortheilhafter Gegenstand der Waldwirthschaft werden könnte 226. Nachträgliche Bemerkungen von Schweigger-Seidel 227 — 229 *Anm.*

## II. Untersuchungen über die Weine und andere gegohrene Getränke, von C. Beck zu Neuyork S. 228 — 245.

Zusammensetzung des Weines; Essig- und Kohlensäure, Aepfelsäure 229, Pflanzeneiweiß, schwefelsaures Kali, Weinsteinsäure an Kali und Kalk gebunden, weinsteinsäure Kalithonerde 230, Farbstoffe 231. Unterscheidung natürlicher und künstlicher, nach den Methoden von Vogel *ebend.* und Nees von Esenbeck 232. Einfluss des Alters darauf *ebend.* Specificisches Gewicht 232. Alkohol im Wein 233. Beweise, dass er bereits fertig darin gebildet ist *ebend.* Den entscheidendsten liefert die Abscheidung desselben ohne Destillation 234. Verfahren bei der quantitativen Bestimmung 235. Tafel der Ergebnisse 236, die mit der analogen von Brande ziemlich übereinstimmt 237. Veranlassung dieser Untersuchung und Ursprung der gebrauchten Weine *ebend.* Branntweinzusatz zum Weine 237, in welchen Ländern er gewöhnlich ist und wo nicht 238. Beispiele von Weinen, die ohne Branntweinzusätze mehrere Hunderte von Jahren aufbewahrt wurden *ebend.* Zwecklosigkeit und Nachtheile solchen Zusatzes 239, der, wo er nöthig, nach festen Principien geschehen muss 240. Grosser Alkoholreichthum kann auch ohne unmitttelbaren Zusatz desselben in gewissen Weinen vorkommen 237, 239 (241). Weine aus Palästina 240, und deren Stärke in neuer

und alter Zeit, zum Theil nach biblischen Zeugnissen 241. Art der Zubereitung und Aufbewahrung, Vermischung mit Wasser dort nicht gebräuchlich wie bei den Römern, fast fabelhafte Grösse der Trauben 242. Berausende Kraft des Weines, verglichen mit der von entsprechenden Mischungen von blossem Alkohol mit Wasser 243, in Form einer Tabelle 244. Angeblich verhältnissmässig geringere Berausung durch Wein 243, worin vielleicht die Ursache davon liegen könnte 244.

### *Mittheilungen vermischten Inhalts.*

1) Ueber den Einfluss des ätzenden Quecksilbersublimats auf die Gesundheit, wenn derselbe zur Erhaltung von Holz angewendet wird S. 246 – 255.

Bericht von der Commission (Marc, Chevallier, Henry, Parent-Duchâtelet und Berichterstatter Kéraudren) an die königl. Akad. der Medicin zu Paris auf Anfrage des Handelsministers 246. Bisher versuchte, ungeachtet ihrer Kostbarkeit zum Theil unzureichende, zum Theil sogar nachtheilige Schutzmittel 247. Verschiedenheit der Zufälle, denen das Holz ausgesetzt ist *ebend.* Kupferbeschlag schützt nicht vor Tröcknenmoder 248. Verhältnissmässig kurze Dauer der Schiffe und ungemein hohe jährliche Durchschnittskosten zur Nachweisung der grossen Wichtigkeit eines zweckmässigen Verfahrens *ebend.* Kyan's Präservationsmethode mit Quecksilbersublimat, begründet auf frühere Benutzung desselben zu ähnlichen Zwecken 248. Graduirung der Sublimatlösung 249. Sehr günstige im Arsenal zu Woolwich erhaltene Resultate *ebend.* Versuche Henry's aus welchen hervorging, dass das Quecksilbersublimat durch gewisse organische Stoffe, namentlich das Pflanzeneiweiss, grösstentheils in unlösliches, zum Theil efflorescirendes Chlorür umgewandelt war 250, 253, wodurch die Neigung zur Gährung zur Verderbniss beseitigt wird 255. Der lösliche Ueberschuss kann durch Waschen mit Wasser entfernt werden 250, 253, wozu, zu noch grösserer Sicherheit, ein eiweisshaltiges (mit Blut versetztes) angewandt werden kann 255. Auch brauchten nur die unter dem Wasser liegenden Schiffstheile damit behandelt zu werden 255. Versuche, um in den so bereiteten Stoffen die Gegenwart des Quecksilbers darzuthun 251. Für die Gesundheit ist kein Nachtheil zu befürchten 253, besonders bei den genannten Vorsichtsmaassregeln 255, was durch ein Beispiel von bereits erfolgter Ausführung dieses Vorschlages bestätigt wird 253.

2) Beobachtungen über die Silberprobe auf nassem Wege, von GAY-LUSSAC S. 255 – 260.

Der bedeutende Ueberschuss, welcher auf nassem Wege im Verhältnisse zur Capellation bei einer Silberprobe erhalten wurde, rührte von einem Gehalte von Quecksilber her 256, welches auch im vollkommen oxydirten Zustande die Quantität des Chlorsilbers unter

solchen Umständen beträchtlich vermehrt 257. Erkennen lässt sich ein solcher Quecksilbergehalt durch die ganz verhinderte oder wenigstens verminderte Färbung des Chlorsilbers an zerstreutem Lichte 258. Andere Mittel lieferten minder sichere oder ganz unbestimmte Resultate 259. Uebrigens ist das Quecksilber das einzige Metall, welches die Sicherheit der nassen Probe beeinträchtigt *ebend.*

3) Versuche um das Dasein von Blei in der Atmosphäre einer Bleiweissfabrik auszumitteln, von ARTHUR DUNN S. 260 — 261.

Fielen bejahend aus.

4) Ueber die Gefährlichkeit der Streichzündhölzer S. 261 — 263.

Lenchs hält die Furcht vor denselben für übertrieben und Verbote gegen dieselben für zu früh 261. Die in neuerer Zeit öfters vorgekommenen Verbrennungen von Fuhr- und Postwägen datiren zum Theil aus einer zu frühen Zeit und dürften eher von gewöhnlichen chemischen Feuerzeugen und von anderen Ursachen herrühren 262, 264. Versuche mit Streichzündhölzchen 262, mit Reibzündschwamm und Reibzündpapieren zeigten die vollkommene Gefahrlosigkeit, wenn sie gehörig mit Kleie verpackt worden, was beim Zündschwamm nicht einmal von Nöthen 263. Schlechte Bereitung könnte allerdings die Gefahr erhöhen 261, 263, dieser sei aber leicht zu begegnen, und sie sei ausserdem kaum so gross, als die mit den gewöhnlichen chemischen Feuerzeugen 264.

5) Ueber die Oxydation der Buchdruckerschriften S. 264 — 267.

Dr. Heeren's Analyse gut gebliebener und oxydirter Schriften gab so nahe zusammenstimmende Resultate, dass die Composition nicht daran Schuld sein kann 265. Vielmehr liege die Hauptursache in unvollkommenem Abwaschen und Trocknen 266; vielleicht zum Theil in einem gewissen Ueberhitzen des Metalls, das aber nicht durch Antimonverlust *ebend.*, sondern durch Neigung zur Krystallisation der Schriftmasse schädlich wird, indem diese, namentlich beim Blei bekanntlich, die Neigung zur Oxydation bedeutend erhöht 267.

6) Ueber die Wirkung des Kaliums auf wasserfreien Alkohol S. 267 — 270.

Guérin-Varry beobachtete unter Entwicklung reinen Wasserstoffgases die Bildung zweier Liquide A 268 und B, deren Darstellung und Eigenschaften beschrieben werden 269. A enthält  $\frac{1}{3}$  At. Kohlenwasserstoff mehr als der Alkohol 268, B, welches noch nicht analysirt wurde, wahrscheinlich noch mehr 269. Folgerungen in Betreff der Aetherbildungstheorie 270.

7) Notiz über die Erhaltung des Fleisches durch Stickstoffoxyd S. 270.

Wird von Desbassayns de Richemont als seine Entdeckung reclamirt, auch sei die Sache noch nicht ganz klar.

8) Einige Notizen über Bremergrün, von Dr. L. F. BLEY in Bernburg S. 270 — 272.

A. Versuch nach Heeren und Karmarsch 271. B. Zerlegung eines echten Bremergrüns *ebend.* und Nachbildung 272. C. Andere Vorschrift und Kostenverhältniss *ebend.*

## Fünftes Heft.

### Zur Kenntniss der Erden und Metalloxyde.

I. Ueber das Verhalten verschiedener erdiger Substanzen und Salze zu einander bei erhöhter Temperatur, nach BERTHIER S. 273 — 313.

Borsäure Erden 273 und Metalloxyde durch Schmelzung 275. Thone schmelzen sehr gut mit  $\frac{1}{4}$  Borsäure 275, desgleichen mit  $\frac{1}{3}$  Borax 280. Multiple alkalische Borate 278. — Flussspath, ein vortreffliches Flussmittel, nur mehr oder weniger beträchtliche Verflüchtigung mit Kieselerde 283. Verhalten mit Thonarten 284, mit Metalloxyden scheinbar keine Verbindungen 285; mit schwefelsauren Salzen sehr leichtflüssige 286; mit Sulphureten, ohne Einwirkung 288; beim Eisenrohschmelzen ein gutes Flussmittel 289. — Kohlensaures Kali und Natron, deren Wirkung im Allgemeinen 289. Schmelzvermögen mit Erden und Metalloxyden 290; mit kohlensauren Erd- und Metallsalzen zum Theil sehr ausgezeichnet 292, mit schwefelsauren Salzen, Fluoreten 293, mit phosphorsauren Salzen, namentlich Knochenerde und mit Kieselerde 294. — Küchensalz als Deckmittel überflüssig, als Flussmittel durch Verdampfung oft nachtheilig 295. Schmelzvermögen mit Metallen, namentlich Kupfer, welches sich bedeutend verflüchtigt; ohne Wirkung die Erden auf die meisten Sulphurete und Oxyde; eigenthümliches Verhalten zur Bleiglätte *ebend.*, mit Salzen, namentlich kohlensauren und schwefelsauren (wie die kohlensauren Alkalien), sehr flüchtige Verbindungen 296; mit Flusspath, auf phosphorsauren Kalk, Borate und Silicate ohne Wirkung, selbst Borax trennt sich 297. — Schwarzer Fluss und seine Aequivalente; dessen Zubereitung *ebend.*, Wirkung, Zusammensetzung, gleichgeltende Mischungen 298. Seife, der beste reducirende Fluss, nur ist das starke Aufblähen und seine Leichtigkeit oft nachtheilig 299. Reducionsvermögen dieser verschiedenen Flüsse verglichen 300. Eigenthümliche Wirkung derselben durch Natrium- und Kaliumlegirungen, am leichtesten mit Antimon 301. — Zusammengesetzte nichtmetallische Flüsse, namentlich: Schlüter's, Cramer's 302, Snack's, Pelair's, Kirwan's, Guyton's 303, und Chaptal's, meist absolut, werden angegeben und beurtheilt 304. — Glätte und Bleiweiss, die Wirkung und das Verhalten mit Alkalien, Erden 304, Salzen, namentlich Silicaten 305 und Sulphaten, mit Flusspath und

phosphorsaurem Kalk 306; mit Metalloxyden, meist sehr flüssige Verbindungen 307. Blei-Arsenio-Silicate 310. — Bleiglas, Bleisilicat 310, borsaures, schwefelsaures und metallisches Blei als Flussmittel 311, dergleichen Kupferoxyd, Eisenoxyde. — Zusammengesetzte metallische Flüsse von Borrichius, Hellot und Anton Armand werden angegeben und beurtheilt 313.

II. Chemische Untersuchung einer Porcellanerde von dem Gute Gutenberg, unweit Halle an der Saale, von Dr. L. F. BLEY in Bernburg S. 313 — 315.  
Beschreibung 313. Quantitative Analyse 314.

### Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Vermischte Notizen, vom Hofrath J. N. P. FUCHS zu München S. 315 — 324.

1) Bieruntersuchung. — Neue Methode mit Kochsalz, wodurch zunächst der Extractgehalt genauer als bisher zu bestimmen 316, ferner die Kohlensäure und der Weingeist 317. Vorläufige Andeutung der Manipulationen und Cautelen *ebend.* Neue Bestimmung der Auflöslichkeit des Kochsalzes 317. Winke über anderweitige Benutzung dieses Verfahrens 318.

2) Zinnesquioxid und Goldpurpur. — Einfache Methode beide Körper schnell, sicher und immer gleichmässig darzustellen 318. Quecksilber entzieht dem letzteren kein Gold. Ob durch Amorphismus zu erklären? 319.

3) Triphyllin. — Verwitterter (Triplit) enthält keine Spur von Lithion mehr 319. Leichte Methode dieses letztere aus dem unverwitterten darzustellen 320.

4) Gewinnung des Lithions aus dem Lepidolith. — a) Mittelst Kalk 320. b) Mittelst Eisenvitriol 321.

5) Mutterlauge der Saline bei Kissingen enthält Brom und Jod 321, analysirt von Fikentscher d. j. 322.

6) Analyse der schwarzen Kreide (Zeichenschiefer) von Ludwigsstadt im Bayreuthischen. — Wahrscheinlich etwas Vanadiumhaltig 322. Scheinbare Reactionen von Titan durch Chlorsilber bewirkt 323. Ueber deren Kaligehalt und den der Thone überhaupt *ebend.*

7) Graphit ist wahrscheinlich nicht wirklich krystallisirt, sondern der amorphe Kohlenstoff 323. Ueber den Amorphismus der Alkalimetalle (Metalloide) *ebend.*

8) Ueber eine aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehende Säure (nach PELOUZE) S. 324 — 329.

Verschiedenes Verhalten des Stickstoffoxydes zum schwefelsauren Ammoniak in sehr niedriger Temperatur, wo stickstoffschwefelsaures, und über dem Gefrierpunkte, wo schwefelsaures Ammo-

niak sich bildet 324, Eigenschaften des neuen Ammoniaksalzes 325, des Kali- und Natronsalzes 326, und der Bildung, wie auch der neuen Säure 325, die jedoch nicht isolirbar ist 328. Lösliches Barytsalz 325. Ueber die chemische Constitution dieser Verbindungen und deren ungemein leichte Zersetzbarkeit durch blosse Contactwirkung, die von Alkalien indess aufgehoben wird 327. Für die Theorie der Schwefelsäurebildung wichtige Beobachtung der Bildung von dieser Säure aus Stickstoffoxyd und schwefeliger Säure ohne Luftzutritt 328. Longchamp's Vergleichung dieser Thatsachen mit seiner Ansicht über die Constitution der Schwefelsäure 329.

3) Taxidermie S. 329 — 332.

Vorläufiger günstiger Bericht Breschet's über eine von Gannal vorgeschlagene Methode 329 mit einer Mischung aus Salpeter, Kochsalz und Alaun 330. Unzulänglichkeit, Schwierigkeiten und Nachtheile der bisher üblichen Methoden 329. Prüfung der vorgeschlagenen und Fragen, die noch zu beantworten bleiben 331.

4) Ueber das Opium S. 332 — 334.

Bericht von Thénard, Dumas und Robiquet über eine Abhandlung von Pelletier, welche vorzüglich vom Paramorphin 332, und vom Pseudomorphin handelt 333, deren Elementarzusammensetzung mit der des Morphins verglichen wird 334.

5) Ueber Ersparung vom Indigo beim Färben S. 334 — 336.

Verfahren von Karkutsch durch Abspülen der Waaren mittelst einer Waschtrommel 334. Bericht der königl. preuss. techn. Deputation für Gewerbe 335.

## Sechstes und siebentes Heft.

### *Organische Chemie und Physiologie.*

I. Bemerkungen über die Ernährung und das Wachstum der Pflanzen, von LUDWIG SCHNAUBERT S. 337 — 346.

Analogien von Nerventhätigkeiten 337 und vicarirender Organe im Pflanzenreich, mit besonderer Rücksicht auf Ernährung 338. Gasarten wirken von der Oberfläche aus *ebend.* Wurzeln nehmen nur wässrige Nahrungsstoffe auf 339. Einfluss der Luft auf das Wachstum der Pflanzen *ebend.* Beweise, dass die Kohlensäure ein wichtiges Nahrungsmittel für die Pflanzen sei 340. Ursprung des Wasserstoffs in den Pflanzen 341. Wasserzersetzung durch Pflanzen *ebend.* Zusammensetzung der Dammerde und Einfluss des Humusextractes, des Humusabsatzes und der Humuskohle auf die Ernährung der Pflanzen 342. Einfluss der Sauerstoffabsorption verschiedener Erdarten und Nutzen der Auflockerung und Wendung des Erdreichs 343. Wirkung des organischen Düngers 344, der indess kein wesentliches Erforderniss des Pflanzenwachstums ist 345. Ueber Stickstoffab-

orption beim Keimen der Samen und dessen Exhalation durch die Pflanzen *ebend.* Ursache der Stickstoffabsorption durch den Dünger und Einfluss der Ammoniaksalze auf die Vegetation 346.

II. Destillation einiger Pflanzensubstanzen mit Kalk, von EDMOND FRÉMY S. 347 — 357.

Destillation des Zuckers, Gummi und der Stärke 347, die wesentlich dieselben Producte, Aceton 349, Metaceton 350, und eine noch näher zu untersuchende Substanz liefern 349. Verfahren 349. Kleine Verschiedenheiten im Verhalten jener drei Körper und dessen Analogie mit der Essigsäure, die in Metaceton umzuwandeln ohne Erfolg versucht wurde 351. Destillation des gewöhnlichen Harzes *ebend.*, nach vorgängiger Befreiung von Terpentinölgehalt 352. Destillation ohne *ebend.* und mit Kalk 353. Resinöin 352. Resinon und Resineon und deren Zusammensetzung 354. Scheidung der beiden letzteren 355. Verhalten des Camphers bei der Destillation mit Kalk *ebend.*, und Bildung von Camphron und von Naphtalin dabei 356. Alle diese neuen Körper bestätigen das von Pelouze aufgestellte Gesetz der Entstehung der Brenzsäuren und erweitern dasselbe 347.

III. Ueber die Zusammensetzung des Palmenwachses, von BOUSSINGAULT S. 357 — 361.

Vorkommen der Wachspalme und Hoffnung, dieselbe in der gemässigten Zone zu acclimatisiren 357, was auch vom Kuhbaume gilt 361. Gewinnung des Palmenwachses und frühere chemische Untersuchungen 358. Besteht aus Wachs und aus einem krystallinischen Harze, die sich durch Alkohol trennen lassen 359, deren Elementaranalysen mit dem Bienenwachs und dem krystallisirten Elemiharz übereinstimmen 360. Spuren intensiven Bitterstoffs im Palmenwachs 359. Ueber den Wachsegehalt des Kuhbaums 361.

---

## Färberei und Zeugdruck.

I. Ueber die Bestandtheile des Krapps und der Krappfärberei (nach RUNGK) S. 362 — 398.

Quelle 362. Krappsorten, welche untersucht wurden *ebend.* Gebeizte Kattune mit Thon-, Eisen-, Zinn-, Blei-, 363 und Kupferbeize 364. Probefärben und Verfahren dabei *ebend.* Zerlegung färbender Stoffe durch Zeuge 365. Prüfung des Sättigungsvermögens der Pigmente 364, 365, der angemessensten Verhältnisse zwischen Pigment und Zeug 365. Von den Bestandtheilen des Krapps, 7 an der Zahl, von denen 6 färbende Stoffe und 3 wirkliche Pigmente sind 366. Vom Krapppurpur, dessen Darstellung 367. Reinigung 369, Verhalten 366, 370, namentlich beim Färben 371. Nachtheilige Wirkung von Kleie- *ebend.* u. 373, und von Kreidezusatz 372. Verhalten bei der Türkischrothfärbung und mit verschiedenen Beizen 372, gegen Seife, Soda. Vom Krapproth, dessen Darstellung 374

und Verhalten 366, 374, namentlich beim Färben 376. Grosse Vortheile der Behandlung mit Kiese und Kreide 376, 378. Verhalten zu den Beizen 377. Krapporange, dessen Darstellung 379 und Verhalten 366, 379. Alizarin, eine Mischung dieser 3 Pigmente 380. Verhalten beim Färben und Nachtheil der Kleien und der Kreide dabei *ebend.* 382. Ueber die Wirkung dieser Körper bei der Krappfärberei überhaupt 381. Auch Seife wirkt nachtheilig *ebend.* Soda und Licht dergleichen 382. Verhalten zu den Beizen 381. Zinnbeizkattun das sicherste Prüfungsmittel auf seine Reinheit 379, 381. Wird kaum je in Anwendung kommen 382. Vom Krappgelb, dessen Darstellung *ebend.* Der holländische Krapp besonders reich daran 382. Verhalten 367, 383. Krappbraun, Krappsäure, Rubiaceensäure 367. Zur Kritik der Krappanalysen von Buchholz, Kuhlmann, Robiquet 383, Gaultier de Claubry und Persoz 384. Kuhlmann's Xanthin *ebend.* Von den Mitteln, das gewöhnliche Krapprotth schöner und echter zu färben, und zwar: 1) Auswaschen des Krapps, was verworfen wird; 2) Kreide- und 3) Kleienzusatz beim Färben 385. Ueber die Scheidung der Krappbestandtheile im Grossen, die viel Vortheile für die Färberei verspricht, vor der Hand aber noch nicht praktisch ausführbar ist 386. Krappprobe, oder Anwendung des gebeizten Kattuns zur Ermittlung des Färbevermögens verschiedener Krappsorten 397. Vorsichtsmaassregeln, die Darstellung des gebeizten Kattuns betreffend *ebend.*, die Beschaffenheit des Krapps betreffend 388. Oelbeizkattun giebt mit der Hälfte des Krapps sattere Farben, als der Thonbeizkattun 372, 377.

Anhang über die Munjeet, welche der Verf. für ungleich farbenreicher erklärt, als die übrigen Krappsorten 390 (vgl. S. 367, 389). Ihr Farbstoff indess weit leichter zerstörbar durch Chlor und durch Licht 392. Winke für den Färber, die Behandlung dieser Wurzel beim Färben betreffend.

Gutachten des Herrn Dannenberg S. 392 — 396.

Gutachten des Herrn Böhm S. 396 — 398.

Gutachten des Herrn Nobiling S. 398.

Die Ergebnisse durch Proben belegter Versuche der Begutachtenden fielen sämmtlich ungünstig für die Munjeet aus.

II. Ueber den Kattundruck, von THOMAS THOMPSON, Prof. der Chemie zu Glasgow S. 398 — 422.

Vaterland dieser Kunst Egypten nach Plinius 399. Verpflanzung aus Indien nach Europa 400. In der Gegend von Glasgow übliche Methoden (nach Walter Crum's Mittheilungen), Operationen, die dem Drucken vorangehen, als Sengen *ebend.*; Bleichen und Kalandern 401. Druck mit Formen *ebend.*, mit Cylindern 402, mit Kupferplatten *ebend.* Beizen (mordants) und zwar 1) Thonerde- oder Alaunbeize 403. Quantitative Bestimmung der Thonerde, welche die Zeuge dabei aufnehmen 404. 2) Zinnoxidbeize, chemische Färberei (d. i. eine solche, die leicht ausgeht) *ebend.* (vgl. S. 426). 3)



Eisenoxydbeize 405. Aetzbeizen (rongeurs): 1) Citronensäure 406. 2) Weinstensäure, 3) Eisen- und 4) Zinnchlorür 407. Reservagen (reserves) 408: 1) für Blau 409, 2) milde Reservege, 3) für Roth, 4) neutrale Reservege, 5) für Chromgelb 410. Processen beim Färben von 1) Krapproth 411, 2) Krapppurpur, 3) Cochenille-Rosa, 4) Campeche-Schwarz, 5) Berlinerblau 412, 6) Eisengelb, 7) Bronze von Mangan, 8) Fayenceblau (bleu de Chine), 9) zweite Methode 413, 10) dritte Methode, 11) Catechubraun, 12) Chromorange 414, 13) Aetzbeizen für Weiss auf Krapproth 415, 14) Krapp und Campecheholz, 15) Malvenfarbe mit Cochenille 416, 16) Weiss auf schwarzem Grunde, 17) Chromvioletter Grund mit schwarzen und weissen Mustern, 18) Türkischroth und Weiss auf Bandanas 417, Geschichtliches 418. Die gewöhnliche Methode, das Türkischroth auf Zeuge zu befestigen durch 16 Operationen *ebend.* Nachtheilige Wirkung der Chloralkbleiche und Weissätzen durch Chlorwasser 423. Ferner 19) Roth auf Roth oder Weiss, 20) Aetzbeizen auf Broncefärbungen für Weiss 424, 21) Weiss auf Blau 425. Chemische Farben (vgl. S. 404). 1) Chemischschwarz 426, 2) Chemischrosa, 3) Blau durch Dampf 427, 4) Dampfgrün, 5) Orleansorange, 6) Chromgelb auf Türkischroth 428, 7) Blau und Schwarz auf Türkischroth 429, 8) Chromgelb auf Indigoblau, 9) Gelb und Orange auf Blau, 10) Chromgelb auf Broncefärbungen 430, 11) rothe und chocolatfarbene Reservagen auf Blassblau 431, 12) Druck mit Deckfarben 432.

## A c h t e s H e f t .

### *Vegetabilische und Agricultur-Chemie.*

I. Agronomische Versuche mit künstlichen Düngmitteln, angestellt im Jahre 1835, durch W. A. LAMPARDIUS S. 433 — 450.

I. Fortgesetzte Versuche und Erfahrungen über die Wirkung humussaurer Basen als Düngungsmittel 433. — II. Neuere Erfahrungen über die düngende Kraft des mit basischen Substanzen gemengten Torfes, gesammelt im Jahre 1835 *ebend.* Quantitative Analyse des Düngmittels 436. 1) Bereitung des Torfdüngmittels am 3. Sept. 1834 *ebend.* — 2) Versuche mit dem Torfdünger in Blumentöpfen a) mit Sommerroggen 438, die sehr günstig ausfielen 440. b) mit verschiedenen Topfgewächsen, dergleichen 441. — 3) Fortgesetzte Torfdüngung im Garten 442. — 4) Auf dem Acker 443. Kostenberechnung 444. — III. Anderweitige Versuche mit mineralischen Düngmitteln: 1) fortgesetzte Anwendung des Ziegelmehls 445. — 2) Versuch über die Wirkung des salzsauren Kalks 447, schlug fehl 448. — 3) Fortschritte des Hanfaubaus durch Andüngung des Ackers mit Pferdemit, Knochenmehl und Kochsalz 449, fiel gut aus 450.

**II. Ueber die Kieselerde als Bestandtheile einiger Pflanzen, von Dr. G. A. STAUVE S. 450 — 463:**

Kalkerde den Thierkörpern eigenthümlich, Kieselerde dem Pflanzenreiche 451. An Kieselerde reiche Pflanzen haben sehr feuchte Standorte *ebend.* Die Kieselerde ist in unsern Pflanzen fast auf dieselbe Weise vorwaltend, wie das Jod in den Seegewächsen 452. Warum eine mechanische Absorption der Kieselerde durch die Pflanzen nicht denkbar sei *ebend.* In den Pflanzen, in welchen die Kieselerde vorwaltet, bildet diese gewissermaassen das Skelett; dergleichen sind die Infusionsthierchen reich an Kieselerde, die Schwämme hingegen schliessen sich durch ihren Stickstoffgehalt den Thierkörpern an 453. Verfahren bei des Verf. Versuchen *ebend.* Skelett des Equisetum hiemale 454. Quantitative Zerlegung desselben 456. Skelett vom Equisetum limosum *ebend.* Analyse 457. Skelett des Equisetum arvense und dessen Analyse 458. Spanisches Rohr *ebend.* Ueberzug und Skelett desselben analysirt 459. Skelett der Sphongia lacustris 460, analysirt 462. Vergleichung sämmtlicher Resultate *ebend.*, woraus hervorgeht, dass die Kieselerde 95 — 99 p. C. beträgt, mithin als reine zu betrachten ist 463.

**Mittheilungen vermischten Inhalts.**

1) Notiz über eine technische Methode der Untersuchung von Rohsalpeter, von Dr. MORITZ MEYER S. 464 — 466.

Mit Maassgläsern.

2) Ueber die Beschleunigung des Austrocknens des Nutzholzes durch Wasserdampf, vom Hauptmann Dr. M. MEYER S. 466 — 470.

Vorthelle und angebliche Nachtheile dieses Verfahrens 467. Eigene Versuche und Vorsichtsmaassregeln beim Trocknen 468. Vergleichende Versuche, das Verhalten in feuchter Luft *ebend.*, und die Haltbarkeit gegen den Querbruch betreffend 469, welche sehr günstig ausfielen 470.

3) Vermischte Notizen, von O. LINNÉ ERDMANN S. 407—475.

a) Analyse von zwei Raseneisensteinen 470. Methode zur Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes *ebend.*

b) Pseudo-Apatit 471. Qualitative Prüfung von Plattner und vom Verf. 472. Quantitative Bestimmung des Kalkes 473. Erscheint als ein gewöhnlicher erdiger Apatit *ebend.*

c) Schwefelsäure im Weissbiere 473. Untersuchung des eingäscherten Bierextractes 474. Ohne Zweifel war das Bier mit Alaun geklärt worden 475.

4) Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung, von HEINRICH ROSE S. 475 — 489.

Willkürliche Hervorbringung dieser merkwürdigen Erscheinung bei Krystallisation der arsenigen Säure aus ihrer Lösung in Salz-

säure 475. Beweise, das nur die Krystallisation, nicht Reibungs-Elektricität Ursache dieser Erscheinung ist 476. Verhalten anderer Säuren, von denen nur Schwefelsäure und Königswasser mit überschüssiger Salzsäure diese Erscheinung wahrnehmen liessen *ebend.* Vermuthliche Ursache derselben 476. Nur mit glasartigem Arsenik ist sie hervorzubringen; die gebildeten Krystalle gehören zu der porcellanartigen Modification 477. Wahrscheinlich giebt es drei verschiedene isomerische Modificationen der arsenigen Säure 478. Anomalien *ebend.*

5) Wirkung der Säuren auf Zucker S. 479.

Nach Milagouti verwandeln sie sämmtlich denselben bei Ausschuss der Luft in Humussäure und bei deren Zutritt bildet sich ausserdem noch Ameisensäure.

6) Analyse des Wassers aus dem Brunnen Zem-Zem S. 479 — 480.

Kines bei den Mahomedanern im Rufe der Heiligkeit stehenden Brunnens unweit Mecca, scheint eine unerhörte Menge Eisen und Salpeter zu enthalten (Faraday).

---

# Organische Chemie, besonders in technischer Beziehung.

---

## I.

*Technisch chemische Bearbeitung eines gereinigten Fischthrans, und des bei der Reinigung desselben sich ergebenden Abfalles.*

Vom

B. C. R. Prof. W. A. LAMPADIUS.

**H**err Kaufmann Warnatz in Dresden bereitet aus Thran (angeblich *Robbenthran*) ein, wie ich gefunden habe, ausgezeichnetes Sparbrennöl, und erhält bei diesem Prozesse einen schmalzartigen Abfall. Ich erhielt beide Substanzen mit dem Auftrage: das Oel in Hinsicht auf dessen Leucht- und Brennkraft zu untersuchen, und den Abfall auf Darstellung von Wallrath zu bearbeiten. Dem ersten Theile dieser Aufgabe konnte ich völlig Genüge leisten; aber wirklichen durchsichtigen krystallinischen Wallrath konnte ich nicht, wohl aber eine dem Stearin ähnliche Substanz aus dem Abfall erhalten.

Herr Warnatz hat mir die Erlaubniss ertheilt, die Untersuchung dieser Substanzen öffentlich mitzutheilen, und da diese Arbeit hoffentlich ein mehrfaches Interesse für praktische Chemiker und für Techniker, die sich mit Bearbeitung der Thier- und Pflanzenfette beschäftigen, darbietet, so wähle ich dieses, der chemischen Praxis vorzüglich gewidmete, Journal zur Mittheilung meiner Erfahrungen. Bei dieser Mittheilung muss ich jedoch bemerken, dass mir die Reinigungsmethode des Thranes — da dieselbe in der Dresdner Fabrik geheim gehalten wird — unbekannt ist. Verschiedene Arten derselben können die Leser nachsehen in *Schubart's Elementen der tech-*  
Journ. f. prakt. Chemie. V. 1.

## 2 Lampadius, über gereinigten Fischthran.

*nischen Chemie*, B. 2. S. 383 u. s. f. So viel habe ich aber durch meine Untersuchungen gefunden, dass von den bisher angegebenen Reinigungsmitteln, als Kohle, Kalk, Kochsalz, Gerbstoff, Schwefelsäure, Gips oder Aetzkali sich nichts in dem bearbeiteten Thranabfall vorfand. Es muss sich derselbe daher wohl aus dem schon gereinigten Thrane als eine stearinreichere Masse durch Ruhe abgesondert haben.

### I. Untersuchung des gereinigten Thranöles.

Es erscheint dieses Sparöl von licht weingelber Farbe, völlig durchsichtig und von mittelmässig starkem Thrangeruch. Das spec. Gew. desselben = 0,925 und es hat dasselbe eine gewöhnliche, etwas dickliche Oelconsistenz. Vermöge einiger angestellten Versuche konnte ich dieses Oel fast gänzlich farb- und geruchlos erhalten. Am besten gelang mir dieses durch Anwendung von *Torfkohle*. Als ich 100 Quent. Thranöls mit 5 Quent. grob zerstoßener Torfkohle und 50 Quent. siedenden Wassers gut zusammenschüttelte und das Gemenge 48 Stunden lang in der Nähe eines Stubenofens stehen liess, darauf bis zu 70° R. erwärmt auf ein Filtrum von Druckpapier brachte, hatte sich andern Tages ein fast farb- und geruchloses Oel über dem mit durchgelaufenen etwas trüben Wasser gesammelt. Wenn diese ohne Oelverlust nicht zu unternehmende Reinigung auch darum unnöthig erscheint, weil das Oel *bei seinem Verbrennen* keinen Thrangeruch von sich giebt, so kann diese Beobachtung doch Veranlassung geben, den Grad der Reinheit des Thranöls noch weiter — wohl gar bis zum Speiseöl — zu bringen, und ich halte sie in dieser Hinsicht der Mittheilung werth.

Die Verbrennungsversuche mit dem aus der Fabrik erhaltenen Thranparöle gaben folgende Resultate.

In zwei gewöhnlichen mit Dochten versehenen kleinen Lampen verbrannten rauch- und geruchlos in einer Stunde:

a) gereinigtes Rüböl aus einer Fabrik in Berthelsdorf unweit Freiberg 48,9 Gran.

b) Thranöl aus Dresden 41,5 Gran.

Dabei ist zu bemerken, dass ich, um das Thranöl im rauchfreien Brennen zu erhalten, einen sehr weichen aufgelockerten Docht nehmen musste. Es scheint dieses von der etwas dickern Consistenz des Thranöles abzuhängen. Eben diese Lampen ver-

dunsteten aus einer darüber stehenden Platinschale unter möglichst gleicher Vorrichtung a) 165 Gran, b) 195 Gran Wasser durchschnittlich in einer Stunde. \*)

Die Hauptprüfung der Brenn- und Leuchtkraft des Thranparöls wurde in Vergleichung mit Rübparöl in zwei Argandnischen Lampen von gleicher Grösse, von welchen die Thranlampe einen etwas dickern, weichern Cylinderdocht erhielt, unternommen. Da ich meine Methode, die Stärke brennender Lichter zu messen, als durch meine Schriften (z. B. Accum, über das Gaslicht, übersetzt von Lampadius. Weimar 1816. S. 36.) bekannt voraussetzen darf, so führe ich hier nur die Resultate der in zwei Nächten angestellten Prüfung an.

a) Die mit Rübparöl unterhaltene Lampe bedurfte während einer Brennzeit von 4 Uhr Nachmittags bis 2 Uhr früh = 10 Stunden, 38½ Loth.

b) Die Thranparöllampe consumirte in eben dieser Zeit nur 32,7 Loth, mithin nahe 1/3 weniger.

Beide Lampen wurden stets in möglichst gleicher Grösse erhalten und die Lampe a) zeigte im Durchschnitt von 10 Beobachtungen mit dem Photometer 47°; die Lampe b) 48° Lichtstärke. Diese Prüfung zeigte mithin, dass das Thranöl bei etwas stärkerem Leuchten dennoch sparsamer als Rüböl verbrennt. Uebrigens war die Flamme völlig geruchlos und am Dochte setzte sich wenig Kohle ab.

## II. Bearbeitung des Thranabfalles.

Es erscheint derselbe als ein weiches, noch etwas dickflüssiges Schmalz, welches ich der Kürze wegen *Thranschmalz* nennen will. Es ist von bräunlich gelblicher Farbe, spec. G. = 0,930. Es schmelzt leicht, verbrennt im Docht mit *russiger* Flamme, und giebt mit Aetzalkalien *braune* Laugen. Der Geruch ist mittelmässig thranartig. Es ist in absolutem Alkohol nur zum Theil, mehr in Aether und völlig in Schwefelalkohol, und, bis auf einige bräunliche Flocken, in Terpentinöl auflöslich. Bei dem Schmelzen setzt sich aus ihm eine *braune fadenartige* Substanz ab.

\*) Es scheint demnach das Thranöl reicher an Doppelkohlenwasserstoff als das Rüböl zu sein.

#### 4 Lampadius, über gereinigten Fischthran.

##### 1. Absonderung eines noch bedeutenden Antheiles von Oel aus dem Thranschmalz.

Da schon das äussere Verhalten des Thranschmalzes verrieth, dass dasselbe aus einer ölartigen Substanz (Elaïn) und einer talgartigen (Stearin) zusammengesetzt sein müsse, und diese Vermischung auch dadurch bestätigt wurde, dass etwas von dem Schmalze auf Druckpapier gelegt, Oel an das Papier absetzte und etwas dicker wurde, so gingen meine ersten Versuche dahin, eine wenigstens wallrathähnliche Substanz auf dem mechanischen Wege aus dem Thranschmalze abzusondern. Später führte die fortgesetzte Bearbeitung zu weiteren Versuchen über die Reinigung und Bleichung des Stearins, so wie über die Umänderung des gesammten Thranschmalzes in Stearin, vielleicht in Wallrath (Fettwachs) überhaupt.

Um die mechanische Absonderung zu versuchen, wurde 1 Pfd. 26 Loth des Thranschmalzes auf ein Filtrum von Löschpapier gebracht und zum Abtröpfeln hingestellt. Schon nach Verlauf einer Stunde fingen einzelne Tropfen eines klaren Oeles durchdringend zu fallen an. Diese Abtröpfelung dauerte acht Tage lang, immer schwächer werdend, fort.

Es waren abgetröpfelt:

Klares Thranöl	16½ Loth.
In das Filtrum gedrunge	2 -
Das zurückbleibende, etwas fester gewordene Schmalz wog	39½ -

---

S. 1 Pfd. 26 Loth.

Aus diesem Versuche ergibt sich schon, dass man durch blosses Filtration im Grossen noch einen bedeutenden Antheil des feinen Thranöles aus dem Abfall ziehen kann, nämlich aus 58 Loth 18 Lth., das ist 32 p. C. reichlich.

Man darf nur das Thranschmalz in grau leinenen oder flannelenen grossen *Spitzbeuteln aufhängen*, und eine Woche lang, oder so lange man noch einzelne Tropfen fallen sieht, hängen lassen, und schon dieses einfache Verfahren muss für die Fabrik als vortheilhaft erachtet werden. Die Spitzbeutel sind auszukochen und geben dann das Oel auf der Oberfläche des siedenden Wassers her.

**2. Pressversuche.**

Die oben erhaltenen  $39\frac{1}{2}$  Loth etwas fester gewordenes Schmalz wurden zwischen mehrfach zusammen geschlagenem Löschpapier, in einer zinnernen Schraubepresse zuerst gelinde, und allmählig stärker, während zweier Tage gepresst. Nach der Herausnahme aus der Presse war das Thranschmalz merklich steifer, und fast talgartig, auch merklich lichter von Farbe geworden. Das Papier war zum Theil stark mit Thranöl durchzogen und das Thrantalg wog noch 33 Loth, hatte mithin durch das Pressen  $6\frac{1}{2}$  Loth Oel an das Papier abgesetzt.

Ich unternahm nun dieselbe Pressung ein zweites Mal. Der Rückstand war immer nur als noch etwas weicher Talg zu betrachten, und wog noch 29 Loth, hatte also 4 Loth Oel an das Presspapier abgesetzt. Beide Presspapiere wurden mit Wasser stark ausgekocht, und gaben 9 Loth eines Thranöles, welches noch ein wenig lichter als das abgetropfelte war. Es ergaben sich bei diesem Auskochen  $1\frac{1}{2}$  Loth, das ist 14,6 p. C. Verlust.

**3. Einige Versuche mit dem abgepressten Thrantalg.**

Um vorläufig zu erfahren, ob das gewonnene Fett sich in seinen Eigenschaften verbessert habe, verbrannte ich a) etwas desselben in einer Talglampe; allein es rauchte fast stärker, wie ungepresst, b) etwas desselben wurde in Aetzkalilauge durch Sieden zu Seife aufgelöst, aber auch hier bildete sich noch eine braune Schmierseife. c) Alkohol zog in mässiger Wärme noch etwas Oel aus, und bei einer Schmelzprobe setzten sich d) noch braune, fadenartige Massen ab. Diese letztere Erscheinung nun veranlasste mich zu weitem Versuchen, die braune fadenartige Substanz auf irgend eine Weise abzusondern.

**4. Reinigungsversuch des rohen Thranschmalzes mit Schwefelsäure.**

Es wurden 20 Loth des Thranabfalles, welcher zuvor durch Abtröpfung ölarmer gemacht war, mit 2 Loth Schwefelsäure und 40 Loth Wasser in einem hölzernen Fässchen durch eingeleiteten Wasserdampf eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten. Sobald das Fett geschmolzen war, sonderten sich schon braune Flocken ab, und diese zogen sich bei fortgesetztem Sieden immer mehr zusammen. Das Fett bewegte sich weissgelb-



## 6 Lampadius, über gereinigten Fischthran.

lich milchigt auf der Oberfläche des Wassers. Als sich der Inhalt des Fässchens nicht mehr zu verändern schien, seihete ich das Ganze noch siedendheiss durch ein feines Haarsieb, und erhielt die braune fadenartige Masse völlig abgesondert im Siebe zurück. Sie wurde mit einem erwärmten eisernen Spatel möglichst rein ausgedrückt, und wog  $\frac{1}{2}$  Loth; betrug mithin  $2\frac{1}{2}$  p. C. des angewendeten rohen Thranschmalzes. Nachdem das mit dem Wasser durchgeseihete Fett erkaltet und abgesondert war, zeigte es sich weit lichter von Farbe, nämlich blassgelblichweiss und wog noch  $18\frac{3}{4}$  Loth. Es waren also  $\frac{3}{4}$  Loth der Masse bei der Behandlung, wahrscheinlich mechanisch durch Anhängen, verloren. Wenn ich bei der Anstellung des beschriebenen Versuchs den doppelten Zweck hatte, das Fett zu reinigen, und zugleich zu erfahren, ob das schwefelsaure Wasser das Fett mehr erhärten und wallrathähnlicher machen würde, so gab der Erfolg nur in Hinsicht auf den erstgenannten Zweck ein günstiges Resultat; denn das Fett hatte noch dieselbe Consistenz wie nach der erstern Abtröpfelung. Der Geruch nach Thran war vermindert. Derselbe Versuch wurde nun noch einige Male mit kleinen Abänderungen in Hinsicht auf die Stärke des schwefelsauren Wassers und die Zeit des Siedens unternommen, ohne dass jedoch ein merklich abweichendes Resultat erhalten worden wäre.

### 5. Reinigungsversuche mit Salpetersäure.

Sie wurden wie jene mit der Schwefelsäure, jedoch mehr im Kleinen in Porcellainschalen über der Spirituslampe angestellt.

Da man nach der Angabe von Bighini in Erdmann's Journ. B. 15. H. 2. S. 236., das gelbe Wachs durch wässrige Salpetersäure bleichen kann, und die Erfahrung uns belehrt hat, das stärkere Salpetersäure auf mehrere organische Substanzen oxydirend einwirkt, z. B. das Muskelfleisch in eine Wallrathart umändert, so versuchte ich ein gelindes Sieden des Thranschmalzes mit Salpetersäure von 1, 20 spec. Gewicht und mit derselben, nachdem sie mit 20 Theilen Wasser verdünnt worden war. Durch Einwirkung der erstern wurde das Thranschmalz in eine zähe, sich wie Vogelleim in Fäden ziehende, quittengelbe Masse, welche keine braunen Flocken absetzte, um-

geändert, und mit der wässrigen Säure behandelt, ergaben sich ganz dieselben Erscheinungen, wie bei Vers. 4. mit wässriger Schwefelsäure. Die stärkere Salpetersäure schien mithin die braune Substanz des Thranschmalzes umgeändert zu haben, wobei sich die erzeugte rein gelbe Substanz mit dem übrigen Thranschmalze im Schmelzen vermischte.

*6. Pressversuche mit den durch die Versuche 4. u. 5. gereinigten Thranschmalzen.*

Die Pressung der Fette wurde, wie oben angegeben, zwischen Löschpapier vorgenommen, und erst nach mühsamen 6 bis 8 mal wiederholten Auspressungen blieben 31 p. C. eines Fettes zurück, welches sich keineswegs wie Wallrath, sondern wie ein noch etwas wenig weiches Talg, welches in der Temperatur von 2 bis 5 R. + fest und brüchig wurde und halb entfärbt war, verhielt. Wenn nun auch die vorstehenden Versuche manchen Aufschluss über die Natur des in Rede stehenden Thranschmalzes gaben, so ging doch aus denselben, ausser der unter 1. angezeigten Abtröpfelung einer bedeutenden Menge feinen Thranöles, noch keine einfache, in technischer Hinsicht leicht ausführbare Benutzung des Thranabfalles, viel weniger aber noch eine Darstellungsmethode eines Wallrathes hervor. In ersterer Hinsicht gaben die nachfolgenden Versuche ein gewünschteres Resultat.

*7. Reinigungsversuche durch Schmelzung und Verhalten des auf diese Weise gereinigten, zuvor abgetropften Thranschmalzes.*

Es wurden 20 Loth desselben in einer blanken Kupferschale eine Viertelstunde lang im gelinden Schmelzen, bei einer Temperatur von 50 — 60° R. erhalten, wobei sich nach und nach die mehrmals genannte braune, fadenartige Substanz absonderte, und das Schmalz selbst lichter wurde. Als sich das Schmelzende nicht mehr veränderte, wurde es durch erwärmte Leinwand abgeseiht, wobei die braune Masse zurückblieb und das erstarrte Schmalz viel farbloser, doch etwas mehr als das mit saurem Wasser gekochte noch gefärbt, erschien. Wenn ich bei einem andern kleinen Versuch das schmelzende Fett über 80° erhitze, so bräunte sich dasselbe etwas durch den Farbestoff der Fasersubstanz. Bei einer blossen Kochung mit Wasser geben sich die Flocken weniger leicht zusammen.

## 8 Lampadius, über gereinigten Fischthran.

Aus 20 Loth des ungereinigten Thranschmalzes wurden 18 $\frac{1}{2}$  Loth gereinigter, etwas festerer wieder erhalten.

Durch wiederholte Pressungen verminderte sich die Quantität des talgartig gewordenen, ziemlich farbenlosen Fettes bis auf 7 Loth, wobei durch Auskochen der Presspapiere 9 Loth flüssiges, sehr klares Thranöl erhalten wurden.

Dass durch Schmelzung und Durchsiehen gereinigte, noch ungepresste Thranschmalz zeigte folgendes Verhalten:

- a) Es verbrannte in einer Talglampe, mit schöner, gelbweisser Flamme, und wenn der Docht nicht zu weit ausgezogen wurde, völlig *rauchfrei*.
- b) 100 Theile desselben gaben mit einer Aetzkalilauge, aus 48 Theilen Aetzkali und 200 Theilen Wasser bereitet, eine blassgelbliche, fast weisse weiche Seife, vortrefflich unter Schäumen waschend, welche gewiss als Walkseife der besten Marseiller gleich zu schätzen sein dürfte. Wurde diese weiche Seife mit Kochsalz ausgesalzen, so gab sie eine feste, sehr gute gewöhnliche Waschseife, von weisserer Farbe wie gewöhnliche Talgseife, und von schwachem Fischthraneruch.

Das durch die Pressung abgesonderte Thrantalg zeigte dasselbe Verhalten wie das ungepresste bei den Proben a) u. b), liess sich überdiess mit gewöhnlichem Talg, weissem Wachs und Wallrath zusammen schmelzen. Bei dem Verhältnis von 1 Theil weissen Wachses oder Wallraths und  $\frac{1}{3}$  des Thrantalges, wurde die Härte beider Fettarten nicht merklich, so auch die Farbe kaum verändert. Bei gleichen Gewichtstheilen trat ein etwas weniger weicherer Zustand, und eine Spur von gelblicher Farbe ein. Da dieser Thrantalg nun mit so schöner Flamme verbrennt, so ist es wahrscheinlich, dass er als Zusatz bei der Verfertigung von Wachs-, Wallrath- und Stearinlichtern mit Vortheil werde gebraucht werden können.

- c) Wurde das durch Schmelzen gereinigte und abgetropfte Thranschmalz mit schwefelsaurem Wasser gekocht, so setzte sich noch eine geringe Menge der braunen Fasersubstanz ab, und das Schmalz wurde, wie oben bei Vera. 4. angegeben ist, noch etwas farbloser.

Es ergibt sich mithin aus der Vergleichung des Verhaltens des durch Schwefelsäure oder durch Schmelzen gereinig-

ten Thranschmalzes mit dem ungereinigten, dass ersteres nach der Absonderung der braunen Fasermasse als Leuchtmaterial und Seifensubstanz sehr gewonnen hat, und in dieser Qualität sich als ein völlig brauchbares Fett empfiehlt.

8. *Bleichversuche.*

a) Von dem abgetropfelten und durch Schmelzung gereinigten Thranschmalze wurde ein Theil zu Entfärbungsversuchen mit thierischer Kohle und mit guter Torfkohle verwendet. Ich liess das Fett mit  $\frac{1}{20}$  seines Gewichtes dieser Kohlen im grobgepülverten Zustande schmelzen und einige Stunden lang in diesem Zustande beharren. Nach dieser Zeit wurde das geschmolzene durch ein erwärmtes flannelenes Tuch geseiht. Da aber das Fett nur wenig leichter geworden war, auch ein grosser Antheil desselben in der Kohle so wie in dem Seihetuche zurückblieb, so stand ich von diesem Verfahren, als im Grossen unanwendbar, ab.

Vortreflich gelang das Bleichen

b) durch *Chlor* auf verschiedene Weise. Ich bereitete zuerst auf die gewöhnliche Weise Chlorwasser, schmolz das Fett und goss dasselbe unter starkem Umrühren mittelst eines Quirls in ungefähr das 30fache seines Gewichtes Chlorwasser ein. Es wurde dadurch schon nach wenig Minuten fast ganz entfärbt. Ich liess nun zu dem Gemenge unter stetem Umrühren noch ungefähr so viel Chlorgas, als das Wasser zuvor erhalten hatte, eintreten und bald wurde das Thranschmalz schneeweiss und etwas fester.

Eben so gelang das Bleichen in Chlorwasser aus Chlorkalk mit Schwefelsäure und Wasser bereitet; jedoch musste das Fett, ein zweites Mal geschmolzen, in eine frische Menge dieses Chlorwassers eingerührt werden.

Ich liess sodann das gebleichte Fett in Wasser, welchem ich 2 p. C. Pottasche zugesetzt hatte, schmelzen und gelinde sieden, wodurch es jede Spur von Chlorgeruch verlor und seine völlige Weisse behielt. Es liess sich auch die Bleichung des Thranschmalzes nach der Art wie man das Schellack bleicht, durchführen. Man löste nämlich das Fett in Aetzlauge auf und liess Chlorgas in die Lösung eintreten, worauf sodann das Fett gebleicht aus der Kalilösung sich absonderte; indessen

## 10 Lampadius, über gereinigten Fischthran.

würde dieses Verfahren nur umständlicher und kostspieliger ausfallen.

Noch führe ich an, dass sich auch das abgetröpfelte Thranöl völlig bis zur Farbenlosigkeit des Mandelöles bleichen lässt. Im Chlorwasser geschüttelt bildet es zuerst eine dicke, ganz milchweisse Emulsion, vermöge seiner Zertheilung im Wasser. Entfernt man letzteres durch gelindes Eindampfen, so bleibt ein sehr klares Oel zurück. Da aber, wie Eingangs gesagt, das gereinigte Thranöl schon ganz vorzüglich brennt, so erscheint diese völlige Bleichung desselben überflüssig.

### 9. Pressung des durch Chlorwasser gebleichten Thranschmalzes.

Es gelang zuerst nach 8 maliger Pressung zwischen Löschpapier demselben eine Festigkeit, die zwischen Talg und Wallrath in der Mitte steht, zu geben, und weiter konnte ich die Erhärtung desselben nicht bringen. Auch war die Ausbeute von dieser dem Stearin und Wallrath *ähnlichen* Masse, vom ungereinigten Thranschmalz aus berechnet, nur 29 p. C., und dürfte daher deren Darstellung im Grossen wohl zu kostspielig kommen. Dass sich übrigens dieses so präparirte Fett noch besser, als das unter Vers. 6. nach b) angeführte, zum Versetzen mit Stearin und Wachs eignen würde, leuchtet wegen seiner grössern Härte und völligen Farbenlosigkeit ein. Ich will dasselbe mit dem Namen weisshartes Thrantalg nennen. Es kann auf die Benennung Wallrath darum keinen Anspruch machen, weil ihm die Durchsichtigkeit, der blättrige Bruch und die noch höhere Härte dieses Gehirnfettes fehlen.

### 10. Einige Versuche zur Erkennung der Natur der mehrmals erwähnten Fasersubstanz des Thranabfalles.

a) Bei der Entzündung brennt diese Substanz mit einigem Knistern, ziemlich viel Rauch und gelblicher Flamme; auch hinterlässt sie viel Kohle.

b) Salpetersäure von 1,25 sp. G. greift sie unter Entwicklung von Salpetergas an, und färbt die gesinterte Masse dunkel safrangelb.

c) Aetzkalilauge löst dieselbe auf und bildet damit eine dunkelbraune seifenartige Flüssigkeit.

Sie verhält sich daher wie *thierischer Faserstoff*, ist wahr-

scheinlich bei der Reinigung des Fischthrans aus diesem an den Thranabfall übergegangen und ist offenbar die Ursache, dass dieser Abfall gefärbt ist, mit Russzerzeugung brennt, und braune Seife mit Alkalien bildet. Die Leichtigkeit, dieselbe abzusondern, ist mithin ein Gewinn vorliegender Arbeit.

11. Versuch das Thrantalg durch Alkohol darzustellen.

Es wurde oben Eingangs S. 2. bemerkt, dass das Thranschmalz nur *zum Theil* in absolutem Alkohol löslich sei. Es ging mir daher der Gedanke, durch die Extraction des Oeles mittelst dieses Hilfsmittels, das Harttalg des Schmalzes ohne die mühsamen Pressungen darzustellen, bei.

Es wurde daher 1 Theil des durch Abtröpfelung halb entölten und durch Schmelzug gereinigten Thranschmalzes, mit 3 Theilen absoluten Alkohols zuerst durchknetet, sodann durch Erwärmung im Alkohol geschmolzen, und mit demselben bis zu völliger Erkaltung umgerührt. Der durch Filtration abge sonderte, etwas krystallinische Rückstand war merklich weisser geworden, hatte aber geschmolzen nur die Consistenz eines noch halb weichen Talges. \*) Dasselbe Verfahren wurde nochmals wiederholt, und ich erhielt ein Fett von der Consistenz des gewöhnlichen Talges, ziemlich weiss, aber in dieser Hinsicht dem durch Chlor gebleichten noch nachstehend. Der Talg wog 35 p. C. weniger als das angewendete Schmalz. Da nun aber dennoch der Talg nicht die Festigkeit des Stearins erlangt hatte, so gab ich vor der Hand die Idee, Wallrath auf diesem Wege darzustellen; auf, und schloss hiermit die Reihe der mannigfachen Versuche, welche, wenn auch das vorgesteckte Ziel: wirklichen Wallrath aus Thranabfall darzustellen, nicht erreicht worden ist, doch so manches Nützliche und Belehrende diesen Gegenstand betreffend uns gelehrt hat.

12. Vorschläge zur zweckmässigen Benutzung des Thranschmalzes im Grossen.

Durch vorstehende Versuche und Erfahrungen belehrt, kann ich nun nachfolgende Bearbeitungen des bei der Thranreinigung erhaltenen Abfalles als ausführbar in Vorschlag bringen.

\*) Der elainhaltige abgessene Alkohol verbrannte mit ziemlich weisser Flamme, und könnte wohl als Leuchtmittel gebraucht werden.

## 12 Lampadius, über gereinigten Fischthran.

### a. Abtröpfelung eines noch beträchtlichen Antheiles von raffinirtem Thranöl.

Man lasse sich grosse Spitzbeutel von Flanell oder von ungewalktem Tuche, welche ungefähr  $\frac{1}{2}$  Cent. des weichen Thranschmalzes fassen können, fertigen. Man gebe diesen Beuteln in der obern Hälfte eine cylindrische Form. Die Fassungsringe der Spitzbeutel müssen, damit sie sich nicht biegen, von Eisen verfertigt werden. Zum gelinden Nachpressen des Fettes in den Beuteln können runde starke hölzerne oder noch besser gusseiserne Scheiben, die genau in den cylindrischen Theil des Spitzbeutels passen, angewendet werden. Man hänge nun die Spitzbeutel über grossen irdenen Schalen (Aeschen) auf, und fülle sie ganz mit dem Thranschmalz. Nach einem ungefähr 8tägigen Hängen wird die langsame Abtröpfelung des Oeles bei einer Wärme des Raumes von 8 — 12° R. beendigt, und das Volum des steifer gewordenen Schmalzes im Beutel vermindert sein. Nun lege man die Pressscheiben auf. Sind es hölzerne, so müssen sie mit 5 bis 6 Pfd. schweren Steinen belegt werden; eiserne hingegen werden durch ihr eigenes Gewicht pressen. Es wird nun eine neue langsame Abtröpfelung von Oel erfolgen. Bei der Ausführung dieser Arbeit im Grossen wird sich leicht die richtige Stärke der Pressung ausfindig machen lassen. Sie muss mit einer Kraft wirken, dass zwar das Oel langsam durch den Beutel dringt, dass dabei kein Schmalz mit durchdringt. Man wird auf diese Weise aus  $\frac{1}{2}$  Cent. Thranschmalz wenigstens 20 Pfd. Thranöl abtröpfeln können, und da dieselben Beutel immer wieder in den Gebrauch kommen, so kann der Verlust bei dieser Arbeit nur unbedeutend sein. Man muss so viel als nur möglich ist, den Thranschmalz auf diese Weise entölen, da das später folgende Auskochen der Pressmaterialien mit mehr Mühe und Kosten verbunden ist. Das nun steifer gewordene Schmalz wird ausgestochen und zu weiterer Bearbeitung in hölzernen Deckelfässern aufbewahrt.

### b. Reinigung des halb entölten Schmalzes durch Schmelzen.

Man wähle zu demselben einen kupfernen oder blanken gusseisernen Kessel. Will man in einer Fabrik zugleich die bald anzugehende Dampfkochung einführen, so kann man sich

anstatt eines besondern Schmelzkessels einer weithalsigen Blase von Gusseisen bedienen. Es wird nun das Thranschmalz in einem solchen mit demselben bis auf einige Zoll leer gelassenen Raum mit dem Fette gefüllt und durch gelindes Feuer zum Schmelzen gebracht. Bei diesem ist darauf zu sehen, dass die Wärme der schmelzenden Masse nicht über 75° R. steigt. Die Masse wird so lange im Flusse erhalten, bis man wahrnimmt, dass sich die braune Fasersubstanz in Faden und Flocken zusammenzieht und das dieselbe umgebende fließende Schmalz ganz durchsichtig erscheint, welches höchstens nach 35 bis 40 Minuten Schmelzzeit erfolgen wird. Es wird nun das Feuer unter dem Kessel weggenommen, und das Schmalz wird noch ganz heiss durch ein auf einem hölzernen feuchten Fasse liegendes grosses feines Haarsieb durchgeseiht. Es wird grösstentheils ziemlich schnell durchfließen. Wird der Rest im Siebe gegen das Ende des Durchgiessens etwas steif, so helfe man sich durch Nachgiessen von etwas siedendem Wasser. Der braune im Siebe verbleibende Rückstand kann von mehreren Schmelzungen aufbewahrt und dann noch mit Wasser ausgekocht werden, wobei sich noch einige Procente Schmalz auf die Oberfläche geben und abgeschöpft werden können.

Auch bei dieser Reinigungsarbeit kann der Verlust nur unbedeutend sein.

Es kann nun dieses sehr blassgelblich weisse, ziemlich steife Schmalz unter der Benennung Thranfett No. 3. als Leuchtmaterial für Talglampen, zu jedem Gebrauch in Theatern, Strassenlaternen, oder im Hause in den Handel gebracht werden. Wie dergleichen Talglampen einzurichten sind, setze ich als bekannt voraus. Sie können auch zu Argandslampen eingerichtet werden. Die Seifen, welche man aus diesem Thranfett No. 3. bereiten kann, fallen auch etwas gelblich aus, und hinterlassen an den gewaschenen Gegenständen einen ziemlich merkbaren Fischthranengeruch.

c. Reinigung des halb entölten steifen Schmalzes durch schwefelsaures Wasser.

Will man nun eine Sorte Thranfett No. 2., welche zu der Bereitung von blässern, mehr geruchlosen Seifen soll verwendet werden, bereiten, so wird dieses durch Hülfe eines Dampf-



## 14 Lampadius, über gereinigten Fischthran,

apparates mittelst des schwefelsauren Wassers zu unternehmen sein. Die Vorrichtung hierzu besteht a) in einem eingemauerten, gusseisernen, weithalsigen Dampfkessel. Dieser ist b) mit einem tubulirten Helm von gut vernietetem Schwarzblech (auch wohl von Kupfer) zu versehen, an dessen Schnabel ein senkrecht niedergehendes hölzernes Dampfrohr luftdicht befestigt ist. Letzteres geht c) in das hölzerne Dampfkochfass bis beinahe auf den Boden nieder. Die Grösse dieses Apparats ist willkürlich. Wollte eine Fabrik sehr im Grossen arbeiten und z. B. auf einmal 3 Cent. Thranschmalz mit schwefelsaurem Wasser auskochen, so würde dazu eine Blase, welche, wie eine sächsische Branntweinblase zu 1 Scheffel gerechnet, (Scheffelblase) etwa 375 Messkannen Wasser fassend, und ein Kochfass von 12 Eimer Inhalt gehören. \*) Da es gut ist, dem kochenden Schmalze möglichst viel Oberfläche zu geben, so muss das Kochfass mehr flach als hoch verfertigt werden. Soll nun die Operation in diesem Apparate beginnen, so bringe man 6 Centner Wasser in das Kochgefäss, fülle die Dampfblase mit dem nöthigen Wasser und kitte mit Mehlkleister und Papierstreifen den Helm nebst Dampfrohr auf. Damit der Helm nicht durch die Dampfkraft abgeworfen werden könne, steife man ihn mittelst eines Steifholzes an die Decke des Raumes, in welchem der Apparat sich befindet. Man gebe nun dem Wasser in dem Kochfasse allmählig 10 Pfd. englische Schwefelsäure (welches Quantum, vermöge neuerer Versuche von mir, hinreichend ist). Darauf bringe man das Wasser in der Blase zum Kochen, und wenn dann das Wasser des Kochfasses 40 — 50° Wärme erreicht hat, so trage man allmählig 3 Cent. des halbenölten Thranschmalzes ein. Nach und nach kommt das schwefelsaure Wasser zum Sieden, und bewegt dadurch das oben schwimmende Fett lebhaft. Das Sieden wird so lange fortgesetzt, bis man die völlige Absonderung und das Flocken der braunen Fasern wahrnimmt. Es wird hiezu höchstens eine Stunde Zeit erforderlich sein. Man öffnet alsdann den Tubus des Blasenhelms, und nimmt das Feuer unter der Blase weg. Die gekochte Masse wird endlich ebenfalls mit sammt dem grös-

\*) Dies Kochfass würde zwar mehr als 6 Cent. Wasser und 3 Cent. Schmalz fassen. Es ist aber gut, es nur ungefähr halb gefüllt zu gebrauchen, damit kein Schmalz bei dem Kochen versprüht werde.

sern Theile des schwefelsauren Wassers, wie oben angegeben wurde, durch ein Haarsieb geseiht, und nach etwa 24 Stunden wird das steife Schmalz auf dem Wasser geronnen sein. Es wird abgestochen und in kaltem Wasser abgewaschen, worauf man es auf irgend eine einfache Weise in der Luft, im Schatten oder in einem Zimmerraume abtrocknen lässt.

Die Kosten dieser Reinigungsmethode können zuerst durch Versuche im Grössern ermittelt werden. Wahrscheinlich kann dasselbe schwefelsaure Wasser mehrere Male gebraucht werden.

Eine ungefähre Berechnung giebt für 3 Cent. zu reinigenden Thranschmalz.

10 Pfd. Schwefelsäure . . . . .	20 gr.
Brennmaterial . . . . .	8 —
Arbeitslohn . . . . .	8 —
Summa	<u>1 rthlr. 12 gr.</u>

Der Verlust an Thranschmalz kann bei dieser Reinigungsmethode eben so wie bei dem Reinigen desselben durch Schmelzen nicht über 3 p. C. betragen, und besteht in dem Gewichte des abgesonderten braunen Faserstoffes nebst etwas anhängendem Fett.

d. Von dem Pressen des gereinigten Thranschmalzes zu gepresstem Thrantalg N. 2.

Wie wir oben gesehen haben, kann nun dem Thranschmalze nur durch wiederholte sorgfältige Pressungen die Consistenz des Talges verschafft werden. Welche Art von Pressvorrichtungen im Grossen hiezu am vorzüglichsten anwendbar sein möchte, kann ich nicht mit Bestimmtheit angeben, und müsste eine solche durch Versuche im Grossen ausgefunden werden. Ich will daher hier nur kurz auf ähnliche Methoden, weiche Fette verschiedener Art hart zu pressen, d. i. Elain von Stearin zu scheiden, hindeuten und einige Bemerkungen hinzufügen. Simonin (s. Dingler's polytechnisches Journ. B. 20 H. 3 S. 310) presst den in Terpentinöl aufgelösten Talg in einer durchlöcherten Presse durch Filz. Vielleicht könnte man das gereinigte Thranschmalz in flachen Beuteln von Filz anfangs sehr gelinde und nach und nach stärker in einer durchlöcherten Presse ausdrücken, und so noch Oel flüssig abtröpfeln. Man würde dabei das mühsame Auskochen der auf andere Weise voll. Oel gesogenen Pressmaterialien zum Theil ersparen.

Le Febüre (s. Annales de l'industrie May 1829.) presst den mit Schwefelsäure und Wasser gekochten und geschäumten Talg zu Stearin 3 Tage lang zwischen leinenen Tüchern und Stroh. Anstatt des Strohes würde man meiner Meinung nach noch besser gut getrocknete Sägespäne anwenden. Bei dieser Pressmethode wäre das Auskochen des Oeles nicht zu umgehen.

Aehnlich ist das Verfahren der Engländer aus der Palm-butter festes Palmfett nach vorheriger Vorbereitung auszupressen. Es erfolgt zwischen leinenen oder rosshaarnen Zeugen in einer kräftigen Presse. Die auszupressenden Lagen sind durch Metallplatten oder andere horizontale bewegliche Scheidewände von einander abgesondert.

Wollte man nach meiner Erfahrung, s. oben Vers. 11., das abgetropfelte und durch Schmelzen gereinigte Thranschmalz mit starkem Weingeist (es brauchte nicht gerade absoluter zu sein) zu Talg erhärten, so müsste man in einem kupfernen Kessel gleiche Gewichtstheile Thranschmalz und Weingeist so weit gelinde erwärmen, bis letzterer in den Fluss geräth, wozu höchstens 40° R. Wärme nöthig sind. Man räume dann das wenige Feuer sogleich unter dem Kessel weg, und lasse das Gemenge bis zur Erkaltung rühren. Dann steht eine blassgelbliche Auflösung vom Thranöl oben und ist abzuschöpfen. Den am Boden stehenden noch weichen Thrantalg könnte man nun nach der Methode des Simonin in flachen Filzbeuteln gelinde abpressen. Sowohl den ausgeschöpften als auch ausgepressten ölhaltigen Weingeist hätte man in einer Blase von dem Oele abzudestilliren, und den festen Talg gelinde einzuschmelzen, und aufzubewahren. Es fragt sich vorzüglich bei diesem Versuche, mit wie wenig Verlust an Alkohol man auszukommen vermag; übrigens wird der Thrantalg recht gutausfallen.

#### e. Das Bleichen des Thrantalgs durch Chlor.

Zu diesem Geschäfte würde sich am besten ein hölzerner Gasometer von folgender Einrichtung eignen: Man lässt zwei in einander passende eben offene hölzerne cylindrische Fässer verfertigen. Das unten stehende diene zur Aufnahme des Chlorgases im Wasser; das zweite wird in dem ersten über Rollen mit Seilen wie eine Glocke in dem zweiten aufgehängt, und kann mittelst der Rollen und Seile auf und niedersteigen. Es diene zur Aufnahme des nicht sogleich absorbirten Chlor-

gases. Das hängende Fass, der Gasometerdeckel, bekommt zwei Oeffnungen, die eine in der Mitte, die andere gegen den Rand des Bodens angebracht. Von der mittlern Oeffnung aus geht ein hölzernes Rohr von der Weite bis in die Hälfte seiner Höhe nieder, dass ein grosser gestielter Quirl, mit einer Kurbel zum Drehen desselben versehen, kann durchgesteckt werden. Zur Entbindung des Chlorgases dienen die hinlänglich bekannten Vorrichtungen und Mischungen. Soll nun mittelst dieses Apparats das Thranschmalz gebleicht werden, so lässt man den Deckel bis auf den Boden des Fasses nieder und füllt das stehende Fass etwa bis auf die Hälfte mit lauem Wasser von 25 — 38° R. Temperatur durch die am Rande des Deckels befindliche Oeffnung. Durch eben diese Oeffnung giesst man geschmolzenen Thrantalg so hoch ein, dass seine Höhe im untern Fasse etwa den vierten Theil der Höhe der Wassersäule beträgt. Nun verschliesst man die Eingiessöffnung genau mit einem Stöpsel, und lässt das langsam zu entwickelnde Chlorgas allmählig eintreten. Während dessen muss ein Arbeiter das Gemenge im Fasse mittelst eines Quirls stets umrühren, und der Gasometerdeckel wird bald etwas steigen, bald fallen, aber wie darf die Gasentbindung so rasch gehen, dass der Deckel über die Flüssigkeit in die Höhe gehoben werden könnte. Wie viel Gas man gebrauchen wird und wie lange die Bleichung fortzusetzen ist, müssen Erfahrungen im Grossen lehren. Da indessen bei meinem Versuch im Kleinen, s. oben Vers. 8, b., die Entfärbung des Thrantalg in kurzer Zeit erfolgte, so hoffe ich, dass die Menge des zum Bleichen nöthigen Chlorgases nicht sehr bedeutend sein wird; auch dass das Geschäft des Bleichens in einer Stunde beendigt sein dürfte. Zuerst des folgenden Tages wird man den Apparat aus einander nehmen und das gebleichte Fett sammeln, und in ganz dünnem Pottaschenwasser zusammenschmelzen. Das gebleichte Thranschmalz muss nun gepresst werden, und giebt festen Thrantalg N. 3 zum Verschmelzen mit Wachs und Stearin oder Wallrath zu Lichtern. Schon gepresster Thrantalg könnte übrigens wie das Wachs durch Chlorkalk und Schwefelsäure in gewöhnlichen Bleichfässern entfärbt werden.

## 18 Lampadius, über gereinigten Fischthran.

### 13. Anhang die Bleichung und Härtung des Thranschmalzes durch schweflichte Säure betreffend.

Statt des seit ältern Zeiten üblichen Bleichens der wollenen Zeuge, des Strohes u. d. m. durch Verbrennen des Schwefels unter den feuchten Zeugen, habe ich in mehreren Wollmanufacturen (s. Erd m. Journ. f. tech. Chemie B. 7. S. 401.) das Bleichen durch liquide schweflichte Säure, eingeführt und Knezaureck (ebend. B. 6. S. 444.) zeigte, dass man sich zu diesem Behufe auch des schwefelichtsauren Kalis bedienen könne. Es brachte mich dieses auf die Idee, den mir noch übrigen Rest von ungereinigtem Thranschmalz auf beide Weisen zu bleichen.

Ich reinigte zu dem Zwecke 10 Loth des abgetropften Thranschmalzes durch das Schmelzen und Durchsiehen, und goss ihn auf 45° warmes Wasser in ein kleines hölzernes Probirfässchen aus. Daneben entwickelte ich aus einem Glaskölbchen aus 1 Unze Schwefelsäure und  $\frac{1}{2}$  Unze gröblich gestossener Kohle durch mässige Erwärmung schwefelichtsaures Gas, welches ich durch ein gläsernes Entbindungsrohr in das auf dem lauen Wasser schwimmende Fett allmählich unter stetem Umrühren der Masse eintreten liess. Sehr bald zeigte sich die farbenzerstörende Kraft des Gases auf das Fett. Es wurde fast milchweiss, noch ein wenig in das Gelbliche spielend, und schwamm dabei als ein dicker Milchrahm auf dem Wasser. Als der Rest von Farbe bei fortgesetzter Gasentbindung nicht verschwinden wollte, unterbrach ich den Process, und nach der Erhaltung hatte ich einen ziemlich weissen, jedoch nicht härter gewordenen Thranschmalz. Es wurde derselbe nun einer 6fach wiederholten Pressung zwischen Druckpapier unterworfen. Es liess sich jedoch das Fett nicht über die Consistenz eines noch nicht ganz brüchigen Talges hinausbringen, und dennoch behielt ich nur  $3\frac{3}{4}$  Loth desselben nach den 6 Pressungen zurück. Wie gesagt blieb die Farbe dieses Thrantalges noch etwas hinter der des durch Chlor gebleichten, welcher schneeweiss erschien, zurück; auch schien letzterer etwas härter zu sein. Demnach scheint es, als wenn das Bleichen dieser Substanz mit Chlor, obgleich dasselbe mühsamer ist, den Vorzug verdiene. Mit dem schwefelichtsauren Kali, mit dessen Lösung in Wasser ich einen Antheil Thranschmalz kochte, gelang die Bleichung weniger.

Da nun auch bei der Behandlung mit schwefelichter Säure die Ausbeute an weissem Talg so geringe ist, so komme ich auf meinen schon oben gegebenen Vorschlag zurück. Man tröpfe Thranschmalz ab und benutze das Oel wie gewöhnlich zum Brennen; den abgetröpfelten Thranschmalz reinige man durch Schmelzen und Durchsiehen; und wende auch ihn als Beleuchtungsmittel an. Einen andern Theil des abgetröpfelten Schmalzes möge man mit Schwefelsäure reinigen und zum Seifensieden anwenden; auch allenfalls einen Antheil desselben steif pressen, und mit Talg zu Talglichtern verbrauchen.

---

## II.

### *Ueber die Stärke.*

Auszug einer der Akademie der Wissenschaften am 4. Mai 1835  
vorgelesenen Abhandlung

VON

GUÉRIN - VARRY.

(Institut Nr. 105.)

Die Abhandlung zerfällt in drei Theile, in welchen der Verfasser nach einander folgende 3 Gegenstände abhandelt: 1) die Wirkung der Diastase auf das Kartoffelstärkemehl bei verschiedenen Temperaturen. 2) den durch diese Wirkung erzeugten Zucker, verglichen mit dem durch Schwefelsäure erzeugten. 3) die gummige Materie, welche gleichfalls durch die Wirkung der Diastase auf das Stärkemehl entsteht.

#### 1. Theil.

Wirkung der Diastase auf das Kartoffelstärkemehl bei verschiedenen Temperaturen.

Der Verf. suchte zuverlässig zu bestimmen, wie viel Zeit und eine wie grosse Menge Diastase erforderlich sei, um ein gegebenes Gewicht Stärkemehl in Zucker und Gummi bei einer bekannten Temperatur und mit einer bekannten Menge Wasser zu verwandeln. Das Resultat seiner Versuche war folgendes:

1) Bei einer Temperatur zwischen 70 — 75° gaben 100 Th. Stärkemehl mit Inbegriff der Tegumente, mit 1000 Th.

Wasser und 1,7 gr. Diastase nach Verlauf von 6 Stunden 17,58 Theile Zucker;

2) Zwischen 60 und 65° gaben 100 Th. Stärke in Kleister verwandelt mit ungefähr 39 Th. Wasser und dann mit 6,13 gr. Diastase gemengt, die in 40 Th. Wasser aufgelöst war, nach Verlauf einer Stunde 86,91 Theile Zucker;

3) Ein Kleister, welcher 100 Th. Stärke auf 1393 Wasser enthielt mit 12,25 Th. Diastase, die in 367 Th. kaltem Wasser gelöst war, gab bei 24stündiger Behandlung in einer Temperatur von 20° 77,64 Th. Zucker.

Dieses Resultat, sagt der Vf., scheint mir von hoher Wichtigkeit, weil man nicht nur Brennmaterial bei Verwandlung des Stärkemehls in Zucker sparen kann, sondern auch einen grossen Theil der Kosten, welche die Destillation der schwachen alkoholhaltigen Flüssigkeiten verursacht, die man bei dem gewöhnlichen Verfahren des Branntweinbrennens aus Kartoffeln erhält. Es ist nämlich bekannt, dass man nach Verwandlung des Zuckers in Stärkemehl bei einer Temperatur zwischen 60 — 65° genöthigt ist, der zuckerhaltigen Flüssigkeit ein gleiches Volumen kaltes Wasser zuzusetzen, um ihre Temperatur auf 15 — 30° herabzustimmen, bei welcher man die Gährung beginnen lässt. Man erhält auf diese Weise sehr wenig alkoholhaltige Flüssigkeiten, die man mit grossen Kosten destillirt. Auf den zuletzt genannten Versuch gestützt wird man das kalte Wasser, das der zuckerhaltigen Flüssigkeit zugefügt wird, unmittelbar mit dem bei 20 — 21° bereiteten Kleister mischen und dadurch das Product vermehren.

4) Der vorhergehende Versuch, bei der Temperatur des schmelzenden Eises wiederholt, gab nach Verlauf von 2 Stunden 11,82 Th. Zucker.

5) Bei einer Temperatur zwischen 12 und 50° machte die Diastase den Kleister flüssig, aber es fand keine Zuckerbildung statt.

Da die Art der Einwirkung der Diastase mit dem Kleister gänzlich unbekannt ist, so untersuchte der Verf., ob während derselben eine Entwicklung oder Absorption von Gas statt fände. Er hat indessen nichts der Art wahrnehmen können und fand, dass die Reaction eben so gut an der Luft als im luftleeren Raume vor sich geht.

Ferner untersuchte er die Wirkung des Wassers auf die Stärke bei verschiedenen Temperaturen, um sie mit der der Diastase unter denselben Umständen zu vergleichen. Zu diesem Zwecke untersuchte er unter dem Mikroskope mit H. Turpin die Stärkekügelchen, welche verschiedenen Einwirkungen unterworfen worden waren. Er giebt über diese Versuche folgenden Bericht:

1) Stärkemehl im natürlichen Zustande. Die kleinsten Körner sind sphärisch, die grössten länglich, oder am häufigsten dreiseitig mit abgerundeten Kanten. Im Mittelpuncte der sphärischen Körner, oder in einer der Ecken der dreikantigen, unterscheidet man den Nabelpunct, vermittelt dessen der organisirte Körper an der Wandung der Zelle anhing. Rings um denselben finden sich concentrische Zonen, ähnlich denen, welche der Querschnitt des Stammes der Dikotyledonen zeigt. Die Kügelchen sind glatt an ihrer Oberfläche, durchscheinend, farblos und sehr schwach perlmutterglänzend.\*) Man bemerkt daran keine Spur von körniger Textur; mit Wasser behandelt treten sie an dasselbe keine Spur einer jodbläuenden Substanz ab, dasselbe verhält sich nachher ganz neutral gegen Pflanzenfarben. Bisweilen finden sich die einzelnen Körnchen zu zweien und dreien verwachsen, wobei jedoch die Nabelpuncte immer nach aussen gekehrt sind.

2) Stärkemehl, welches eine Stunde lang der Wirkung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (3 Th. Stärke auf 50 Wasser) mit 2 Th. Diastase oder ohne solche ausgesetzt worden ist.

a) Die Temperatur 50 — 53°. Die Körnchen haben die nämliche Form wie vorher, man mag Diastase anwenden oder nicht. Ohne Diastase giebt die filtrirte, durchsichtige und beinahe zur Trockne gebrachte Flüssigkeit nicht die mindeste Färbung mit Jod. Mit Diastase hat die durchsich-

\*) Die hier in sehr abgekürztem Auszuge mitgetheilten mikroskopischen Beobachtungen stimmen beinahe genau mit den sehr sorgfältigen Untersuchungen der Stärkekörnchen von Fritzsche (Pogg. Ann. Bd. 32. 129) überein, nur ist die Bedeutung der beobachteten Erscheinungen von dem Vf. anders und wahrscheinlich minder richtig aufgefasst worden.



- tige Flüssigkeit ebenfalls keine Wirkung auf Jod; Bierhefe bewirkt darin bei 25° keine Entwicklung von Kohlensäure.
- b) Temperatur von 54 — 55°. Ohne Diastase scheint eine Anzahl der blasenartigen Kügelchen, etwa 1 auf 200, von dem Nabelpunkte aus aufgerissen zu sein. Die filtrirte Flüssigkeit giebt nach dem Eindunsten eine kaum merkliche Färbung mit Jod. Mit Diastase erhält man ein ähnliches Resultat, die filtrirte Flüssigkeit gab mit Bierhefe einige Blasen von Kohlensäure, die von Spuren von Zucker abzuhängen schienen.
- c) Temperatur von 59 — 60°. Ohne Diastase sieht man sehr viele zerrissene Kügelchen. Die filtrirte, durchsichtige Flüssigkeit bläuet sich stark mit Jod. Mit Diastase, gleiche Veränderung der Kügelchen, die klare filtrirte Flüssigkeit gährte mit Bierhefe.
- d) Temperatur von 60 — 61°. Ohne Diastase sind eine grosse Menge von Körnern zerplatzt oder zerrissen, die filtrirte Flüssigkeit färbt sich stark mit Jod. Mit Diastase gleicher Zustand der Kügelchen, die filtrirte Flüssigkeit nimmt keine Färbung mit Jod an und gährt stärker als die in c) erhaltene.
- e) Temperatur von 61 — 62°. Ohne Diastase: fast alle Körner sind zerrissen und zertheilt, die filtrirte Flüssigkeit färbt sich intensiv blau mit Jod. Beobachtet man das Stärkemehl in der Röhre, worin es erhitzt wird, so sieht man es allmählich aufschwellen, es bildet mit Wasser einen so consistenten Kleister, dass er am Boden des Gefässes bleibt, wenn man dasselbe umkehrt. Mit Diastase: die Körner fast alle geplatzt aber nicht zertheilt wie ohne Diastase. Die filtrirte Flüssigkeit giebt keine Färbung mit Jod, sie hat die geistige Gährung erlitten.
- f) Temperatur zwischen 63 — 64°. Gleiche Resultate wie bei e).
- g) Temperatur von 63 — 64°. Ohne Diastase: alle Körner sind in dünne Häutchen verwandelt. Die filtrirte Flüssigkeit färbt sich intensiv blau mit Jod. Mit Diastase erscheinen die Körner blos an dem einen Ende aufgerissen, die filtrirte Flüssigkeit gährt stark mit Hefe.
- h) Temperatur von 64 — 65°. Ohne Diastase sieht man

nur äusserst dünne durchsichtige Häutchen, die Flüssigkeit färbt sich stark mit Jod. Mit Diastase ist alles wie bei g).

H. Guérin schliesst den ersten Theil seiner Abhandlung mit folgenden Worten.

1) Das Wasser bewirkt unter Beihülfe der Wärme das Zerplatzen der Stärkekörner von 54° an, und die Diastase im Ueberschuss angewandt, weit entfernt, diese Wirkung zu begünstigen, hindert vielmehr unter gewissen Umständen das vollständige Zerreißen derselben.

2) Die Diastase hat durchaus keine Wirkung auf die noch nicht zerplatzen Stärkemehlkörner, es macht blos den Stärkekleister flüssig und verwandelt ihn in Zucker.

3) Die Diastase wirkt nicht durch die Hüllen hindurch, sie bewirkt keinesweges das Zerplatzen derselben, durch eine Art von Endosmose, wie die Herrn Payen und Dutrochet glauben.

4) Im Acte des Keimens bildet also die Diastase keinesweges den innern und für unauflöslich gehaltenen Theil der Körner in zwei neue und lösliche Substanzen um.

## 2. Theil.

### I. Zucker aus Stärkemehl mittelst Diastase bereitet.

In seiner letzten Abhandlung über das Stärkemehl und die Diastase \*) behauptet Payen, dieser Zucker sei nicht krystallisirbar und erstarre nicht zu fester Masse, wie der mit Stärkemehl und Schwefelsäure bereitete, er sei unlöslich in Alkohol von 95° bis zum wasserfreien Zustande, und er wandle sich unter Einfluss der Hefe, des Wassers und der geeigneten Temperatur vollständig in Kohlensäure und Alkohol um. Die in diesem zweiten Theile angeführten Versuche widersprechen diesen Behauptungen. H. Guérin erinnert zuvörderst daran, dass Dubrunfaut diesen Zucker zuerst in Krystallen gesehen habe, in einem mit gekeimter Gerste und Stärke der freiwilligen Verdunstung überlassenen Syrup. H. Guérin hat den Gegenstand weiter verfolgt, und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

\*) Dieses Journal Bd. 4. S. 289.

**A. Eigenschaften dieses Zuckers.** Er ist weiss, geruchlos, hart, knirscht zwischen den Zähnen, besitzt einen frischen und in Vergleich mit Rohrzucker wenig süssen Geschmack. Er krystallisirt in Gestalt blumenkohlartiger Massen, und in Prismen mit rhomboidalen Flächen. Sein specifisches Gewicht in Olivenöl bestimmt, und auf das des Wassers reducirt, ist 1,3861, folglich geringer das des Rohrzuckers, welches 1,6065 beträgt. Bis zu 60° erhitzt erweicht er sich, bei 70° wird er teigig, bei 90° syrupartig. Wird er eine Stunde lang bei 100° erhitzt, so verliert er 9,80 auf 100 seines Gewichts. Verschiedene Versuche zeigten, dass diese Temperatur am geeignetsten ist, um ihm sein Krystallwasser ohne Zersetzung zu entziehen. Löst man ihn in siedendem Alkohol von 95° auf, nachdem man ihm durch Erhitzen sein Krystallwasser entzogen hat, und überlässt die Flüssigkeit der Ruhe, so setzt er sich beim Erkalten in farbenlosen, blumenkohlartigen Krystallen ab. Er ist in allen Verhältnissen in siedendem Wasser löslich, während 100 Th. Wasser von 23,5° nur 63,25 Th. desselben auflösen. Der Alkohol löst davon um so mehr auf, je weniger concentrirt er ist. In Olivenöl ist er in der Kälte unauflöslich. Den Alkohol hält er sehr hartnäckig zurück. Seine Zusammensetzung ist;



also gleich der des Rübenzuckers. Der Stärkezucker wird demnach repräsentirt durch krystallisirten Rohrzucker plus 3 Atomen Wasser. Die Versuche des Verfassers, dem Zucker diese 3 Atome Wasser zu entziehen, waren fruchtlos.

**B. Bereitung.** Man zerrührt 100 Th. Stärke in 400 Th. kaltem Wasser, giesst das Gemenge in 200 Th. siedendes Wasser und rührt rasch um. Es entsteht ein wenig consistenter Kleister, dessen Temperatur man auf 65° erniedrigt. Man fügt demselben sodann 2 Th. Diastase, in 20 Th. kaltem Wasser gelöst, zu und rührt wohl um. Die Temperatur wird sodann  $2\frac{1}{2}$  Stunde lang zwischen 60 — 65° erhalten, worauf die Flüssigkeit bei 60° so rasch als möglich, am besten im luftleeren Raume, so weit ab-

gedampft wird, dass sie 34° am Beaumé'schen Aräometer zeigt. Wird das Product sodann in flachen Gefässen der Luft ausgesetzt, so bildet es nach Verlauf einiger Tage eine syrupartige Masse, in welcher man hie und da körnige Krystalle unterscheidet. Diese Masse wird mit Alkohol von 96% bei einer Temperatur von 74° behandelt, man lässt die Flüssigkeit sodann bei abgehaltener Luft erkalten und giesst sie durch ein Filterpapier. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Man bringt den Syrup unter die Glocke der Luftpumpe, wo er dann sehr bald krystallisirt. Die erhaltenen Krystalle werden zwischen doppeltem Fließpapier ausgepresst, bis sie keine gefärbte Flüssigkeit mehr von sich geben. Darauf werden sie von Neuem mit Alkohol behandelt. Die neuen Krystalle werden in dem Vierfachen ihres Gewichtes Wasser von 65° aufgelöst, man setzt der Auflösung  $\frac{1}{10}$  gereinigter thierischer Kohle zu und unterhält die Temperatur unter beständigem Umrühren eine halbe Stunde lang. Die filtrirte warme Flüssigkeit wird im luftleeren Raume zur Krystallisation abgedampft. Um die Krystalle von dem letzten Reste des anhängenden Alkohols zu befreien, den sie sehr fest halten, löst man sie endlich nochmals in dem Vierfachen ihres Gewichtes Wasser von 65° auf und lässt sie von Neuem krystallisiren, was man zuletzt noch einmal wiederholen kann.

## II. Zucker aus Stärkemehl mit Schwefelsäure bereitet.

Dieser Zucker ist schon von Th. v. Saussure studirt worden. Sein specifisches Gewicht ist 1,391, seine Krystallform und seine Zusammensetzung stimmen mit dem vorigen überein, und es gilt von ihm überhaupt Alles, was von dem vorigen angegeben worden ist. Indessen gelang es H. Guérin, denselben ganz frei von jeder gelblichen Färbung, vollkommener weiss als den schönsten Rohrzucker, nach folgendem Verfahren zu erhalten.

Nachdem man den Zucker auf die gewöhnliche Weise bereitet hat, presst man die noch feuchten Krystalle zwischen Fließpapier so lange aus, als dieses noch gefärbt wird. Man löst dann das Product in 4 Theilen Wasser von 65° auf, rührt die Auflösung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit  $\frac{1}{10}$  ihres Gewichtes gerei-

nigter thierischer Kohle um, und bringt das Ganze auf ein Filter. Die filtrirte Flüssigkeit wird im luftleeren Raume zur Trockniss abgeraucht. Die schwach gelblichen Krystalle werden von Neuem aufgelöst und mit thierischer Kohle behandelt, und die Auflösung im luftleeren Raume abgedampft. Wenn sie dicke Syrupsconsistenz zeigt, vollendet man die Krystallisation an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Das Auspressen zwischen Papier hat den Zweck, den feuchten Krystallen eine syrupartige Substanz zu entziehen, die ihrer Entfärbung hinderlich zu sein scheint.

### 3. Theil.

Gummiartige Substanz, welche durch die Wirkung der Diastase auf den Stärkekleister erzeugt wird.

**A. Eigenschaften.** Die Substanz ist weiss, geschmacklos, geruchlos, durchsichtig in dünnen Platten, nach dem Austrocknen ist sie zerreiblich, der Bruch glasig. Sie röthet kaum schwach gebläuetes Lackmuspapier. Mit Jod giebt sie keine blaue Färbung. Sie erweicht nicht bei 100°, zwischen 125 — 130° giebt sie Wasser aus und nimmt eine gelbliche Färbung so wie einen Geruch nach geröstetem Brode an. Zwischen 195 — 200° wird sie rothbraun, bei 235° schmilzt sie, bläht sich beträchtlich auf, nimmt eine gelbbraune Farbe an und entwickelt Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Essigsäure u. s. w. An trockner Luft ist sie unveränderlich. Sie ist unlöslich in absolutem Alkohol, und Schwefeläther, löst sich in kleiner Menge in Alkohol von 88° auf und ist sehr löslich in kaltem und heissem Wasser. Sie gährt nicht mit Bierhefe und Wasser. Mit Salpetersäure behandelt giebt sie keine Schleimsäure.

Die Diastase verwandelt, selbst im Ueberschusse angewandt, die gummige Substanz, welche sich in der Mutterlauge des Stärkezuckers findet, nicht in Zucker, wenn sie aber isolirt ist, wird sie dadurch fast vollständig in Zucker verwandelt. Diese Thatsache, welche Payen in seiner letzten Abhandlung läugnet, wird durch folgenden Versuch bewiesen.

Es wurden 5 gr. der gummigen Substanz mit 0,5 gr. Diastase in 60° Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf-

gelöst, die Auflösung fünf Stunden lang bei 60 — 65° erhalten, worauf sie mit 1 gr. Hefe versetzt wurde. Es entwickelte sich ein Volumen Kohlensäure, welches 3,0729668 gr. Zucker entsprach. Hiernach geben 100 Th. der Substanz 61,459 Th. Zucker. Als man diesen von der gummigen Substanz isolirte und den Versuch von Neuem begann, wurde die letztere fast vollständig bis auf  $1\frac{1}{2}$  p. C. in Zucker verwandelt.

Es ergibt sich hieraus, dass die sogenannte gummige Substanz kein wahres Gummi ist.

Bemerkung. Wenn man bei dem angegebenen Verfahren zur Bereitung des Stärkezuckers, mit Hülfe der Diastase, einen Rückstand erhalten hat, der zum grossen Theile aus gummiger Substanz und etwas Zucker besteht, so wird dieser letztere durch Alkohol von 95 p. C., bei der Temperatur von 75° ausgezogen. Man löst dann die Substanz in dem Achtfachen ihres Gewichts Wasser von 75° auf, setzt  $\frac{1}{20}$  thierische Kohle hinzu, womit man eine halbe Stunde lang umrührt, worauf das Ganze auf ein Papierfilter gebracht wird. Die filtrirte farblose Flüssigkeit wird im luftleeren Raume eingetrocknet.

Schliesslich bemerkt Herr Guérin, wie er im Laufe seiner Untersuchungen gefunden habe, dass die Diastase keine Wirkung auf das arabische Gummi und den Rohrzucker ausübe.

In einem Zusatze giebt er die Analyse eines Syrups, welchen die Herrn Fouchard zu Neuilly, unter dem Namen Dextrinsyrup fabriciren. Dieser Syrup, welchen sie mittelst gekeimter Gerste oder Kartoffelstärke bereiten, enthält etwa  $\frac{2}{3}$  seines Gewichts Zucker und etwas mehr als  $\frac{1}{5}$  gummige Substanz.

---

## III.

## Ueber verschiedene Gegenstände der organischen Chemie.

von

FELIX D'ARCET.

(Institut no. 105.)

## 1. Wirkung des Broms auf den Doppelt - Kohlenwasserstoff.

Im zerstreuten Lichte bildet sich aus beiden Körpern eine ölige Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruche und zuckrigem Geschmacke. Das spec. Gew. derselben ist 2,128, bei 13°, sie siedet bei 130° und verflüchtigt sich vollständig ohne Zersetzung. Im reinen Zustande bildet der Bromkohlenwasserstoff eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche.

Die Zusammensetzung derselben ergab sich durch den Versuch zu:

Kohlenstoff	13,435
Wasserstoff	2,321
Brom	84,244

Formel:  $C_4 H_4 Br_4$ 

Die Dichte des Dampfes wurde durch den Versuch zu 6,37 bestimmt. Ammoniakgas ist ohne Wirkung darauf. Mit Brom gemengt und dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt es sich nicht in Bromkohlenstoff, und es findet keine Bildung von Bromwasserstoffsäure statt. \*)

## 2. Wirkung des Jod auf Doppelt - Kohlenwasserstoff.

Im zerstreuten Lichte findet eine langsame Einwirkung statt, setzt man das Ganze aber der Sonne aus, so bilden sich schnell Krystalle, welche, ungeachtet des Gasüberschusses, immer eine gewisse Menge Jod zurückhalten und gelb gefärbt sind. Diese Krystalle kann man durch Waschen mit Kali und Ammoniak, oder besser durch Destillation bei sehr niederer Temperatur mit Quecksilber, sehr rein und völlig farblos erhalten. In dieser Gestalt bilden sie kleine seidenartige, sehr fein zertheilte Büschel, von perlmutterartigem Glanze. Sie schmelzen bei 70° und zersetzen sich so nahe bei ihrem Schmelzpunkte, dass es unmöglich war, die Dichte des Dampfes zu bestimmen.

\*) Diese Angabe widerspricht allen bekannten Erfahrungen. D. R.

Der Jodkohlenwasserstoff zersetzt sich freiwillig bei der gewöhnlichen Temperatur, sowohl an der Luft als im luftleeren Raume. Er besitzt einen ätherischen Geruch, der aber minder angenehm als der des Bromkohlenwasserstoffs ist und immer an den Jodgeruch erinnert. Der Geschmack ist süß, sein Dampf greift die Augen stark an und bewirkt Betäubung. Ammoniak ist ohne Wirkung darauf. Die Zusammensetzung ergab sich wie folgt:

Kohlenstoff	8,505
Wasserstoff	1,600
Jod	89,895
Formel:	$C_4 H_4 J_2$

Die Dichte seines Dampfes würde, der Berechnung zufolge, sein: 9,697, wenn man annimmt, dass die Stoffe eine gleiche Condensation erleiden, wie im Bromkohlenwasserstoff und im Chlorkohlenwasserstoff.

3. *Wirkung des Eisens auf Benzoësäure in höherer Temperatur.*

Lässt man Dämpfe von Benzoësäure über glühendes Eisen gehen, so erhält man ein gelbliches flüssiges Oel, von empyreumatischem, und zugleich dem der bittern Mandeln ähnlichem Geruche. Wird das rohe Product im Wasserbade destillirt, so hinterlässt es einen Rückstand von Theer und es geht in eine farblose, sehr dünnflüssige, eigenthümlich riechende Substanz über, die bei 86° siedet und bei — 60° gefriert.

Die Zusammensetzung derselben ist:

Kohlenstoff	92,065
Wasserstoff	7,935
Formel:	$C_{24} H_{12}$

Diese Substanz ist demnach *Benzin*. Ist die Temperatur sehr hoch, so erhält man Kohlenoxyd, bei dunkler Rothglühhitze aber nur Kohlensäure.

Man erhält auch Benzin durch Destillation eines Gemenges von bezoësaurem Kali mit arseniger Säure.

4. *Wirkung des Eisens auf Campher bei höherer Temperatur.*

Leitet man Campherdampf über glühendes Eisen, so setzt sich im Recipienten ein dünnflüssiges, gelbliches Oel ab. Versucht man dieses erste Product im Wasserbade zu destilliren,



### 30 D'Arcet, über verschiedene Gegenstände etc.

so erhält man kein Destillat, erst wenn man die Temperatur bis zu  $145^{\circ}$  ungefähr erhöht, geht eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, die leichter als Wasser und von aromatischem, eigenthümlichem Geruche ist, ganz unähnlich dem des Camphers, wenn die Operation langsam geleitet worden ist.

Die Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	92,35
-------------	-------

Wasserstoff	7,65
-------------	------

Formel:  $C_{24} H_{12}$

Diese Substanz siedet bei  $140^{\circ}$ .

---

# Mineralfarben.

---

## I.

### *Ueber Bremergrün und Mineralblau.*

Herr Dr. Heeren hat über diesen Gegenstand in den *Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königreich Hannover*, 2. Lieferung, eine Abhandlung geliefert, die wir hier auszugsweise mittheilen.

Die gewöhnliche Angabe, als sei das Bremergrün kohlen-saures Kupferoxyd, ist nach dem Verf. unrichtig, und die bisher veröffentlichten Vorschriften zur Bereitung dieser Farbe (namentlich auch die in diesem Journ. Bd. 2. S. 521. von Bley angegebene) sollen kein Bremergrün liefern. Aus ziemlich zuverlässiger Quelle erfährt der Vf. folgende Bereitungsweise, die er jedoch noch nicht hat prüfen können.

40 Gew. Th. zerschnittener Kupferbleche werden mit 12 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser übergossen und hierauf 24 Theile Kochsalz hinzugerührt. Das Ganze bleibt nun längere Zeit stehen (je länger desto besser), ein halbes Jahr und darüber. Hierauf wird das gebildete grünliche Pulver (basisch-salzsaureres Kupferoxyd) mit Wasser abgeschlämmt und endlich durch Uebergießen mit einer Kalilauge in reines Kupferoxydhydrat verwandelt, wobei es seine blaue Farbe annimmt. Endlich muss es mit reinem Wasser bis zur Entfernung der letzten Antheile Kali ausgewaschen werden, worauf es dann getrocknet wird. Das Aufbrausen, welches das meiste Bremergrün beim Uebergießen mit Säuren bewirkt, rührt von einem geringen Gehalte an kohlen-saurem Kalke her, der durch die, vermittelst Kalk ätzend gemachte Lauge, hineingebracht wird.

Eine andere Bereitungsart, wonach man ein Product bekommt, das der chemischen Zusammensetzung nach vollkom-

men und dem äussern Ansehn nach nahe genug mit dem Bremergrün übereinkommt, fand der Verf. früher selbst auf; nämlich: 1 Pfd. Kupfervitriol nebst  $\frac{1}{2}$  Pfd. Kochsalz werden zusammen in 5 Pfund heissem Wasser aufgelöst. Diese Auflösung wird nach dem völligen Erkalten langsam, unter beständigem Rühren, zu einer klaren Auflösung von 12 Loth guter Pottasche in  $2\frac{1}{2}$  Pfd. Wasser gegeben. Es entsteht anfänglich ein bläulicher Niederschlag von kohlensaurem Kupfer, der sich aber bald unter Aufbrausen in ein grünliches Pulver von basisch-salzsauerm Salz verwandelt. Mit dem Zusatze der Kupferauflösung fährt man fort, bis kein Brausen mehr dadurch bewirkt wird, und ein wenig vom Niederschlage von der Flüssigkeit abfiltrirt, bläulich-grün erscheint. Man lässt nun den Niederschlag sich setzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt reines Wasser hinzu und wäscht auf diese Weise noch einige Male aus. Endlich übergiesst man den Niederschlag mit ätzendem Kali, wodurch er blau wird, worauf man ihn genau auswäscht und trocknet.

Das so gewonnene Bremergrün steht dem ächten an Lebhaftigkeit der Farbe ein wenig nach und kommt etwas theurer zu stehen, hat aber den Vorzug vor jenem, dass es in wenig Tagen hergestellt werden kann. \*)

Durch unmittelbaren Niederschlag von Kupfervitriollösung durch Aetzkali bekommt man ein Product, das zu harten und schweren Klumpen zusammentrocknet, schwer zu reiben ist und wenig trocknet.

\*) Herr Director Karmarsch hat mehrmals nach der hier gegebenen Vorschrift gearbeitet, und dieselbe als leicht und sicher erprobt. Wohlfeiler (wegen Ersparung der Pottasche) aber weniger gut ist die Methode, feine geschlämmte Kreide mit salzsauerm Kupferoxyd so lange zu digeriren, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkt wird, dann das entstandene basisch-salzsauere Kupferoxyd mit Aetzkalilauge zu übergiessen. Das basisch-salzsauere Kupferoxyd kann an sich als Farbe dienen, man erhält es noch schneller, wenn einer kochenden Milch von Kreide und Wasser die Kupferauflösung portionenweise zugesetzt wird, bis ein neuer Zusatz kein Aufbrausen mehr erzeugt. Die salzsauere Kupferauflösung wird zu diesem Zwecke rein genug dargestellt, indem man 2 Theile Kupfervitriol und 1 Theil salzsauren Kalk zusammen in Wasser auflöst und den niederfallenden Gips durch Filtriren absondert. Nach der Zersetzung der Kupferauflösung mittelst Kreide bleibt eine Auflösung von salzsauerm Kali, welche man mit Kupfervitriol vermischen kann, um von Neuem salzsaures Kupferoxyd darzustellen.

Bei der Analyse einer Sorte Mineralblau fand sich das interessante Resultat, dass die Basis desselben — d. h. die Substanz, wodurch der Farbestoff verdünnt ist, in Kieselerde, wahrscheinlich als Hydrat, bestand.

Da die Anwendung der Kieselerde zu diesem Zwecke neu zu sein scheint, verdient dieselbe alle Aufmerksamkeit, da das Kieselerdehydrat durch seine Unauflöslichkeit in Säuren sich sehr gut zur Verdünnung von Farbestoffen eignet. Man wird dasselbe durch Glühen von gleichen Theilen Quarzsand und Pottasche mit ein wenig Kohlenpulver, Auflösen der geschmolzenen Masse in kochendem Wasser und Sättigung mit verdünnter Schwefelsäure, wobei das Kieselerdehydrat in Gestalt von gallertartigen Flocken ausgeschieden wird, bereiten und durch Zusammenreiben mit dem Farbestoffe vermischen können. In einigen Fällen, so auch bei dem Mineralblau, kann die Kieselerde mit dem Farbestoffe zugleich niedergeschlagen werden; wodurch eine um so innigere Vermischung beider bewirkt wird.

Wenn man die Kieselerde durch Sättigung des Kali mit Kohlensäure, welche sich durch Verbrennung von Kohlen in hinreichender Menge erhalten lässt, niederschlägt, so würde man den grössten Theil der Pottasche immer wieder gewinnen und zu derselben Operation wieder benutzen können.

---

## II.

### *Ueber die Darstellung eisenfreier Mangansalze.*

Da die Anwendung der Mangansalze in der Technik theils schon Eingang gefunden hat, theils noch weitem Eingang sich zu verschaffen verspricht, so theilen wir in kurzem Auszuge einige neuerlich vorgeschlagene Darstellungsmethoden für dieselben mit, die, wenn sie auch gerade nichts Neues enthalten, doch sich durch Einfachheit und Wohlfeilheit empfehlen.

Zeller \*) fand, dass es keineswegs schwer sei, eisenfreie Manganoxydulsalze zu erhalten, indem Glühen des Salzes und öfteres Umkrystallisiren meist hinreiche, vorzüglich wenn

\*) Würtemb. Correspondenzblatt und daraus Pharmaceut. Centralblatt No. 14. 1835.

man die Arbeit etwas in die Länge zieht und nur gelegentlich besorgt, indem sich dann das Eisenoxydul höher oxydirt und als Oxyd oder basisches Oxydsalz ausscheidet. Da es dem Verf. vorzüglich darum zu thun war, den Manganoxydulsalzen eine ausgedehntere medicinische und technische Anwendung zu verschaffen, als bisher geschehen zu sein scheint, so richtete er sich natürlich vorzüglich auf Auffindung einer leichten und wohlfeilen Gewinnungsart derselben. Dazu boten sich ihm natürlich zunächst die bei Bereitung des Sauerstoffs und Chlors aus Manganhyperoxyd bleibenden Rückstände dar. Die Benutzung derselben schien ihm um so wichtiger, als bei der immermehr zunehmenden technischen Anwendung des Chlors und Chlorkalks eine ungeheure Menge dieser Rückstände ungenutzt weggeworfen wird.

Was zuerst den Rückstand von der Sauerstoffbereitung betrifft, so spült man ihn mit warmem Wasser aus der Retorte, verdunstet ihn zur Trockne, glüht im hessischen Tiegel bis zur Zersetzung des Eisensalzes, zieht mit Wasser aus und lässt krystallisiren. Der Verf. erhielt einmal selbst ohne Glühen ein eisenfreies Salz, als er den Rückstand mehrere Monate lang hatte stehen lassen.

Die Rückstände der Chlorbereitung sind natürlich verschiedenen, je nachdem Kochsalz und Schwefelsäure oder Salzsäure allein mit dem Braunstein zusammengebracht wurde. Jener enthält ausser dem eisenhaltigen schwefelsauren Mangansalze noch ein Doppelsalz desselben mitschwefelsaurem Natron, dieser enthält nur Chlormangan mit Chloreisen. In beiden Fällen aber, nachdem man im ersten das Glaubersalz durch Krystallisation entfernt hat, kann man durch langsames Verdunsten der eisenhaltigen Mutterlauge, gelindes Glühen des Rückstandes, Wiederauflösen und öfteres Umkrystallisiren ein fast eisenfreies Salz erhalten. Besser thut man jedoch, die filtrirten Chlorrückstände mit kohlen-saurem Natron oder Kali im Ueberschuss zu fällen. Schon wenn man die Fällung in verschiedenen Absätzen vornimmt, halten die letzten Niederschläge nur noch wenig Eisen; fällt man aber Alles auf einmal, setzt einen Ueberschuss des kohlen-sauren Alkalis zu und digerirt einige Zeit damit, so erhält man ein völlig eisenfreies kohlen-saures Manganoxydul, aus dem sich dann leicht alle andern Salze darstellen lassen. Die so dargestellten

eisenfreien Manganoxydulsalze haben aber noch einen geringen Kupfergehalt, der, vor medicinischer Anwendung wenigstens, durch Schwefelwasserstoff zu entfernen ist.

Der Verf. meint nun, da es so leicht sei, Manganoxydulsalze zu erhalten, so solle man ihnen doch in medicinischer und technischer Hinsicht mehr Rücksicht schenken, als bisher. In technischer Beziehung könnten die Manganoxydulsalze als desoxydirend in vielen Fällen den Eisenvitriol ersetzen, wie denn auch neuerdings von Saladin das Chlormangan zur Desoxydation des Indigo vorgeschlagen worden ist. In den Indienne-Fabriken Frankreichs und der Schweiz soll das Manganoxydul zur Erzeugung der sogenannten Bister- oder Tabakfarben verwendet werden, indem man es durch oxydirende Körper in Oxyd überführt. \*)

Zwei andere Methoden zur Bereitung reiner Mangansalze sind von Th. Everitt \*\*) angegeben worden. Das Verfahren Faraday's mit salzsaurem Ammoniak, sagt der Verf., ist leicht auszuführen und giebt vollkommene Resultate, aber kostspielig, das von Turner, durch Mischung des Oxyds, welches von der Sauerstoffbereitung des Braunsteins mit  $\frac{1}{6}$  Kohle, Weissglühen des Gemenges, Auflösung in Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Schmelzen der Masse, giebt ebenfalls gute Resultate, ist aber langwierig und kostspielig. Dazu kommt noch, dass man zwar durch das erste Ausglühen in der Folge etwas Salzsäure erspart (indem keine als Chlor davongeht), aber indem man das Mangan auf Oxydul reducirt, zugleich auch das Eisen in einen solchen Zustand versetzt, dass es nach dem Auflösen in Salzsäure beim zweiten Ausglühen viel schwerer abzuscheiden ist, als wenn es im Zustande von Oxyd geblieben wäre.

Da ich eine grosse Menge eisenhaltigen salzsauren Mangans, welches bei der Chlorbereitung mit Salzsäure und gewöhnlichem Braunstein als Rückstand bleibt, zu meiner Verfügung hatte, so stellte ich eine Reihe von Versuchen mit dieser Flüssigkeit an, um das Eisen von dem Mangan abzuscheiden.

\*) Die Anwendung der Mangansalze zu diesem Zwecke ist in den sächsischen Kattundruckereien längst ganz allgemein eingeführt. D. B.

\*\*) The London and Edinb. phil. Magaz. no. 33. March. 1835.

Folgende beide Methoden kann ich hiezu als ganz genügend empfehlen.

*Erstes Verfahren.* Es beruht auf dem Umstande, dass, wenn eine Auflösung von salzsaurem Eisen, worin das Metall vollkommen oxydirt ist (was in obiger Flüssigkeit immer der Fall ist), zur Trockniss verdampft, und die Hitze dann allmählich erhöht wird, sich eine geringe Menge desselben als Eisenchlorid sublimirt, und der Rest in freie Salzsäure und zurückbleibendes Eisenoxyd zersetzt wird.

Die klar abgegossene oder filtrirte Flüssigkeit, welche gewöhnlich sauer und dunkel gefärbt ist, wird in einer Porcellanschale zur Trockniss abgedampft, wobei man eine Masse von kleinen hellgelben Krystallen erhält; die Hitze des Sandbades muss nun bedeutend erhöht, und die Masse beständig umgerührt werden, wobei darauf zu achten ist, dass die Seiten der Schale eben so gut wie der Boden derselben erhitzt werden; das Salz wird dann bald ein aschgraues Aussehen erhalten, und wenn man die Operation so lange fortsetzt, bis keine salzsauren Dämpfe mehr entweichen (wovon man sich überzeugt, indem man einen in Ammoniak getauchten Glasstab über die Masse hält), so erhält man dann, nachdem die Masse in Wasser aufgeweicht und filtrirt worden ist, eine farblose Flüssigkeit, die alles salzsaure Mangan und kein Eisen enthält, denn sie giebt mit eisenblausaurem Kali einen rein weissen Niederschlag. Man kommt noch schneller zum Ziele, wenn man das trockne gelbe Salz in einen gewöhnlichen eisernen Kochlöffel bringt, und mit einem Eisenstabe über schwachem Feuer so lange umrührt, bis es aschgrau wird, oder sich keine salzsauren Dämpfe mehr daraus entbinden. Die Hitze darf nie beinahe zum Röthglühen steigen, so dass die Masse in Fluss käme; bei kleinen Quantitäten kann man diesen Theil der Operation in einem Platintiegel vornehmen.

Hat man nun reines salzsaures Mangan, so lassen sich daraus alle anderen Mangansalze bereiten: das kohlen saure Mangan durch Fällen mit kohlen saurem Natron, Filtriren und Aus-süssen etc.; und aus diesem wieder alle übrigen Manganverbindungen.

Sollte der Braunstein ursprünglich Baryt oder Kalk enthalten haben, so müssen diese vor der Fällung mit kohlen saurem

rem Mangan aus der Auflösung entfernt werden, nämlich ersterer durch etwas schwefelsaures Natron, und letzterer durch ein wenig klee-saures Ammoniak. (Dieses schlägt jedoch nach Turner die letzten Spuren von Kalk nicht nieder.)

*Zweites Verfahren.* Es beruht auf dem Umstande, dass kohlen-saures Mangan das Eisen aus den Eisenoxydauf-lösungen in der Siedhitze niederschlägt.

Man versetzt die filtrirte Auflösung von salzsaurem Eisen-oxyd und Manganoxydul mit einer geringen Menge kohlen-sauren Natrons, so dass etwas Eisenoxyd und kohlen-saures Man-gan niederfällt: dann kocht man die Flüssigkeit fünf oder zehn Minuten lang, wodurch sich das kohlen-saure Mangan wieder auflösen und das Eisenoxyd niederschlagen und ersetzen wird. Wenn man nach dem Filtriren einer kleinen Quantität der Auf-lösung findet, dass sie mit eisenblausaurem Kali einen bläuli-chen-Niederschlag giebt, und also noch etwas Eisen enthält, so setzt man noch etwas kohlen-saures Natron zu, und kocht die Flüssigkeit wieder; bei einiger Uebung erhält man auf diese Art die Auflösung ganz eisenfrei, während nur sehr wenig kohlen-saures Mangan in dem gefällten Eisenoxyd zurückbleibt. Die filtrirte Auflösung enthält nun bloss salzsaures Natron und alzsaures Mangan, und aus ihr lässt sich daher vollkommen reines kohlen-saures Mangan niederschlagen.

Will man sogleich reines salzsaures Mangan, frei von al-len Natron- oder Kalisalzen erhalten, so versetzt man die un-reine Manganauflösung, nachdem sie durch theilweises Abdam-pfen und Wiederauflösen von ihrem Säureüberschuss befreit wurde, mit einer zur Ersetzung des Eisenoxyds hinreichenden Menge kohlen-sauren Mangans, kocht sie einige Zeit, filtrirt etc.: oder wenn man gerade kein kohlen-saures Mangan hat, nimmt man einen Theil von der Flüssigkeit, schlägt daraus mit koh-lens-aurem Natron alles Eisen und Mangan nieder, und süsst den aus kohlen-saurem Mangan und Eisenoxyd bestehenden Nie-derschlag gut aus; dann nimmt man ihn noch feucht vom Fil-ter, setzt ihn der übrigen Flüssigkeit zu, und bringt sie wie vorher zum Kochen; alles Eisen wird dann niederfallen und durch Mangan ersetzt werden. Die Menge der Flüssigkeit, welche besonders gefällt werden muss, hängt von dem Gehalt der Auflösung an Eisen und freier Säure ab: bei meinen Ver-



suchen gab  $\frac{1}{20}$  der Auflösung einen zur gänzlichen Reinigung der übrigen  $\frac{19}{20}$  hinreichenden Niederschlag; ich hatte aber beinahe allen Säureüberschuss durch Abdampfen beseitigt.

Dieses Verfahren eignet sich besonders gut zur Reinigung einer Auflösung von salzsaurem Mangan, welche nur eine Spur Eisen enthält, indem man dabei die Mühe erspart, die ganze Flüssigkeit abzdampfen, und den Rückstand zu erhitzen. So hatte ich bei einem meiner Versuche eine starke Auflösung von salzsaurem Mangan, die nur eine Spur Eisen enthielt; diese ganz zur Trockniss abzdampfen und den Rückstand zu erhitzen, würde (da sie über ein Pfund Mangansalz enthielt) eine sehr langwierige Operation gewesen sein, indem man sie aber mit einigen Granen kohlen-sauren Mangans versetzte und eine Viertelstunde kochte, erhielt man sie ganz rein.

Diese Verfahrensarten gelingen jedoch nur dann vollständig, wenn das Eisen ganz auf der höchsten Oxydationsstufe ist; sollte noch Eisenoxyd zugegen sein, so müsste dieses vorher durch Salpetersäure in Oxyd übergeführt werden.

Nach dem zweiten Verfahren kann man auch den Rückstand, welchen man bei der Chlorbereitung mittelst Salz, Braunstein und Schwefelsäure erhält, vollkommen eisenfrei machen.

Der Färber, Töpfer, Glasmacher kann sich also nach diesen Methoden mit geringen Kosten alle Manganverbindungen chemisch rein verschaffen: die Abwesenheit alles Eisens ist aber bei vielen technischen Anwendungen derselben von grosser Wichtigkeit.

---

## Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

### 1) Ueber Kali und Jodgehalt des Karlsbader Wassers

vom

Prof. PLEISCHL in Prag.

(Briefliche Nachricht.)

Durch die Güte des Herrn Med. D. Ritter de Caro erhielt ich etwas von dem an mehreren Mauern in Karlsbad auswitternden Salze zur Untersuchung. Ich fand darin *Kali*, und wurde dadurch veranlasst, der Quelle nachzuspüren, aus welcher dieser Kaligehalt herrühren könnte. Ich liess mir unmittelbar aus Karlsbad das dort zum medicinischen Gebrauche bereitete Saiz mit einigen Krügen Sprudelwasser kommen, um darin nach *Kali* zu suchen.

Ich fand es in beiden.

Bei dieser Gelegenheit hatte Herr Apotheker Nentwich in Karlsbad, der die Wassersehung bereitwilligst besorgte, die Güte, mir eine Flasche voll Mutterlauge, aus welcher das Karlsbader Salz herauskrystallisirt war, zu übersenden. Leider kam der Krug mit der Karlsbader Mutterlauge zerbrochen und leer an, somit war ich ausser Stande, eine Untersuchung damit vorzunehmen.

Zugleich schrieb mir Herr Apotheker Nentwich folgendes: „Schon vor einigen Jahren suchte ich in der Mutterlauge „*Jod*, und erlaube mir, Sie hierauf aufmerksam zu machen und „theile Ihnen mein Verfahren zur geneigten Prüfung mit.“

„Nachdem ich eine Menge von etwa 2 Pfd. Mutterlauge „nach und nach abgedampft hatte, erschienen Kochsalzkrystal- „le; diese und der übrige Rückstand wurde bis zur Trockene „verdampft, und mit etwas Manganperoxyd vermengt, in ein

„hohes Cylinderglas gebracht. Nun schnitt ich von gleichem  
 „Papier 2 runde Scheiben, bestrich jede auf einer Seite mit  
 „gekochter Stärke, und legte eine davon bei Seite (welche zur  
 „Vergleichung dienen sollte) und deckte mit der andern das  
 „Cylinderglas so zu, dass die bestrichene Seite nach Innen kam.

„In diesen Deckel machte ich schnell eine Oeffnung, und  
 „zwar nur so gross, dass ich eine Glasröhre bis auf den Bo-  
 „den des Cylinderglases durchstecken konnte. Das Cylinder-  
 „glas setzte ich auf heissen Sand, und goss jetzt durch die un-  
 „ten und oben offene Glasröhre etwa 3 Drachmen concentrirter  
 „Schwefelsäure hinzu, worauf sich alsogleich gelbe Dämpfe  
 „entwickelten. Nachdem diese Dampfbildung aufgehört  
 „hatte, nahm ich den Deckel weg, verglich ihn mit dem bei  
 „Seite gelegten, und glaube eine deutliche blaue Färbung da-  
 „ran wahrgenommen zu haben. Durch Ihre geübte Hand an-  
 „gestellte Versuche werden sicher zur Wahrheit führen.“

So weit Herr Nentwich am 25. Februar 1835.

Da ich aus Mangel an Mutterlauge die Versuche nicht  
 gleich anstellen konnte, und erst im Juni l. J. durch die Güte  
 des Herrn Nentwich, 3 Krüge mit Karlsbader Mutterlauge  
 gefüllt erhielt, so kann ich erst jetzt ein Urtheil über das Vor-  
 handensein des *Jods* im Karlsbader Wasser abgeben, welches  
 allerdings *bejahend* ausfällt. Ich habe das *Jod* aus der Karls-  
 bader Mutterlauge ausgeschieden; ich habe die violetten, dem  
*Jod* eigenthümlichen Dämpfe gesehen; habe das Stärkehydrat  
 deutlich blau werden gesehen; habe deutlichen Jodgeruch be-  
 merkt; habe mit Aetzsublimat einen weissen, jedoch deutlich  
 röthlich gefärbten, mit schwefelsaurem Kupfer einen grünlich  
 braunen Niederschlag erhalten, und hoffe auch das *Jod* im ab-  
 geordneten Zustande daraus abscheiden zu können. — Das  
 Weitere wird ein späterer Aufsatz berichten. — Nun bin ich  
 zugleich darüber her, nach der dritten Drillingsschwester, dem  
*Brom*, zu suchen. Es wäre leicht möglich, dass auch dieser  
 Stoff, der Gesellschaft wegen, zugegen sei.

Dass die Menge des vorhandenen *Jods* sehr geringe sei,  
 wird man leicht glauben.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass der erste Gedanke  
 an das *Jod* und die erste Entdeckung desselben in dem Karls-

bader Wasser, dem Karlsbader Apotheker Herrn Nentwich, angehöre.

---

2) *Beobachtung des Falles eines Meteorsteines bei Löbau, in der königl. sächs. Oberlausitz, am 18. Januar 1835.*

Eingesendet von

Herrn Prof. D. FICINUS zu Dresden.

Es berichtet darüber ein Augenzeuge, Herr v. Gersheim, folgendes:

Am 18. Jan. ging ich auf der nördlichen Seite des Löbauer Stadtgrabens spazieren. Als ich mich ungefähr der Schmiede gegenüber befand, bemerkte ich das Meteor in unbedeutender Höhe. Dasselbe früher zu bemerken wäre bei der noch nicht späten Tageszeit (es war zwischen 4 und 5 Uhr Nachm.) unmöglich gewesen. Die Grösse des Meteors schien mir die eines kleinen Hühnereis zu sein. Mit ausserordentlicher Schnelligkeit bewegte es sich zur Erde und fast in demselben Augenblicke, wo ich es bemerkte, zersprang es, nahe dem Boden, mit einem geringen Knalle, ziemlich ähnlich dem einer zerplatzenden Kälberblase. Vor dem Zerspringen zeigte das Meteor ein sehr weissrothes Licht, aber die Stücke brannten, nachdem sie den Boden berührt hatten, mit heller, weisser, funkensprühender Flamme. Nachdem das Sprühen aufgehört, entwickelte sich ein starker unangenehmer Geruch, ungefähr, wenn ich mich nicht täuschte, dem zu vergleichen, welcher bei Auflösung von Zink in Schwefelsäure entsteht.

Der herbeigeeilte Schmiedegesell griff schnell nach einem der Stücke, behielt aber, indem er sich daran verbrannte, nur die jedes Stück äusserlich rund umgebende pulverartige Masse in den Händen. Mit möglichster Vorsicht suchte ich die übrigen, in den Boden etwas eingedrungenen und angeschmolzenen Stücke mit meinem Messer von dem Boden zu lösen, doch zerstäubte sogleich die äussere rothe Masse. Die Stücke blieben ziemlich lange warm, und behielten den erwähnten Geruch lange, auch nach dem Erkalten. Die grössten Stücke, von der Grösse einer Wallnuss, lagen nahe beisammen, die übrigen waren

## 42 Programm der holländ. Societät zu Harlem.

nach dem Erkalten so gross als Erbsen, und auf einem Raume von ungefähr 5 Schritten zerstreut.

Der Himmel war an diesem Tage heiter und zeigte nichts Ungewöhnliches.

Der Meteorstein ist schlackig porös, die Blasenräume sind mit rothem Pulver, ähnlich dem rothen Eisenoxyde, innen überzogen; wo dieses fehlt, zeigt sich die Masse eisenfarbig metallisch glänzend, an einigen Stellen zu sehr kleinen Kugeln geschmolzen. Er ist leicht zu pülvern; das Pulver wird vollständig vom Magnete gezogen

---

### 3) Auszug aus dem Programme der Holländischen Societät der Wissenschaften zu Harlem, für 1835.

Die Societät hat ihre 83ste Jahressitzung gehalten den 23sten Mai.

Der goldenen Medaille würdig hat sie erachtet:

1) Eine Denkschrift in französischer Sprache über ihre in den Programmen für 1833 und 1834 aufgestellte Preisaufgabe, die Höhlen in den Kalkgebirgen betreffend. — Um überdies die eigenthümlichen Verdienste dieser Denkschrift anzuerkennen, hat die Societät beschlossen, dieser Medaille eine Gratification von 150 Fl. Holländ. beizufügen. — Der Verf. dieser Denkschrift ist Marcel de Serres, *Professor der Mineralogie und Geologie bei der Facultät der Wissenschaften zu Montpellier.*

2) Eine Denkschrift in holländischer Sprache, über die homöopathische Theorie, als deren Verf. sich erwiesen hat: J. P. Scheltema, *Doctor der Medicin zu Arnhem in Geldern.*

Die Societät hat für gut befunden, die folgenden neun Fragen zu wiederholen, zur Beantwortung vor dem ersten Januar 1837.

I. „Welches ist das wirksame Princip der narkotischen Pflanzen, insbesondere derer aus der natürlichen Familie der *Solaneen*? Lässt es sich daraus abscheiden und von den anderen Bestandtheilen trennen? Welche Eigenschaften besitzt es und worin besteht die Verschiedenheit desselben in den verschiedenen Pflanzenarten? In welchen Pflanzenarten ist es vor-

zugsweise enthalten? Was hat man bei der medicinischen Anwendung dieser Pflanzen zu beobachten, namentlich in Hinsicht auf Zubereitung und Form, in denen man sie verabreichen muss?“

Man sehe die neuesten Versuche über die *Belladonna* und das *Bilsenkraut* von R. Brandes, Geiger und Hesse, in den *Annalen der Pharmacie*, herausgegeben von Brandes, Liebig und Geiger. Bd. I. und V.

II. „Welche Veränderungen erleidet das Wasser bei der Vegetation? Ist es nur das *Vehikel* des nährenden Stoffs, oder wird es wohl in seine Elemente dabei zersetzt? Welche Beobachtungen und Versuche beweisen das Eine oder das Andere auf unbestreitbare Weise, und was lässt sich für die Aufklärung des Wachsthums und der Ernährung der Vegetabilien daraus herleiten?“

III. Da der Gebrauch des Schwefels bei der Zubereitung verschiedener Weinsorten unvermeidlich zu sein scheint, während der Zeitpunkt seiner Anwendung sehr unsicher ist, so fragt die Societät: „In wie fern ist der Schwefel von Nöthen zur Zubereitung der Weine verschiedenen Alters und Ursprungs? — Welche Erscheinungen bieten diese Weine dar während ihrer Behandlung mit Schwefel? — Welche Producte scheiden und bilden sich bei diesem Verfahren? Wie lassen sich diese Erscheinungen durch chemische Grundlehren erklären? — Welche praktischen Resultate können aus diesen Untersuchungen hervorgehen, geeignet, bei der Zubereitung der Weine mit Schwefel, sowohl hinsichtlich des Zeitpunctes seiner Anwendung, als hinsichtlich der anzuwendenden Quantität als Richtschnur zu dienen?“

IV. „Wie weit kennt man gegenwärtig die Eigenschaft einiger Pflanzen, durch welche der, im Frühjahre von den Wurzeln absorbirte Saft (*sève*) mit scheinbar unwiderstehlicher Kraft emporgetrieben wird, wie durch die von Herrn Hales in England mit dem Weinstock angestellten Versuche bewiesen zu sein scheint?“ Die Societät wünscht: 1) „dass diese Eigenschaft des Weinstocks von Neuem geprüft werde, indem man lange Glasröhren auf die beschnittenen Aeste eines Weinstocks befestigt und diese mit Quecksilber füllt, um das Uebergewicht der Kraft, welche den Saft des Weinstocks im Früh-

#### 44 Programm der holländ. Societät, zu Harlem.

jahr emporhebt, über die Gewalt des Quecksilberdruckes nachzuweisen; 2) dass man beobachte, in wie fern die Kraft, welche den Saft in solchem Uebermass in den Weinstock treibt, durch den Wechsel der Atmosphäre zu- oder abnehme; 3) in welchen anderen Bäumen eine ähnliche Kraft wahrgenommen worden ist; 4) welche begründete Meinung lässt sich über die Ursache dieser Eigenschaft selbst bilden?“

V. „Welches ist der Ursprung der unorganischen Materien in einigen Pflanzen, als der Kieselerde, des Kalkes, der alkalischen Salze, des Eisens, des Schwefels u. s. w.? Lässt sich mit Grunde vermuthen, dass diese Stoffe durch die Wurzeln absorbirt werden, oder scheint es, wenigstens in gewissen Fällen, dass eine oder die andere dieser Materien von der Pflanze selbst erzeugt worden sei?“

VI. „Hat man ausreichende Gründe zur Annahme der Meinung des grossen Naturforschers Cuvier: dass die tiefsten Meditationen, wie die feinsten Beobachtungen, nur im Geheimniss der Präexistenz der Keime ihren Zielpunct erreichen?“

Man sehe Cuvier, *le Regne animal distribué d'après son organisation*. Edition de 1829. Vol. I. Introd. pag. 17.

VII. „Was weiss man von der wachsenden Bewegung des Saftes, die in einigen Bäumen während des Augusts beobachtet worden ist (*sève d'Automne*)? In welchen Bäumen hat man in diesem Monat eine grössere Bewegung wahrgenommen? Können die über diese Eigenthümlichkeit gemachten Erfahrungen zu sicheren Proeeduren leiten, um Baumarten durch Inoculation zu vervielfältigen, die sich schwierig in anderer Weise vermehren lassen?“

Achard, *Biologie der Pflanzen*, S. 63 — 65. — Du Petit Thouars, *culture des arbres fruitiers*, p. 230. — Vaucher, *Mém. de Genève*, Vol. I. p. 1.

VIII. „Welche Kenntniss hat man von der Reproductionskraft einiger Gliederthiere erlangt? Welche Beispiele davon lassen sich als die schlagendsten hervorheben? Welche andere sind bis jetzt minder beobachtet worden? Welches nützliches Resultat kann man daraus herleiten?“

Eine kurze Auseinandersetzung der Geschichte der Reproduction der Hörner des gewöhnlichen Hirsches, mit Nachweisung ähnlicher jährlicher Productionen bei anderen Thieren muss in der Beantwortung des ersten Fragepunctes seine Stelle finden.

IX. Seit langer Zeit hat man vergeblich nach der Ursache geforscht, welche, zur Zeit des Keimens der Samenkörner, in welcher Lage diese sich auch befinden mögen, ihren Wurzeln gewöhnlich ein Vorwärtstreben, in senkrecht absteigender Richtung, und den Stengeln ein ähnliches in aufsteigender Richtung ertheilt, während man beim zunehmenden Wactsthume mehrerer Pflanzen verschiedene Richtungen des Vorrückens ihrer Wurzeln, Stengel und anderer Pflanzentheile wahrnimmt, welche eine den Pflanzen eigenthümliche Naturkraft anzudeuten scheinen, wie in den Schlingpflanzen, und die zu verfolgen, und so viel als möglich kennen zu lernen, von Nutzen sein dürfte. Die Societät verlangt daher: 1) „eine Abhandlung, welche die schlagendsten, an verschiedenen Orten und unter verschiedenen Umständen beobachteten, Beispiele dieser Art auseinandersetzt; 2) welche das Ergebniss neuer oder überzeugenderer Versuche enthält, geeignet zur Nachweisung, welchen bisher angenommenen Ursachen diese Erscheinungen nicht zugeschrieben werden können; und 3) welche, auf dem Wege der Deduction, den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft hinsichtlich dieses Gegenstandes, genau angiebt.“

Die Societät hat dieses Jahr folgende acht Fragen aufgestellt, zur Beantwortung

vor dem ersten Januar 1837.

I. Da der *Schwefel*, in Beziehung auf die Art seines natürlichen Vorkommens betrachtet, in sehr verschiedenen Localitäten und Begleitungen angetroffen worden ist, von denen einige der Vermuthung Raum gegeben haben, diese Substanz sei in ganz anderer Weise erzeugt worden, als die meisten übrigen Mineralien, oder wohl gar, sie entspringe aus organischen Körpern, so verlangt die Societät: „die Naturgeschichte des *Schwefels*, vorzüglich in Bezug auf seine Lagerung, wie auch auf die verschiedenen Verbindungen und Beziehungen, in welchen er vorkommt; und was sich von Allem diesen in Betreff seines Ursprungs und seiner Erzeugung in der Natur herleiten lasse.“

II. Da die Fortschritte der Chemie eine grosse Anzahl von Wegen kennen gelehrt haben, auf welchen sich durch Behandlung und Umänderung sehr verschiedener Substanzen Zucker bereiten lässt, so wird gefragt: „welche sind die verschiede-



nen Substanzen, aus denen sich durch chemische Operationen Zucker erzeugen lässt? Was für verschiedene Arten solchen Zuckers giebt es? Welche unter ihnen ist die nutzbarste und am meisten geeignet, die Stelle des Rohrzuckers und anderer gebräuchlicher Zuckerarten zu ersetzen?“

III. „Lässt sich in der Reihe fossiler Beste organisirter Körper, welche in sehr verschiedenen Zeiten, von den ältesten bis zu den jüngsten herab, existirt haben, eine stufenweise und fortschreitende Entwicklungsfolge einer zusammengesetztern Organisation, und eine grössere Vollkommenheit der organisirten Körper nachweisen?“

IV. „Welche sind die verschiedenen Thierarten, die das Pflahlwerk und andere Holzarbeiten in der Nähe unserer Küsten und Deiche an mehreren Orten durch Anbohren zerstören? Welches ist die Naturgeschichte und die vergleichende Anatomie dieser Thiere? Welches sind die bis jetzt zur Verhütung dieser Verwüstungen angewandten Mittel? Bieten uns endlich weitere, für die Naturgeschichte und vergleichende Anatomie angestellte Forschungen ein Vorbauungsmittel dar, welches den schon bekannten vorzuziehen wäre?“

Die Societät wünscht keinesfalls Wiederholung des schon Bekannten, bei Beantwortung dieser Fragen. Sie verlangt im Gegentheile, dass man durch neue Forschungen die von den Schriftstellern gelassenen Lücken ausfülle.

V. Eine ungeheure Menge verschiedener Gase entweicht mit den Quellwassern, fast in allen Ländern, aus dem Schoosse der Erde. Diese Gase sind an mehreren Orten aufgefangen und geprüft worden. — Die Societät verlangt: „dass diese Prüfung auf die Quellen, ausgedehnt werde, welche sich im Königreiche der *Niederlande* finden.“ Sie wünscht, „dass man sich durch genaue Untersuchungen und durch alle von der Physik und Chemie dargebotenen Hilfsmittel Ueberzeugung verschaffe, ob die Wasser unserer Quellen bei ihrem Herausstritt aus der Erde wirklich von Gasen begleitet werden, und dass man im Bejahungsfalle untersuche, von welcher Art die Zusammensetzung dieser Gase sei?“

VI. Die Forschungen des Dr. Rathke haben bewiesen, dass die Wasserkrebse, nachdem sie das Ei verlassen haben, keine bedeutenden Verwandlungen weiter erleiden, während, nach den

wichtigen Entdeckungen des Dr. Thompson, die Krabben ihren vollkommenen Zustand nur erst erlangen, nachdem sie mehrere Mittelzustände durchlaufen haben. — Dieser grosse Unterschied zwischen zwei von einander so wenig abweichenden Thiergattungen hat die Aufmerksamkeit der Societät auf sich gezogen. — Sie verlangt: „weitere Forschungen in dieser Hinsicht, und in Folge deren die, von genauen Abbildungen begleitete, Beschreibung der Entwicklung einer oder mehrerer Arten von Krabben, von ihrem Austritt aus dem Ei, bis zu ihrem vollkommenen Zustande.“

VII. Nach einigen Botanikern sollen Algen von wenig zusammengesetzter Structur, unter den Einfluss günstiger Umstände gestellt, sich entwickeln, und in sehr verschiedene und auf der Stufenleiter organisirter Wesen zu viel höher stehenden Gattungen gehörende Vegetabilien umwandeln, obwohl die nämlichen Algen, in Ermangelung dieser günstigen Umstände befruchtet werden und in ihrer ursprünglichen Form sich reproduciren sollen. — Die Societät urtheilt: dass, wenn man diese Beobachtungen ausser allen Zweifel stellen und in sicherer Weise den Uebergang zweier organisirten Körper in einander beweisen könnte, ein unermesslicher Schritt in dem Studium dieser Körper gemacht worden sein würde, und verlangt deshalb: „dass man jene Beobachtungen mit der grössten Sorgfalt wiederhole, dass man sie auf andere Vegetabilien ausdehne, welche noch nicht unter diesem Gesichtspuncte geprüft worden sind, und dass man endlich durch genaue Beschreibung und detaillirte Abbildungen beweise, ob dieser Uebergang eines organisirten Körpers in den andern wirklich begründet oder unwahr sei?“

VIII. „Welches sind die Substanzen, deren physische Eigenschaften verschieden sind, obwohl ihre chemische Zusammensetzung durchaus die nämliche ist, vorausgesetzt, dass sie die nämlichen Elemente, in gleicher Zahl und in derselben Weise verbunden enthalten?“

Die Societät wünscht: dass man durch entscheidende Versuche beweise, dass diese Körper hinsichtlich ihrer chemischen Natur auch wirklich in keiner Beziehung von einander abweichen, und dass man untersuche, welchem Umstand in diesem Falle ihre physischen Unterschiede zuzuschreiben sind.

Die Societät wiederholt folgende Fragen; zur Beantwortung vor dem ersten Januar 1836.

I. „Was hat sich bis jetzt hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Klimate und der verschiedenen Lebensweisen auf Erzeugung, Verschlimmerung, Erleichterung und Verhütung der Gicht (Podagra?) in der Erfahrung bewährt? Wie weit ist es gelungen, die wahre Natur dieser Krankheit besser kennen zu lernen? Und welchen Nutzen kann man daraus für die medicinische Praxis ziehen, um die Gichtanfälle zu verhüten, zu vermindern, oder, wenn sie vorhanden, sie erträglicher zu machen und auf die beste Weise zu behandeln?“

Man wünscht in der Antwort auf diese Frage nur Wohlerwiesenes zusammengestellt, und die Schriften, aus denen die Beobachtungen entlehnt worden, genau citirt zu sehen.

II. „Welches ist der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse in Betreff der Fortpflanzung der Fische aus verschiedenen Ordnungen? Lassen aus dem, was man davon weiss, nützliche Lehren für den Fischfang sich ableiten?“

III. „Besitzen die Vegetabilien eine eigenthümliche, von der des Mediums, in welchem sie sich befinden, verschiedene Wärme? Ist diese verschieden in den verschiedenen Theilen der Pflanze? Was ist die Ursache derselben? Wodurch wird die Wärme erzeugt, welche man im Momente des Aufblühens einiger Blumen, wie deren des *Arum*, beobachtet hat? Darf man diese eigenthümliche Wärme, allein oder theilweise, als die Ursache betrachten, vermöge welcher viele Pflanzen eine ziemlich strenge Kälte ohne Schaden ertragen können, während andere in hohen Temperaturen oder neben warmen Quellen wachsen und bestehen, und bewahren sich diese letztern unter solchen Umständen eine minder hohe Temperatur? Kann man von diesen Kenntnissen Anwendung machen auf die Pflanzencultur?“

Man sehe von Halden, *über die Temperatur der Vegetabilien*, Tübingen 1826, und Bory de St. Vincent, *sur la chaleur de Végétaux*. Journ. de Phys. T. LIX. S. 280. H. R. Göppert, *über die Wärmeentwicklung der Pflanzen*. Breslau, 1830.

IV. „Was lehrt die Erfahrung hinsichtlich der Erzeugung neuer Arten und Varietäten von Pflanzen durch die künstliche Befruchtung der Blüten der einen mit den Pollen

der anderen? Und welche Nutz- oder Zierpflanzen lassen sich in dieser Weise erzeugen oder vervielfältigen?“

Die Societät wünscht, dass diese Frage durch neue Versuche aufgeklärt werde.

V. „Wass weiss man über die Ursache der Bildung der sandigen Dünen, welche sich an verschiedenen Orten der Meeresküste Europa's, am Rande des atlantischen Oceans und des Nordmeers erheben, und einen Theil von Holland beschirmen? — Was weiss man, oder was lässt sich mit Grunde vermuthen in Betreff der Zeit, zu welcher diese Dünen sich gebildet haben, in Verhältniss zu den übrigen geologischen Formationen? Worin weicht ihr gegenwärtiger Zustand ab von dem vormaligen? — Welche Belehrung kann man aus der Geschichte des Landes ziehen, in Betreff der Ursache ihres Fehlens an mehreren Orten der Küste des Nordmeers, unter andern zwischen *Petten* und *Kamperduin*?“

VI. „Wie ist die Natur der in der Agricultur sogenannten sauren Bodenarten beschaffen? — Wie sind diese zusammengesetzt? — Welche Veränderungen erleiden sie durch die Operationen, wodurch man deren Verbesserung bezweckt, als durch den Zusatz anderer Substanzen, oder durch den Anbau gewisser Vegetabilien?“

VII. „Was weiss man aus Erfahrung über die nährenden Kraft mehrerer Vegetabilien, die man zum Viehfutter gebraucht, als des Klees, des Sparks, der Esparsette, der Lucerne, der Wicken, Linsen, Möhren, Runkelrüben und Erdäpfel, sämmtlich verglichen mit den gewöhnlichen Futterkräutern und dem Heu? — Lässt sich der Unterschied dieser Futterkräuter und ihr Einfluss auf die Viehmast (*engrais des bestiaux*), und auf die Menge und Beschaffenheit der Milchproducte, durch die chemische Kenntniss der Zusammensetzung und der constituirenden Grundstoffe dieser Pflanzen bestimmen, und was sind diess für Grundstoffe? — Welche sind, dem Ergebnisse einer solchen Prüfung zu Folge, die nährendsten?“

VIII. „Obgleich die Wirksamkeit der Räucherungen, vermittelt des *Chlors*, der *Kalk-* und *Natron-Chlorüre* (*Chlorites*), der *gasförmigen Salpeter-* und *Salzsäure* zur Desinfection der Luft, indem sie die materiellen Ursachen der Contagien zersetzen, ziemlich gründlich durch die Thatsachen er-

wiesen schien, welche man unter anderen in der Denkschrift des Herrn Dr. Stipriaan Luiscius (*Natuurk. Verhand. van de Holländ. Maatschappij der Wetensch. T. XIII. 5. 7.*) auseinandergesetzt findet, so scheint doch nichts desto weniger die Meinung einiger ausgezeichneten, sowohl deutscher, als englischer Aerzte, über die Wirkungslosigkeit dieser Räucherungen anzufangen, bei einigen Personen das Uebergewicht zu gewinnen, um so mehr als dieses Mittel zur Hemmung der Fortschritte der Cholera ungenügend erschienen ist. Die Societät fragt desshalb: „ob ausreichende Gründe vorhanden seien, die Wirksamkeit dieser Räucherungen zur Hemmung der Fortschritte der verschiedenen contagiosen Krankheiten in Zweifel zu ziehen; oder ob diese Wirksamkeit so gründlich erwiesen sei, dass man noch heutigen Tages dieser Räucherungen sich bedienen könne, um die Luft in den Krankensälen und in andern bewohnten Räumen zu desinficiren, ohne der so nöthigen Luftventilation Abbruch, und der Gesundheit der Kranken, insbesondere der Brustkranken, Schaden zu thun? Welche Räucherungen verdienen endlich nach Maassgabe der verschiedenen Umstände den Vorzug?“

IX. Herr W. Henry, ausgezeichneter Chemiker zu Manchester, hat unlängst sehr interessante Versuche bekannt gemacht, über das Vermögen mässig erhöhter Temperaturen, die Eigenthümlichkeit gewisser contagioser Stoffe zu vernichten, und insbesondere die Eigenschaft des Kuhpocken- und Scharlachfiebergiftes, diese Krankheit in gesunden Individuen hervorbringen. Diese Versuche verdienen sorgfältig wiederholt und vermehrt zu werden, um sichere praktische Folgerungen daraus ziehen zu können. In Folge dessen verlangt die Societät: „eine Denkschrift, gestützt auf, mit möglichster Sorgfalt von dem Verfasser selbst angestellte Versuche, über das Vermögen der Wärme, die Kraft contagioser Materien, andern gesunden Personen sich mitzutheilen, zu vernichten, und über die Art, wie man sich dieses Vermögens zur Desinfection verdächtiger Sachen, ohne Beschädigung derselben, bedienen könne.“

*Philos. Magaz.* 1831. Nov. S. 363 — 369. — Erdmann's *Journ. für techn. und ökonom. Chemie.* Bd. XIII. Heft 1. S. 10.

X. Da man seit langer Zeit eine grosse Verschiedenheit der Dauer des vegetabilischen Lebens in den Samenkörnern der

Pflanzen, von denen die meisten nicht länger als ein Jahr hindurch keimungsfähig sind, während andere diese Fähigkeit mehrere Jahre lang behalten, wahrgenommen hat, so verlangt die Societät „eine Abhandlung, welche alles auseinandersetzt, was die Erfahrung hinsichtlich der Censervation des vegetabilischen Lebens in den Samen und in den Pflanzen unter verschiedenen Umständen gelehrt hat, und nachher zeigt, was zu thun oder zu versuchen sei, um das vegetabilische Leben in verschiedenen Samenkörnern und in andern Pflanzentheilen auf längere Zeit zu erhalten, vorzüglich in Hinsicht auf solche Pflanzen von denen sich eine nützliche Anwendung machen lässt.“

XI. Da durch die Erfahrung bewiesen zu sein scheint, dass die Verschiedenheiten der aus Getreide, Früchten und andern vegetabilischen Substanzen bereiteten weinigen und geistigen Getränke, namentlich hinsichtlich ihrer berauschenden Eigenschaft, nicht einzig und allein von der in diesen Flüssigkeiten enthaltenen Alkoholmenge abhängen, sondern auch von einem flüchtigen oder wesentlichen scharfen Oele, welches darin vorhanden ist, so wird gefragt: „Welche geistige Flüssigkeiten enthalten die grösste Menge eines solchen wesentlichen Oeles? — In welcher Weise ist dieses davon zu trennen? — Bietet es einige Verschiedenheit dar, wenn es von verschiedenen Vegetabilien erhalten worden? — In wie fern kann es den geistigen Flüssigkeiten schädliche Eigenschaften mittheilen und in welcher Weise können diese verbessert werden?“

Siehe: Hennsmann's *Mem. de l'Acad. de Bruxelles* 1823.  
 Pelletier, *Journ. de Chim. méd.* 1825. Févr. 76. 1826.  
 S. 81. Bertillon und Guéretan, *ebend.* 1825. Févr. 78.  
 Aubergier, *Ann. de Chim. et de Phys.* XVI. 210. Korte,  
 Schweigger's *Journal* I. 274.

XII. „Wie bildet sich das Holz? Entsteht es unmittelbar aus dem Saft oder dem Cambium unter der Rinde, oder wird es vielmehr aus den Gefässen gebildet, welche aus den Knospen und Blättern niedersteigen, wie die Beobachtungen von Du Petit Thouars und von Buzareignes zu beweisen scheinen? Welche Nutzenanwendung lässt sich aus der genauen Kenntniss der Bildung des Holzes in Hinsicht auf die Cultur der Nutzhölzer ziehen?“

Man sehe Du Petit Thouars, *Essai sur la végétation*.

## 52 Programm der holländ. Societät zu Harlem.

*considérée dans la développement des bourgeois. Paris 1809. 8. — Buzareignes in den Ann. des Sciences naturelles. Vol. XIII.*

XIII. „Welche Natur und Zusammensetzung besitzen die detonirenden Substanzen, die man in der Chemie mit dem Namen der *Fulminate* (knallsauren Salze) bezeichnet? Kann man eine eigenthümliche Säure, die *Knallsäure*, daraus abscheiden und durch welches Verfahren? Wie kann man die heftige Explosion dieser Substanzen erklären; und kann eine so bedeutende, von einer sehr kleinen Menge dieser Substanzen erzeugte Wirkung dermaassen gefahrlos geleitet und angewandt werden, dass man einen nützlichen Gebrauch davon machen kann?“

Man sehe die Versuche der Herren Gay-Lussac, Liebig, Serullas, Kühn, Davy u. s. w. in den *Ann. de Chim. et de Phys.* XXV. 285. XLII. 183. Berzelius, *Jahresbericht* XII.

XIV. „Welchen Ursprung hat der Stickstoff in den animalischen Substanzen? Kommt er von den Nahrungsmitteln her, oder wird er durch die Respiration der Luft geschöpft, oder wird er wohl gar aus andern Elementen unter dem Einflusse der Lebenskräfte erzeugt? In welchem Zustand ist er darin enthalten; in organischer oder unorganischer Zusammensetzung?“

Die Societät wünscht, dass diese Frage durch neue Versuche aufgeklärt werde.

Siehe Macaire und Marcet, *Ann. de Chim. et de Phys.* 41. 371. Lassaigne und Yvart in der nämlichen Zeitschrift LIII. 421.

XV. Da die Aufmerksamkeit der Chemiker seit Kurzem neuerdings auf die plötzliche Veränderung geleitet worden, welche das Mehl, namentlich das der Samenkörner während des Keimens und des Wachsens und während der Gährung erleidet, und da die in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen, erwarten lassen, dass man durch fortgesetzte Forschungen dahin gelangen werde, die Erscheinungen und die Erzeugnisse der Vegetation und der thierischen Verdauung besser kennen zu lernen, so wird gefragt; „Worin besteht die Bildung der zuckerigen Materie und der andern Veränderungen des vegetabili-

schen Mehls, die beim Malzen, beim Keimen, in der Gährung und unter andern Umständen entstehen? Darf man diese Umbildung — ebenso wie die, welche man in den stärkemehlartigen Substanzen, z. B. in der Kartoffelstärke, durch Zusatz einer geringen Menge Ferment anregt, — der Thätigkeit eines eigenthümlichen Stoffes, den man so eben *Diastase* genannt hat, zuschreiben? Welche Natur besitzt dieser Stoff, und wie kann man ihn abscheiden und reinigen? Welche Vortheile könnte man aus diesen Untersuchungen hinsichtlich der Bereitung des Zuckers, des Branntweins und der übrigen Erzeugnisse mehlig-er Substanzen ziehen? Kann man durch die Thätigkeit einer ähnlichen Materie die plötzliche Umbildung erklären, welche die Nahrungsmittel bei der Verdauung der Thiere erleiden?“

Man sehe die Denkschrift von Payen und Persoz in den *Ann. de Phys. et de Chim.* LIII. 73.

XVI. In Berücksichtigung dessen, dass Verwandlung und Haushalt einer grossen Anzahl von Insecten noch unbekannt sind, und dass zu wünschen ist, unsere Kenntnisse möchten in dieser Beziehung weiter vorgerückt werden, insonderheit hinsichtlich der schädlichen Thiere dieser Klasse, um die besten Mittel zur Beschränkung ihrer Vermehrung daraus abzuleiten, wünscht die Societät: „1) Eine durch Abbildungen erläuterte Auseinandersetzung der Metamorphose einer Anzahl von mindestens 50 Insecten-Arten aus der Familie der *Coleopteren*, von denen die meisten, oder soviel als möglich, in Holland einheimisch sein müssen, und deren Metamorphose und Oekonomie noch nicht bekannt oder noch nicht beschrieben waren. — 2) Eine methodische Eintheilung der *Coleopteren*, mit Zugrundelegung der Metamorphose und der Structur der Larven und Puppen. — 3) Eine auf die Kenntniss der Metamorphose basirte Belehrung, über die geeignetsten Mittel, einer zu grossen Vermehrung dieser schädlichen Insecten zu begegnen.“

XVII. Da der Professor Brunner zu Bern eine neue Methode für die Zerlegung der atmosphärischen Luft vorge-schlagen hat, eine Methode, welche die Anwendung eines viel grössern Luftvolums, als die gewöhnlichen Verfahrungsweisen, gestattet und folglich sicherere Ergebnisse liefern kann, weil sie, indem man bestimmte Luftmengen durch mit geeigneten



Reagentien angefüllte Glasröhren hindurchstreichen lässt, nicht allein dazu dient, die relativen Mengen des Stickstoffs und Sauerstoffs anzuzeigen, sondern auch die übrigen Mischungstheile derselben, als Wasser, Kohlensäure, Salzsäure u. s. w. genau zu wägen und zu erkennen, so schlägt die Societät folgende Frage vor: „In wiefern ist die Analyse der Luft durch die eben bezeichnete Methode vervollkommenet worden? Welche Vervollkommnung kann dem erforderlichen Apparate noch gegeben werden, um jede nöthig erachtete Luftmenge zerlegen zu können? Welche positive Resultate hat diese Methode geliefert?“

S. *Ann. der Phys.* Bd. 103. S. 1 und ff.

XVIII. Da Herr Butter zu *Lymington* in *England* eine neue Heizungsmethode vorgeschlagen hat, die namentlich in der Anwendung von Wasser besteht, welches mit den Brennmaterialien, als Fischthran, Theer u. a. m. gemischt, in passender Weise auf den Feuerheerd geleitet, zersetzt wurde, und Hydrogen, Kohlenstoff und Sauerstoff in den geeignetsten Verhältnissmengen zu liefern im Stande sei, um eine ziemlich grosse und in dem kleinsten Raume leicht zu regierende Hitze hervorzubringen, so verlangt man: „Eine genaue, auf Erfahrung begründete Beschreibung dieser neuen Heizungsmethode, so wie eine Belehrung auf die einfachste Weise, dieselbe zu bewerkstelligen und am passendsten zu verschiedenen Zwecken anzuwenden. Wie gross endlich sind die Kosten dieser neuen Methode in Vergleichung mit denen, welche der gewöhnliche Gebrauch der Kohlen, der Braunkohle und des Torfes verursacht?“

Man sehe unter andern *Dingler's polytechn. Journ.* Bd. I. S. 174 und 253.

XIX. „Wie ist der gegenwärtige Zustand der Kenntnisse in Hinsicht auf die Theorie des Düngers und der Verbesserung unfruchtbarer Bodenarten durch die bei uns oder in andern Ländern zu diesem Behufe gebräuchlichen Substanzen beschaffen? Welche Vortheile lassen sich für die Vervollkommnung des Ackerbaues in einigen Theilen dieses Königreiches daraus ableiten?“

**XX.** „Wie weit hat sich die neue Theorie, durch welche Herr Turpin die Vermehrung der Bäume mittelst der Inoculation und des Pfropfens zu erklären versucht, durch Beobachtungen bestätigt? Wie weit macht sie uns mit dem bekannt, was bei dieser Manier die Bäume zu vielfältigen vorgeht? und kann sie dazu dienen, diese zu vervollkommen?“

Man sehe *Mém. sur la greffe*, par Turpin in den *Ann. des Sciences natur.* T. XXIV. 280.

**XXI.** „Was weiss man von der Geschichte der Zugfische, insbesondere derer, welche zur Nahrung oder zu anderem Gebrauche dienen?“

Man wünscht die befragten Werke mit Genauigkeit angezeigt und durch eine kritische Prüfung den Grad des Glaubens beurtheilt zu sehen, den die benutzten Nachrichten verdienen.

**XXII.** „Was hat die Erfahrung in Betreff der Nützlichkeit des ringförmigen Kreisschnitts in die Rinde der Bäume, (Ringelns) behufs der Erhöhung ihrer Fruchtbarkeit, bewiesen? Bis auf welchen Punct ist diese Manier, den Ertrag an Früchten zu vermehren, dem gegenwärtigen Zustand der Pflanzenphysiologie gemäss zu erklären, und welche Regeln für die Ausführung dieses Verfahrens, ohne dass die Bäume beschädigt werden, noch dass man Gefahr laufe, dieselben zu verlieren, gewährt diese Erklärung?“

*S. Phil. Transactions.* Vol. XI.

Der Preis für eine recht genügende Antwort auf eine jede dieser Fragen ist eine Goldmedaille von 150 Fl. Werth, und überdiess noch eine Gratification von 150 Fl. Holländ., wenn die Antwort deren würdig erachtet wird. Die Antworten, in Holländischer, Französischer, Englischer, Lateinischer oder Deutscher Sprache (mit lateinischen Schriftzügen), sind recht leserlich geschrieben und postfrei, mit den üblichen Zetteln versehen, an den immerwährenden Secretär der Gesellschaft, Herrn van Marum zu adressiren.

---

#### 4) Ankündigung verkäuflicher Hüttenproductensammlungen.

Zu Beförderung des wissenschaftlichen Studiums der Hüt-

tenkunde, und um manchen geäußerten Wünschen entgegen zu kommen, er bietet sich die hiesige Mineralienniederlage, mit Genehmigung Es. Königl. Sächs. Oberbergamtes, Sammlungen von Hüttenproducten zum Verkauf zusammenzustellen, sobald auf diese Bekanntmachung eine hinlängliche Anzahl Bestellungen wird eingegangen sein, um die Kosten des Unternehmens zu decken. Es werden daher zuvörderst Aufträge abgewartet.

1) auf Localsammlungen, oder Zusammenstellungen der Producte eines Hüttenwerkes, und zwar:

der Freiburger Silberhütten nebst dem Amalgamirwerke, zu etwa 160 Nummern für	30 bis 35 Thlr.
der Saigerhüttenproducte von Grünthal, 100 Nummern	15 - 16 -
der Producte eines Eisenhüttenwerkes, 80 Nummern	10 Thlr.
der Producte eines Zinnwerkes	6 -
- - - Schwefelwerkes	4 -
- - - Vitriolwerkes	3 bis 4 Thlr.
- - - Alaunwerkes	3 - 4 -

2) Auf Suitensammlungen, in welchen die Producte verschiedener Hütten nach ihrer chemischen Beschaffenheit sich aufgestellt befinden. Je nach dem Umfange derselben, und je nachdem auch ausländische Producte verlangt werden, kann ihr Preis von 5 bis 50 Thaler variiren.

3) Auf einzelne, für Metallurgie, Chemie und Geognosie interessante Stücke, deren Preis im Voraus sich nicht bestimmen lässt.

Aufträge werden portofrei erbeten, und die Kosten für Emballage werden besonders berechnet.

Wenn übrigens binnen Jahresfrist eine hinreichende Anzahl Bestellungen eingehen, dann wird zur Zusammenstellung der bestellten Sammlungen verschritten, und zu seiner Zeit anderweit bekannt gemacht werden, wenn solche, gegen Einzahlung der Preise, verabfolgt werden können.

Freiberg, am 16. Mai 1835.

Die Bergakademische Mineralienniederlage.

# Allgemeine Chemie.

---

I.

## Abhandlung über die chemische Verbindung und Scheidung,

VON  
LUDWIG SCHNAUBERT.

**H**öchst wichtig muss es dem forschenden Chemiker sein, nicht allein die Eigenschaften der Körper, die Bestandtheile derselben und ihr Verhältniss zu einander kennen zu lernen, sondern auch die Kräfte, welche letztere verbinden. Man hat seit langer Zeit als Ursache der chemischen Verbindung der Körper eine anziehende Kraft zwischen deren Bestandtheilen angenommen, ohne aber die Art der Anziehung und der daraus entstehenden Verbindung zwischen den einfachen oder zusammengesetzten Bestandtheilen der Körper gehörig zu unterscheiden. Und doch ist es gewiss, dass wir nur auf diesem Wege hoffen können, einst Licht über manche bis jetzt unerklärbare chemische Erscheinungen zu erhalten. Wir machen in Folgendem einen Versuch, diese Lücke der Wissenschaft auszufüllen, indem wir uns zum Gegenstand gegenwärtiger Betrachtungen die verschiedenen Arten der Anziehung und Trennung, und der sich darauf gründenden chemischen Verbindung und Zersetzung der Körper gewählt haben.

### Erster Abschnitt.

#### *Von der Anziehung der Körper.*

Die Kraft, welcher alle wägbare Materie unterworfen ist, die alle Himmelskörper in ihrer steten Bahn erhält und solche

## 58 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

zu einem unendlichen Ganzen verbindet, nennen wir *Schwerkraft* oder *allgemeine Anziehung*. Sie steht in geradem Verhältnisse mit der Masse des anziehenden Körpers und in umgekehrtem mit dem Quadrate der Entfernung des angezogenen; was wir Schwere der auf der Erde befindlichen Körper heissen, ist die allgemeine Anziehung unseres Planeten auf diese. Die Erde zieht aber nicht allein alle wägbaren Stoffe nach dem Mittelpunkte an, und macht dass sich kein Theilchen von ihr verlieren kann, sondern genau genommen wird jeder wägbare Körper auf der Erde auch von solchen ihm nahen Körpern angezogen, die ihn an Masse um ein höchst Vielfaches übertreffen, und ausser der Richtung liegen, in der seine eigene Masse nach dem Mittelpunkte der Erde angezogen wird, welche Anziehung wir *Massenanziehung* nennen. Demnach drückt die *Schwere* oder das *absolute Gewicht* der Körper die Anziehung aus, welche der ganze Erdball auf solche ausübt, weniger der *Massenanziehung*, die aber gegen die Anziehung der Erde als unendlich klein, nur dann in Betracht kommt, wenn Körper sich wirklich oder beinah berühren.

Von der allgemeinen Anziehung der Körper unterscheidet sich ihre *eigenthümliche* dadurch, dass sie von der besondern Beschaffenheit der Körper abhängt und nur dann wirksam ist, wenn die Theile derselben mit einander in Berührung kommen. Es zerfällt die eigenthümliche Anziehung:

1) In die *mechanische Anziehung*, und solche wieder in

a) Die *Cohäsion* oder Anziehung der gleichartigen Theile der Körper zu einander, welche sich besonders durch Zusammenhang der festen Körper zu erkennen giebt, von einer mechanischen Kraft aufgehoben werden kann, und mit der gebundenen Wärme die Form der Körper, besonders der festen, bestimmt. — Sie äussert sich zuweilen durch ein gewisses Gefüge oder eine besondere regelmässige Anordnung der gleichartigen Theile um einen oder mehrere Mittelpunkte, wie beim Krystallisiren, welche Erscheinung wir einer *speciellen Cohäsion* zuschreiben und sie von der allgemeinen unterscheiden, die allen gleichartigen Theilen in gleichem Masse zukommt.

b) Die *Adhäsion* oder *Flächenanziehung* verschiedenartiger Körper zu einander bei gleichem oder ungleichem Formgustande, die sich durch einen schwachen Zusammenhang äus-

sert, und ein ungleichartiges Ganzes hervorbringt, das durch mechanische Kraft getrennt werden kann.

2) In die *physische Anziehung* oder die Verwandtschaft der Körper zu unwägbaren Stoffen, namentlich zur Elektrizität und Wärme in scheinbar freiem und zu letzterer auch in gebundenem Zustande, nach gewissen von der Beschaffenheit der Körper abhängenden Verhältnissen. Da durch die Verbindung mit der Wärme die Körper ausgedehnt werden, so ist ihre physische Anziehung zu dieser der Cohäsion in ihren Wirkungen entgegengesetzt; und bestimmt mit ihr den Formzustand der Körper, in einem vorwaltenden Verhältnisse, vorzüglich den der Dünste und Gase; von den festen vereinigt sie die mechanisch getrennten gleichartigen Theile wieder zu einem Ganzen, indem sie dieselben unverändert erst in einen ausgedehnteren Zustand versetzt, wie solches beim Schmelzen vorher zertheilter Metalle geschieht.

3) In die *chemische Anziehung* oder *Verwandtschaft*, wovon hier besonders die Rede, welche das Streben ungleichartiger Körper ist, sich gegenseitig vollkommen zu durchdringen und zu einem Körper zu verbinden, dessen Eigenschaften von denen seiner Bestandtheile mehr oder weniger verschieden sind. Sie unterscheidet sich wesentlich von der mechanischen und physischen Anziehung, obgleich beide auf die chemische einen grossen Einfluss haben, und sie sowohl befördern als verhindern können. Die chemische Anziehung zwischen zwei Körpern ist ruhend, wenn sie sich schon verbunden haben oder Umstände ihre Wirksamkeit nicht zulassen. Indessen bemerken wir in allen Fällen eine sehr ungleiche Stärke der chemischen Anziehung, im Allgemeinen um so grösser, je verschiedenartiger die Körper, je einfacher ihre Zusammensetzung ist, und wo ein Körper mit einem Ueberschusse eines andern zusammenkommt.

## Zweiter Abschnitt.

### Von der chemischen Verbindung.

Chemische Verbindung nennen wir die Vereinigung mehrerer verschiedener Körper zu einem gleichartigen Ganzen. Ueber das was hierbei erfolgt, hegen die Chemiker vorzüglich zwei Meinungen: nach der ersten atomistischen durchdringen sich

## 60 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

die Körper so, dass in die Zwischenräume des einen unendlich kleine bestimmt geformte Theilchen des anderen Körpers dringen, sich also die Theilchen beider unverändert neben einander lagern; nach der andern, dynamischen, Ansicht, welcher wir zugethan sind, durchdringen sich die Körper vollkommen, so dass in jedem denkbaren Punkte der chemischen Verbindung, keiner von beiden Körpern mehr als solcher vorhanden ist. Was die vollkommene Durchdringung der verschiedenartigen Körper bei ihrer chemischen Verbindung anbetrifft, so wird sie ausser der oft dabei Statt findenden Durchsichtigkeit auch dadurch bewiesen, dass die Wärme die einfachen Körper in jedem Formzustande eben so wie die zusammengesetzten gleichförmig durchdringt und ausdehnt, was nicht möglich wäre, wenn die Bestandtheile der letzteren sich nicht in vollkommener Durchdringung befänden. Nach geschehener Verbindung der Körper muss ihre gegenseitige Anziehung aufhören wirksam zu sein und in das Gleichgewicht kommen, wenn sich jene in dem Verhältnisse vorfinden, wonach sie sich vereinigen können; ist aber eine gewisse Menge von einem der sich verbindenden Körper im Ueberschusse vorhanden, so behält er die ihm zukommende Anziehungskraft eben so unverändert, als wenn er mit der entstandenen Verbindung nicht in Berührung wäre. Es ist also bei der chemischen Anziehung derselbe Fall als bei der mechanischen Bewegung zweier Körper gegen einander bis zur Berührung, wo bei ungleicher Masse der schwerere Körper von seiner Bewegungskraft nur so viel verliert, als die des leichtern beträgt. Uebrigens ist die Ursache der chemischen Verbindung ohne Zweifel die chemische Anziehung, welche wir als eine specifische, durch Umstände modificirte Eigenschaft der Körper ansehen, die für uns eben so unerklärbar ist, als die dabei erfolgende vollkommene Durchdringung der Körper.

Bei der chemischen Verbindung verschiedener Körper mit einander, muss die Cohäsion der festen vorher aufgehoben werden, wenn nicht etwa wenigstens einer der einwirkenden sich in einem flüssigen Formzustande befindet, nicht allein um die Berührungspunkte zwischen den Körpern zu vermehren, sondern auch damit sich die gebildete Verbindung, welche der nachfolgenden ein Hinderniss ist, von der Oberfläche der in Wirkung stehenden Körper entferne. Sind letztere aber schon

mit einander verbunden und in flüssigem Zustande, so begünstigt die Cohäsion deren Zersetzung und Verbindung eines ihrer Bestandtheile mit einem dritten Körper, wie solches z. B. bei der Zersetzung des basischen Bleioxydazetats durch Kohlensäure geschieht.

Die chemische Verbindung der Körper zerfällt in drei Arten, je nach dem ihre entfernten oder näheren Bestandtheile Anziehung zu einander äussern und bei ihrer Vereinigung die frühere Anziehung ihrer Bestandtheile aufgehoben wird oder nicht. Wir nennen die verschiedenen Arten der chemischen Verbindung: Grundmischung oder primitive, Neutralmischung oder secundäre, und Formmischung oder einfache Verbindung, wonach auch die chemische Anziehung eine primitive, secundäre oder einfache sein kann.

1) *Von der Grundmischung oder primitiven Verbindung.*

Diese ist eine Verbindung von zwei oder mehreren Elementen, nach bestimmten Verhältnissen, zu Körpern, deren chemische und physische Eigenschaften von denen ihrer Bestandtheile mehr oder weniger verschieden sind. Die Anziehung welche hierbei wirkt, ist, wie die Verbindung selbst, primitiv und gleichartig, auch wenn die Verbindung aus mehr als zwei Grundstoffen besteht, so dass die Anziehung zwischen allen wechselseitig und gleich ist, wenn sie gerade in der zur Grundmischung erforderlichen Menge vorhanden sind. Indessen sind solche Verbindungen von mehr als zwei Elementen bei unorganischen Körpern nicht gewöhnlich.

Es giebt Arten der primitiven Verbindung, welche nach unbestimmten Verhältnissen mehr von dem einen oder anderen ihrer Bestandtheile aufnehmen, z. B. die des Kaliums oder Eisens mit Schwefel. Diese Fälle scheinen Ausnahmen der Regel zu sein, nach welcher alle Verbindungen der Elemente unter sich primitiv sind und nur nach gewissen Verhältnissen erfolgen. Wenn wir aber erwägen, dass sowohl das Kalium als das Eisen sehr verschiedene Schweflungsstufen haben, so ist es wohl gemessener anzunehmen, dass die Verbindungen jener metallischen Körper mit Schwefel nach willkürlichen Verhältnissen gewisse bestimmte primitive sind, die sich unter einander oder mit einem ihrer Bestandtheile, wenn solcher im Ueber-



## 62 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

schusse vorhanden, einfach, also in unbestimmten Verhältnissen, vereinigen. Dasselbe gilt auch von sich verbindenden Körpern, die nur wenig von einander verschieden sind, und deswegen schwache Anziehung zu einander besitzen, wie solches bei der Verbindung mancher nicht metallischen Elemente unter sich, oder bei den metallischen der Fall ist, wobei Grundmischungen entstehen, die einfachen ähnlich sind, sowohl in Ansehung ihrer Eigenschaften als des unbestimmten Verhältnisses ihrer Bestandtheile.

### 2) Von der Neutralmischung oder secundären Verbindung.

In dieser Art der Verbindung ist es allgemeines Gesetz, dass zusammengesetzte Körper, welche meistens aus zwei Grundstoffen bestehen, immer zu zwei und zwei, nach bestimmten Verhältnissen des Gewichtes oder des Maasses, wenn sie gleichförmig sind, sich verbinden, wodurch ein neuer doppelt oder mehrfach zusammengesetzter Körper entsteht, dessen chemische und physische Eigenschaften von denen seiner Bestandtheile wesentlich verschieden sind. Die secundäre Verbindung unterscheidet sich dadurch von der primitiven, dass in jener die chemische Anziehung der Elemente unter sich ungleichartig ist. Haben wir nämlich zwei Körper ab und cd zu einem dritten ab + cd secundär verbunden, so ist die wechselseitige Anziehung zwischen a, b, c und d nicht eine gleiche, sondern die zwischen a und b und zwischen c und d ist grösser, als die zwischen a und c oder d, und zwischen b und c oder d. Obschon aber bei der secundären Verbindung der Körper ab und cd mit einander die vorige Anziehung zwischen a und b und zwischen c und d nicht aufgehoben, so ist doch dadurch solche geschwächt worden und zwar mehr oder weniger, je nachdem die Anziehung der Körper ab und cd zu einander grösser oder geringer ist. — Uebrigens versteht es sich von selbst, dass durch die Neutralmischung nicht immer neutrale Verbindungen entstehen, sondern diese nur mit Basen und Säuren bei Bildung von Salzen sich erzeugen, wenn sie sich in einem gewissen normalen Verhältnisse vereinigen. Zu dieser Art der chemischen Verbindung gehören auch die Doppelsalze aus zwei Oxyd- oder Haloidsalzen, so wie die Salze mit ihrem Krystallwasser und die Hydrate überhaupt, weil sie das Wasser nach

bestimmten Verhältnissen ihrer Bestandtheile binden, obschon mit verschiedener Anziehung, die bei den verwitternden Salzen so schwach ist, dass die Luft ihnen solches entziehen kann. Alle Salze mit secundär verbundenem Wasser wären wohl mit Recht Hydratsalze zu nennen.

Nach der verschiedenen Zusammensetzung der Körper kann die secundäre Verbindung sein: a) Einfach, wenn sich zwei Körper von primitiver Mischung verbinden, z. B. Kali mit Schwefelsäure zu Kalisulfat. b) Doppelt, wenn zwei secundär verbundene Körper eine Verbindung eingehen, z. B. Alaunerdesulfat und Kalisulfat zu Alaunerde - Kalisulfat; oder wenn mit einer Neutralmischung sich ein dritter Stoff secundär vereinigt, z. B. Natronsulfat mit Wasser. c) Dreifach, wenn eine doppeltsundäre Mischung b) noch einen zusammengesetzten Körper aufnimmt, wie z. B. das krystallisirte wasserhaltige Alaunerde - Kalisulfat. — In allen Fällen scheint es aber zur Eigenthümlichkeit der secundären Verbindung zu gehören, dass ein Bestandtheil darin gegen den andern einen entgegengesetzten chemischen Charakter annimmt, nämlich dass der eine darin eine Base und der andere eine Säure ist, oder deren Stelle vertritt.

### 3) Von der Formmischung oder einfachen (formalen) Verbindung.

Die einfache Verbindung findet zwischen einfachen und zusammengesetzten Körpern, gewöhnlich aber zwischen letzteren Statt, und geschieht, ohne dass die Anziehung der entfernten oder näheren Bestandtheile jener zu einander dabei eine Aenderung erfährt. Eine solche Verbindung geschieht also nur der Form nach, und nur die physischen nicht aber die chemischen Eigenschaften erleiden dabei Veränderung; sie ist aber dennoch eine chemische, da sie auf einer Anziehung ungleich artiger Körper zu einander beruht, bei völliger Durchdringung derselben. Beispiele von einfachen Verbindungen sind die Lösung des Broms in Aether, die Mischung mancher Säuren mit Wasser und die Lösung einfacher und doppelter Salze in demselben. Man sieht hieraus, dass einfach verbundene Körper in Hinsicht ihrer Zusammensetzung sehr verschieden sein können. — In der Formmischung verbinden sich die Kör-

## 64 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

per meistens mit schwacher Anziehung in unbestimmten Verhältnissen, welche besonders dem Einflusse der Wärme und Cohäsion unterworfen sind, und immer kann man einen beliebigen Bestandtheil einer solchen Verbindung um ein Bedeutendes vermehren oder vermindern, ohne dass dadurch die Eigenschaften derselben merklich verändert würden. Obschon wegen schwacher Verwandtschaft, welche die Körper in der Formmischung meistens gegen einander äussern, sie in solcher auch ihre chemische Wirksamkeit auf andere Körper behalten, so findet doch immer bei dieser Verbindung eine Verdichtung der flüssigen Körper Statt, und zwar mit Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur, je nachdem zwei Flüssigkeiten sich vereinigen, oder ein fester Körper von einem flüssigen aufgenommen wird; z. B. die Mischung des Alkohols mit Wasser, oder die Lösung eines krystallisirten Salzes in letzterem.

Die einfache Verbindung ist entweder *bestimmt* oder *unbestimmt*. In ersten Falle vereinigen sich flüssige und feste oder blos flüssige Körper in einem Verhältnisse, welches von Umständen abhängt, vorzüglich von der Temperatur, und zwar so, dass flüssige Stoffe um so mehr von festen oder anderen flüssigen aufnehmen, je mehr jene zunimmt und so umgekehrt. Die unbestimmte einfache Verbindung findet Statt, wenn an sich flüssige oder in den flüssigen Zustand versetzte Körper, sich in jedem beliebigen Verhältnisse mischen lassen, z. B. Wasser und Alkohol, Carbonsulfurid und Aether in gewöhnlicher, Arsensulfurid und Schwefel in erhöhter Temperatur. — Als einfache Verbindungen sind gewiss auch die von Berthier durch Schmelzen bereiteten einfachen Doppelsalze anzusehen, da aus ihnen Wasser den löslichen Bestandtheil aufnimmt. Dieses beweisen die Sulfate der Magnesia und des Natrons, welche zu gleichen Grundtheilen (Atomen) zwar schon in der Rothglüehhitze schmelzen, aber erst durch Lösen in Wasser und Abdampfen sich secundär verbinden und ein eigentliches, in der Hitze nicht schmelzbares Doppelsalz liefern. (Vgl. Gmelin's Handb. der Chemie, B. 1. S. 679.)

Die Frage, ob die gemischten Gasarten und Dünste blosse Gemenge oder chemische Verbindungen seien, ist schon oft aufgeworfen, und wie es scheint dahin entschieden worden, sie für Gemenge zu

halten. Zur Bestätigung dieser Meinung und Widerlegung der entgegengesetzten führt man an: a) Dass bei gleicher Temperatur im luftleeren Raume sich eben so viel Wasser in Dunst verwandle als in der Luft, obschon in letzterer langsamer. b) Dass alle Gasarten bei gleicher Temperatur eine Menge Wasserdunst aufnehmen, es aber Gesetz der chemischen Verbindung sei, dass verschiedene Körper sich mit anderen in ungleichen Verhältnissen vereinigen. c) Dass bei dem Mengen verschiedener Gasarten keine Veränderung der Temperatur und des Umfanges Statt finde. Nach unserer Ansicht dagegen sind alle Gemenge mechanische Anhäufungen von ungleichartigen Theilen ohne vollkommene Durchdringung und ohne Durchsichtigkeit, demnach also die Mischungen von Gasarten und Dünsten ohne Aenderung ihres Formzustandes chemische und zwar einfache Verbindungen, vermöge einer gewissen, jedoch oft schwachen Anziehung zu einander, die aber immer den Unterschied in den specifischen Gewichten der verschiedenen Gase und Dünste überwindet. Obige, dieser Ansicht gemachte Einwürfe beantworten wir durch Folgendes: a) Wenn auch die Wärme allein die Verdunstung des Wassers veranlasst, weil die Luft keine bedeutende Anziehung zum flüssigen Wasser hat, so spricht doch die langsame Aufnahme des Wasserdunstes von der Luft bei vollkommener Durchdringung, ungeachtet ihrer verschiedenen specifischen Gewichte, für die einfache chemische Verbindung beider. b) Dieses gilt auch von der Erfahrung, dass, wenn man zwei Gefässe mit einander durch eine enge Röhre verbindet, von denen das obere Wasserstoffgas und das untere Kohlensäuregas enthält, die Gasarten, ungeachtet ihres sehr ungleichen specifischen Gewichtes, sich doch bald vermischen. c) Die Vereinigung der verschiedenen Gasarten bei gleicher Temperatur mit einem gleichen Maasse Wasserdunst, ist kein gültiger Gegenbeweis, da jene bei gleichem Umfange doch immer ein ungleiches Gewichtsverhältniss zu einander haben. d) Da, wie allgemein angenommen, die sichtbaren Wasserdampf enthaltende Luft ein mechanisches Gemenge ist, so kann die mit unsichtbarem Wasserdunst vereinigte es nicht auch sein. e) Die grosse Verwandtschaft mancher Gasarten zum flüssigen Wasser scheint dem zu widersprechen, dass solche mit Wasserdunst nur ein mechanisches Gemenge geben

## 66 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

sollte, vielmehr ist anzunehmen, dass die verschiedenen Gasarten auch ungleiche Anziehung zum Wasserdunste haben. f) Dass Gase und Dünste bei ihrer einfachen Mischung keine Aenderung ihres Umfanges und deswegen auch nicht ihrer Temperatur erfahren, ist als Eigenthümlichkeit ihrem Formzustande zuzuschreiben, aber kein Grund gegen unsere Meinung.

### 4) Von der chemischen Auflösung und Lösung.

Wenn flüssige Körper andere von fester Form aufnehmen, und dabei, ohne dass sich die Form des ersteren ändert, eine Neutralmischung entsteht, so nennen wir den Erfolg eine *Auflösung*, degegen aber wenn sich eine Formmischung bildet, eine *Lösung*. Da die chemische Einwirkung der Körper auf einander sehr befördert wird, wenn sie sich in flüssiger Form befinden, so ist überhaupt die Auflösung und Lösung das vorzüglichste Mittel zur chemischen Verbindung der Stoffe, obschon durch Ueberschuss des Lösungsmittels die Wirksamkeit jener auf andere auch mehr oder weniger geschwächt wird. Es giebt Fälle, wo es schwer ist zu entscheiden, ob eine Auflösung oder Lösung erfolge, z. B. die Lösung des Tellurs in concentrirter Schwefelsäure oder des Kamphers in Hydrat-Salpetersäure. Im Allgemeinen kann man indessen hier als Regel annehmen, dass in solchen Fällen immer eine Lösung Statt finde, wenn der feste Stoff aus dem Lösungsmittel durch Zusatz von Wasser oder durch Abkühlen unverändert niedergeschlagen wird. — Obschon die Aufnahme der festen Sauerstoffsalze vom Wasser nicht anders als eine Lösung zu betrachten ist, so muss doch die von Haloidsalzen \*) eine Auflösung sein, weil letztere Salze dabei das Wasser zersetzen und eine gänzliche Veränderung ihrer Mischung erfahren.

\*) Meine Ansicht von den Haloidsalzen, metallischen Sulfuriden und ihnen entsprechenden Verbindungen besteht darin, dass solche in festem Zustande aus einem metallischen Elemente mit einem Salzbildner, Schwefel u. s. w. zusammengesetzt sind, und dabei trocken oder mit einem Wassergehalte als Hydrate existiren können, dass aber solche beim Auflösen in Wasser durch dessen Zersetzung in Salze verwandelt werden, die aus einem Oxyde und einer Wasserstoffsäure bestehen. Die Haloidsalze sind also primitive Verbindun-

Die Löslichkeit eines Stoffes steht nicht immer im Verhältnisse mit der Verwandtschaft desselben zum Lösungsmittel. Es beruht vielmehr erstere oder die gelöste Menge eines Körpers in einem Mittel auf dessen Cohäsion als einer natürlichen Eigenschaft, die Schwierigkeit aber beide zu trennen auf chemischer Anziehung. Hieraus erklärt sich auch das von Gay - Lussac aufgefundenene Gesetz, dass der Siedepunct einer gesättigten Salzlösung nicht von der grösseren oder geringeren Menge des gelösten Salzes, sondern von der Anziehung desselben zum Wasser als Lösungsmittel abhängt. Um also zu wissen, welches von mehreren löslichen Salzen die grösste Verwandtschaft zum Wasser besitze, löse man gleiche Mengen derselben in einer bestimmten Menge Wasser und bringe sie zum Sieden, so wird die Höhe des Kochpunctes die Stärke der Anziehung angeben. Dieses ist auch nach Robinet (Schweigger's Jahrb. B. 15. S. 239.) der Fall bei organischen Stoffen, daher z. B. eine Lösung von 70 Procent Zucker in Wasser, die am Aräometer 35° B. zeigt, und eine von 33 Procent Natriumchlorid, die 20° zeigt, beide bei 105° C. kochen, weil der Zucker eine geringere Verwandtschaft zum Wasser besitzt als das Salz.

### Dritter Abschnitt.

#### Von der chemischen Zersetzung.

So lange die gleichartigen Theile eines Körpers ihre Lage zu einander nicht ändern, sind sie im *mechanischen*, so lange ihr Formzustand derselbe bleibt und sie denselben Raum erfüllen, im *physischen*, und so lange das Verhältniss ihrer Bestandtheile oder ungleichartigen Theile in ihnen sich nicht ändert, im *chemischen Gleichgewichte*. Hiernach kann auch die *Theilung* oder Aufhebung des Gleichgewichts der Körper sein:

a) Eine *mechanische*, wenn das Gleichgewicht der gleichartigen Theile durch eine von aussen der Cohäsion entgegenwirkende Kraft aufgehoben und jene von einander getrennt werden, wodurch eine gewisse Anzahl gleichartiger Theile entsteht,

gen zweier Elemente; verbinden sich letztere mit Wasserbestandtheilen primitiv, so entsteht eine Salzbase und eine Wasserstoffsäure, die, secundär verbunden, sich als Salz in Wasser formell lösen.

## 68 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

ohne dass deren Formzustand und das Verhältniss der ungleichartigen Theile dabei verändert wird. Die mechanische Theilung kann in der Vorstellung bis in das Unendliche gehen, obschon ihr in der Wirklichkeit gewisse Grenzen gesetzt sind. — b) Eine *physische*, hier nur von der Wärme verstanden, welche nothwendig auch eine Verminderung des Umfanges der Körper zur Folge hat, indem das Verhältniss der gleichartigen Theile zu den unwägbaren Stoffen verändert, ihr Formzustand verdichtet und dadurch ein Antheil der letztern frei wird. Sie geschieht entweder von aussen, durch physische Einwirkung der nächsten Körper, wenn solche aus anderen Wärme anziehen, oder von innen, wenn Körper, durch chemische Anziehung in ihrer Zusammensetzung verändert, Wärme verlieren und zugleich verdichtet werden. — c) Eine *chemische* oder eine Zersetzung, welche jedoch ohne mechanische und physische nicht geschehen kann, wenn die ungleichartigen Theile der Körper getrennt werden, entweder durch Verminderung der chemischen Anziehung unter sich, oder durch Einwirkung einer stärkeren Anziehung eines oder mehrerer Körper auf einen oder mehrere in Verbindung.

### 1) Von der chemischen Zersetzung im Allgemeinen.

Es ist, wie erwähnt, eine eigenthümliche Eigenschaft aller verschiedenen Körper, ungleiche Grade der Verwandtschaft zu anderen zu besitzen, welche sowohl einfache als zusammengesetzte unter sich in Verbindung erhält und ruhend ist, so lange kein fremder Körper auf diese einwirkt. Geschieht aber solches, weil die Anziehung des hinzugekommenen Stoffes grösser ist, so wird das chemische Gleichgewicht gestört, die Verwandtschaft wird thätig und es erfolgt eine Zersetzung der verbundenen Körper. Dabei kann solche *vollkommen* sein, wenn der getrennte Körper seine vorige Beschaffenheit und Zusammensetzung wieder erlangt hat, oder *unvollkommen*, wenn von dem anderen Bestandtheile der ersten Verbindung oder von der die Trennung veranlassenden, ein Theil mit dem ausgeschiedenen verbunden bleibt.

Nach der Art der chemischen Verbindung, welche aufgehoben wird, kann die Zersetzung überhaupt sein, eine *primitive*, *secundäre* oder *formale*. Aber abgesehen hiervon, giebt

-----  
 Durch vier Arten der chemischen Scheidung, nämlich:

a) Die *einfache Zersetzung*, wo die Bestandtheile eines Körpers sich trennen, indem ihre Anziehung zu einander völlig aufgehoben wird, wie z. B. bei der Verpuffung des Chlorisäuregases, oder bei der Destillation des Mercuroxyds, also ohne Einwirkung eines dritten Körpers. — b) Die *einfache Wahlzersetzung*, wenn die Bestandtheile a und b eines Körpers durch einen dritten c so getrennt werden, dass sich a oder b mit c verbindet und b oder a ausgeschieden wird, wie solches z. B. bei der Fällung des gelösten Natronsulfats durch Barytwasser, oder bei der Destillation des Mercursulfurids mit Eisen geschieht. — c) Die *doppelte Wahlzersetzung*, wobei die Bestandtheile zweier zusammengesetzter Körper ab und cd sich gegenseitig so scheiden und wieder verbinden, dass zwei neue Körper ac und bd dadurch erzeugt werden, z. B. die Fällung der wässrigen Lösungen des Natronsulfats und Barytazetsats. — d) Die *elementare Wahlzersetzung* findet Statt, wenn ein Körper ab durch c nur bei Gegenwart eines dritten Körpers d zerlegt wird, weil letzterer ac verwandt ist, wovon die Zersetzung des Wassers beim Auflösen des Eisens in wässriger Schwefelsäure ein Beispiel abgibt, indem hier die Zersetzung von der Säure veranlasst wird, weil sie geneigt ist, sich mit Eisenoxydul zu verbinden.

So wie die chemische Verbindung vorzüglich von dem Einflusse der Cohäsion und Wärme abhängig, ist es auch die chemische Zersetzung von folgenden Umständen: a) Von der Wärme, indem sie den Formzustand der Körper bestimmt, sie ausdehnt und die chemische Anziehung derselben zu anderen modificirt. Der flüssige Zustand, wo Cohäsion und gebundene Wärme mehr oder weniger im Gleichgewicht sind, ist im Allgemeinen der Verbindung der Körper am günstigsten, dagegen der gasförmige ihr oft hinderlich ist. — b) Von der Einwirkung der Cohäsion, beim Ausscheiden gelöster Verbindungen in fester Gestalt, nach Entfernung des Lösungsmittels, oder wenn sich eine schwerlösliche oder auch efflorescirende Verbindung erzeugt, indem die chemische Anziehung der Bestandtheile zunimmt, da bei der Bildung einer leichtlöslichen das Gegentheil geschieht. Hieher gehören auch die entgegengesetzten Fälle, wo die Flüchtigkeit eines Körpers, indem er



## 70 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

alle Cohäsion verliert und zu Dunst wird, seine Bildung und Trennung aus einer Verbindung befördert, und zwei zusammengesetzte Körper sich eher zerlegen, wenn dabei eine flüchtige Mischung erzeugt wird. — c) Von der überschüssigen Gewichtsmenge eines Körpers, der auf eine Verbindung zweier anderen zersetzend wirkt und sich mit einem von beiden vereinigt, also die grössere Menge des ersteren ersetzen kann, was ihm an Verwandtschaft fehlt. Eben so erfolgt oft nur eine doppelte Zerlegung zweier zusammengesetzter Körper, wenn man einen von beiden in Ueberschuss anwendet. — d) Von einem starken Drucke von aussen, welcher dadurch die Zersetzung mancher Körper verhindern kann, dass er die Entbindung von Gasen oder Dünsten nicht zulässt. So kann man z. B. Kalkcarbonat in zweckmässig und dicht verschlossenen Gefässen bei hoher Temperatur schmelzen, ohne dass es zersetzt wird. — e) Davon, ob die auf einander wirkenden Körper sich vorher im freien Zustande befanden, oder erst in dem Augenblicke ihres Freiwerdens aus einer frühern Verbindung mit einander in Berührung kamen. Z. B. Wasserstoffgas über erhitztes Arsen geleitet nimmt von diesem nichts auf, es bildet sich aber Arsenhydridgas, wenn man Zink-Arsen in wässriger Schwefelsäure auflöst. — Schwefel verbindet sich nicht mit erhitztem Zink, es erzeugt sich aber Zinksulfurid, wenn man Zinkoxyd mit hinreichendem Schwefel erhitzt, während sich Schwefeligsäuregas entbindet. — f) Durch grosse Verdünnung und dadurch bewirkte Vermehrung des Lösungsmittels, indem die chemische Anziehung der Körper dadurch geschwächt wird. Daher lässt sich erklären, warum concentrirtes Kaliwasser dem Kalkcarbonate die Kohlensäure entzieht, während die verdünnte Lösung des Kalicarbonats in Wasser seine Säure an den Kalk abgibt. — g) Endlich wird die chemische Anziehung der Körper in manchen Fällen abgeändert, wenn eigenthümliche Verbindungen entstehen, worin jene vorzüglich stark ist, wie solches zuweilen bei der Erzeugung von gewissen basischen, sauren Salzen oder Doppelsalzen der Fall ist.

### 2) Von der Grundscheidung oder primitiven Zersetzung.

Solche erfolgt, wenn eine primitive Verbindung zweier Körper a und b oder mehrerer, entweder durch einfache Zer-

setzung, oder durch Wahlzerlegung mittelst eines anderen einwirkenden Körpers zerlegt wird. Es giebt auch, obschon selten, Fälle, dass der primitiv zerlegende Körper ein zusammengesetzter ist, und dann durch doppelte primitive Wahlzerlegung zwei neue Verbindungen entstehen. Beispiele der primitiven Zersetzung sind: die Zerlegung der erhitzten Jodsäure in Jodduft und Sauerstoffgas; des Wasserdunstes durch glühendes Eisen; die Fällung des Silberchlorids unter Wasserbildung aus dem wässrigen Silberoxydnitrat durch Kalihydrochlorat.

### 3) Von der Neutralscheidung oder secundären Zersetzung.

Diese geschieht, wenn eine secundäre Verbindung  $ab + cd$  zweier zusammengesetzter Körper für sich, durch einen dritten  $ef$ , oder durch eine secundäre Verbindung  $ef + gh$  zweier anderer Körper zersetzt wird, wo im ersten Falle die Verbindung durch *einfache secundäre Zersetzung* in ihre Bestandtheile  $ab$  und  $cd$  zerfällt; im zweiten Falle durch *einfache secundäre Wahlzerlegung* sich  $ef$  mit  $ab$  oder  $cd$  secundär verbindet und einer von beiden Körpern  $cd$  oder  $ab$  ausgeschieden wird; im dritten Falle aber durch *doppelte secundäre Wahlzerlegung* zwei neue Neutralmischungen  $ab + ef$  und  $cd + gh$  entstehen. Beispiele hiervon sind die Zersetzung mancher Hydrate durch Erhitzen und die Zerlegung der Salze durch Säuren oder Basen, oder andere Salze. Merkwürdig ist der Fall bei manchen Doppelsalzen, wenn eines von beiden der sie bildenden Salze, durch eine zugesetzte Säure oder Base einfach, oder durch ein hinzugefügtes Salz doppelt secundär zersetzt und dabei eines der beiden vorher vereinigten Salze unzersetzt ausgeschieden wird, wie z. B. das in der Fällung des gelösten Ammon-Natronphosphats durch gelöstes Magnesiumsulfat geschieht, indem sich Natronsulfat und Magnesia-Ammonphosphat bilden. Noch ist hier zu bemerken, dass wenn von zwei Salzen das eine eine starke Anziehung zum Wasser hat, und der Unterschied beider in ihrer Löslichkeit sehr gross ist, solche bewirken kann, dass beide Salze durch geringe secundäre Anziehung zu einem Doppelsalze verbunden, schon beim Lösen in Wasser wieder getrennt werden; wie z. B. das Magnesia-Kalicarbonat.

## 72 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

### 4) Von der Formscheidung oder formalen Zersetzung.

Dieselbe findet Statt, wenn aus einer einfachen Verbindung zweier Körper, a und b, durch physische Einwirkung, und zwar meistens durch Vermehrung oder Verminderung der Temperatur, oder durch chemische Einwirkung eines dritten Körpers c, a von b geschieden wird, so dass entweder a oder b entweicht, oder einer von beiden mit dem zugesetzten Körper c, wegen grösserer Anziehung eine formale Verbindung eingeht. Beispiele der formalen Zersetzung sind: die Ausscheidung gasförmiger, von Flüssigkeiten absorbirter Stoffe durch die Wärme, die Verdunstung der wässrigen Lösungen von Basen, Säuren und Salzen, so wie auch organischer Stoffe, die Niederschlagung mancher derselben aus ihrer wässrigen Lösung durch Alkohol; Zersetzung der Luft durch Absorption des Sauerstoffgases; und das Austrocknen feuchter Gasarten.

### 5) Erfahrungen, welche die Richtigkeit meiner Ansicht von der chemischen Verbindung und Zersetzung darthun.

a) Wasser sowohl als wässrige Hydrochloresäure lösen Jod in geringer Menge mit dunkelgelber Farbe zu einer *einfachen* Verbindung, welche daher auch Stärkemehl bläuet; durch Erhitzen wird aber die Flüssigkeit farbenlos und es bilden sich durch Wasserzersetzung zwei *primitive* Verbindungen, nämlich Jodsäure und Hydrielsäure, weswegen jetzt die Flüssigkeit das Stärkemehl auch unverändert lässt, und statt einer *zwei einfachen* Verbindungen enthält, nämlich die jener beiden Säuren mit Wasser.

b) Das Schwefelchlorid als *primitive* Verbindung mischt sich *einfach* mit einer unbestimmten Menge, sowohl von Schwefel als von Chlor.

c) Wenn man Carbonperchlorid als *primitive* Verbindung mit Salpetersäure, oder das Cyanchlorür als eine ähnliche in Wasser löst, wodurch eine *einfache* Mischung erfolgt, so fällt wässriges Silberoxydnitrat daraus kein Silberchlorid, weil das Nitrat als secundäre Verbindung auf jene primitive nicht einwirken kann. Ein ähnlicher Fall findet bei künstlichem Kampher Statt, dessen Lösung in Alkohol durch Silberoxydnitrat ebenfalls nicht niedergeschlagen wird, obschon wässrige Alkalien ihm

Hydrochloresäure entziehen, indem sie eine primitive Zersetzung seiner Mischung bewirken.

d) Schmilzt man Kali-Hydrat mit Schwefel zusammen, so entsteht ohne Wasserzersetzung, unter Bildung von Schwefelsäure und Kalisulfat, als *primitiver* und *secundärer* Verbindung, Kaliumsulfurid als *primitive*; letzteres lässt sich mit Kieselerde-Kali unverändert zusammenschmelzen, also *formal* vereinigen.

e) Alle Sulfuride und Chloride lösen sich in Wasser durch Grundscheidung auf, während zwei neue *primitive* Verbindungen entstehen; dessenungeachtet können jene im festen Zustande sich auch mit unverändertem Wasser zu Hydraten vereinigen, welche *secundäre* Verbindungen sind.

f) Es existirt ein Mercuroxyd-Manganoxydulhydrochlorat, da doch zu erwarten wäre, dass sich das Manganoxydul auf Kosten jenes Oxyds höher oxydiren müsste. Unsere Ansicht erklärt dieses dadurch, dass hier das Mercuroxydhydrochlorat und Manganoxydulhydrochlorat sich beide als *secundäre* Verbindungen zu einem Doppelsalze vereinigen, die *primitive* Anziehung ihrer Elemente aber dabei unverändert bleibt.

g) Da das wasserhaltige Ammonkyanat der Formel  $H_6 N_2 + ON_2 C_2 + OH_2$  entspricht \*), und der Harnstoff aus  $O_2 H_3 N_4 C_2$  besteht, also beide Stoffe bei gleicher Elementar-Zusammensetzung dadurch verschieden sind, dass der erste eine *doppelsecundäre*, der letzte dagegen eine *primitive* Verbindung ist, so gründet sich die Verwandlung jenes in diesen unter gewissen Umständen darauf, dass die *secundäre* Verbindung in dem wasserhaltigen Ammonkyanate aufgehoben wird und die Elemente desselben zu einer *primitiven* Verbindung zusammen-treten.

6) Von den galvano - positiven und - negativen Körpern, der galvanochemischen Verbindung und Scheidung.

Da die Wärme einen so starken Einfluss auf die chemische Verwandtschaft äussert, so muss es um so mehr die Electricität, von welcher Art sie auch sein mag, da Körper über-

\*) Um in der chemischen Bezeichnung die *secundären* Verbindungen auszudrücken, kann das Zeichen + dienen, indem man bei *primitiven* Verbindungen deren Bestandtheile ohne solches zusammenstellt; z. B.  $OK + O_3 S$  für Kalisulfat.

## 74 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

haupt, welchen verschiedene Electricitäten mitgetheilt werden sich einander anziehen, bei gleichnamiger aber sich abstossen. Wenn nun zu dieser gegenseitigen Anziehung auch noch die ihrer Natur eigenthümliche chemische dazukommt, so müssen natürlich chemische Verbindungen und Zersetzungen erfolgen, die ohne Einfluss der Electricität nicht geschehen würden.

Nach den entgegengesetzten Galvanitäten \*), welche die Körper bei Berührung mit einander zeigen, theilen wir diese in galvanopositive und galvanonegative, und nennen diese An ihres Verhältnisses zu einander den galvanischen Gegensatz. Da nun die Erfahrung lehrt, dass letzterer oft in gleichem Verhältnisse steht mit der chemischen Anziehung sowohl einfacher als zusammengesetzter Körper, so nehmen wir auch einen galvanochemischen Gegensatz an, und betrachten die galvanopositive und -negative Reihe der Körper als dessen Ausdruck. Je entfernter daher zwei Elemente oder ihre Verbindungen mit einem andern in dieser Reihe stehen, desto stärker ist die Galvanität, welche sie bei der Berührung erregen, und in der Regel auch die chemische Anziehung, die sie unter günstigen Umständen gegen einander äussern. Der galvanochemische Gegensatz gründet sich demnach auf das gleichzeitige galvanische und chemische Verhalten zweier Körper, und findet nicht allein bei Verbindungen von Säuren mit Basen, sondern auch bei andern verschiedenartigen Substanzen Statt.

Nach der gewöhnlichen Annahme der Chemiker ist jede chemische Verbindung eine galvanochemische, und es erfolgt bei der Berührung verschiedenartiger, also galvanisch entgegengesetzter Körper, erst Erregung und Theilung, nachher aber wieder Neutralisirung der getrennten positiven und negativen Galvanitäten, während die Körper sich chemisch verbinden. Da es aber nicht wahrscheinlich ist, dass solche entgegengesetzte Wirkungen, nämlich Trennung der ungleichnamigen Galvanitäten und Neutralisirung derselben mit erfolglicher chemischer Verbindung, einerlei Ursachen haben, und die Erfahrung lehrt, dass galvanische und chemische Anziehung nicht immer vereinigt sind, sondern auch beide für sich erfolgen können; da ferner nach Neutralisirung der entgegengesetzten Galvanitäten

\*) Unter Galvanität verstehe ich Berührungselectricität.

Die chemische Anziehung unverändert bleibt, und bei der chemischen Trennung der Körper Galvanität in gleichem Grade erregt wird, als bei deren Verbindung, so glauben wir, dass die chemische Verbindung eben sowohl durch alleinige chemische Anziehung der Körper, als auch durch galvanische und chemische Anziehung zugleich veranlasst werden könne, welche vereint wir die *galvanochemische Anziehung* nennen. Diese entsteht, wenn in einem thätigen Galvanomotöre, d. i. zwei bei ihrer Berührung galvanisch gewordenen Körpern, zugleich die chemische Anziehung rege gemacht wird; noch mehr geschieht solches in dem Strome der galvanischen Säule. Die galvanochemische Anziehung bewirkt die galvanochemische Verbindung und Scheidung der Körper, wobei jene sowohl primitiv als secundär sein können, während sich die ungleichnamigen Galvanitäten neutralisiren, und chemische Anziehung ist es dann allein, welche die Körper verbunden erhält. Uebrigens erfolgt die chemische Zersetzung eines Körpers in dem galvanischen Strome, wenn die Galvanität des letzteren stark genug ist, um den galvanochemischen Gegensatz der Bestandtheile des ersteren zu überwinden.

#### Vierter Abschnitt.

##### *Von der Zusammensetzung der Grundtheile organischer Körper.*

Die Mischung der einfachen, also primitiv zusammengesetzten organischen Stoffe unterscheidet sich im Allgemeinen dadurch wesentlich von den unorganischen, dass erstere, wenn es vegetabilische, grösstentheils aus Sauerstoff, Wasserstoff und Carbon, und die thierischen aus denselben Elementen nebst Stickstoff gebildet sind. Die Anziehung ihrer Elemente ist immer gleichartig, weil sie primitive Verbindungen sind, jedoch mehr oder weniger schwach, daher die organischen Körper oft bei der kleinsten Einwirkung auf ihre elementare Zusammensetzung in sehr mannigfaltige neue Verbindungen zerfallen. So wie aber die Zusammensetzung der unorganischen Körper dreifach verschieden sein kann, gilt dasselbe auch von den organischen.

##### *1) Von der Grundmischung oder primitiven Zusammensetzung der organischen Körper.*

Zu den Elementen, welche durch gleiche Anziehung unter

sich verbunden die primitiv zusammengesetzten einfachen organischen Körper, oder die der ersten Ordnung bilden, gehören ausser den genannten auch in geringen Mengen Phosphor, Schwefel, Chlor, selten Fluor, noch seltener Jod und Brom, ferner mehrere Metalloide \*), von den Metallen aber gewöhnlich nur Eisen und Mangan. Das Dasein dieser Stoffe lässt sich nicht durch die gewöhnlichen secundär und formal zerlegenden Agentien darthun, sondern nur durch die primitive Zersetzung der organischen Körper, nämlich: durch Hitze in verschlossenen Gefässen, indem sie neue Verbindungen unter sich eingehen, durch Verbrennen, während sie oxydirt werden und theils neue Verbindungen erzeugen, theils getrennt sich als Asche ausscheiden; und endlich durch Chlor wegen Wasserzerlegung und dadurch bewirkter vollständiger Zersetzung und Oxydation. Wir haben aber jene primitiven Verbindungen der letztgenannten Elemente in geringer Menge mit organischen Körpern, wohl von den secundären Verbindungen dieser mit anorganischen Körpern wohl zu unterscheiden, von welchen weiterhin Erwähnung geschehen soll. Auch scheinen jene verschiedenen Elemente in den organischen Körpern zu deren Bildung nicht wesentlich nothwendig zu sein, und es ist zu vermuthen, dass deren Verhältnisse sich ändern können, ohne merklichen Einfluss auf die Eigenschaften der organischen Stoffe.

Die Meinung der Chemiker über die Art, wie in den primitiv zusammengesetzten oder einfachen organischen Körpern die Elemente unter sich verbunden sind, ist sehr verschieden. Manche hegen die Ansicht, dass die einfachen organischen Stoffe, ähnlich den Salzen, aus zwei Grundtheilen zusammengesetzt seien, und zwar entweder aus zwei binären Grundtheilen oder aus einem solchen und einem Elemente; hiernach könnte z. B. der reine Alkohol bestehen aus 2 Grth. Hydrocarbonid und 1 Grth. Wasser. Gegen diese Annahme spricht jedoch:

a) Die Willkührlichkeit, womit man gewisse organische Körper als binär zusammengesetzt ansehen kann, z. B. den Alkohol aus 1 Grth. Sauerstoff, 6 Grth. Wasserstoff und 2 Grth. Carbon, oder auch aus 3 Grth. Hydrocarbonür und 1 Grth. Kohlensäure; die Kleesäure aus 3 Grth. Sauerstoff und 2 Grth. Carbon, oder

\*) Metalle der Erden und Alkalien.

aus 1 Grth. Carbonoxyd und 1 Grth. Kohlensäure; den Rohrzucker aus 10 Grth. Wasserstoff, 6 Grth. Carbon und 5 Grth. Sauerstoff, oder aus 5 Grth. Wasser und 6 Grth. Carbon, oder aus 2 Grth. Hydrocarbonid, 2 Grth. Kohlensäure und 1 Grth. Wasser, oder aus 1 Grth. Aether und 2 Grth. Kohlensäure u. s. w.

b) Dass man bei der Eintheilung der Pflanzenkörper nach binären Zusammensetzungen zu hypothetischen Verbindungen seine Zuflucht nehmen muss, welche vielleicht nie gefunden werden und mit aller Analogie im Widerspruche stehen.

c) Ist es schwer einzusehen, wie sich zwei binär verbundene Elemente ohne Trennung mit einem dritten vereinigen sollen, wie z. B. in den vegetabilischen Säuren, die dann weder zu den primitiven noch secundären Verbindungen gehören könnten.

Berzelius stellte deswegen die Meinung auf, dass, da die organischen Stoffe meistens Sauerstoff enthielten, sie Oxyde von Wasserstoff und Carbon oder diesen beiden und Stickstoff seien, wonach z. B. der Alkohol aus  $H_6 C_2 + O$  bestände. —

Gegenwärtig scheint es die Vorstellung mehrerer Chemiker zu sein, dass es im organischen Reiche gewisse einfache, aus zwei oder mehr Elementen bestehende Stoffe gebe, wie das Aethyl, Benzoyl und Kamphogen, welche mit verschiedenen Elementen

und anderen zusammengesetzten unorganischen und organischen Körpern binäre Verbindungen darstellten; in solchen bliebe nun die Beschaffenheit der zusammengesetzten Stoffe unverändert, wie z. B. Aether aus 1 Grth. Aethyl  $H_{10} C_4$  und 1 Grth. Sauerstoff, in der Benzoesäure aus 1 Grth. Benzoyl  $O_2 H_{10} C_{14}$

und 1 Grth. Sauerstoff, und im Benzoyläther aus 1 Grth. Benzoyl und 1 Grth. Aether. — Unserer Ansicht von der chemischen Verbindung können aber auch diese beiden nicht entsprechen, dagegen sind ihr die leichte Umwandlung der organischen

Körper in andere, und die Isomerie derselben günstig, und wenn auch die analoge elementarische Zusammensetzung vieler organischer Substanzen für die letzte von jenen beiden Ansichten spricht,

so ist sie doch als kein Beweis dafür anzusehen, da ihr wohl Gesetze zum Grunde liegen können, von denen wir noch keine Kenntniss haben. Wir nehmen an, dass, sobald Elemente sich nach einem gewissen Verhältnisse (Grundverhältnisse oder Elementarverhältnisse) primitiv verbinden, sie in eine wechselseitige

gleichartige Anziehung zu einander treten, und eben dadurch



## 78 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

einen bestimmten Körper mit specifischen Eigenschaften bilden. Sobald aber jenes Grundverhältniss durch Ausscheidung oder Aufnahme eines oder mehrerer Elemente, und daher auch die gleichartige Anziehung unter solchen gestört wird, ändert sich die Natur des Körpers und es entsteht ein neuer. Demnach können keine sogenannten binären Verbindungen der Elemente überhaupt Statt finden, und die einfachen organischen Stoffe, bestehend aus zweien oder mehreren Elementen, und ihre Verbindungen mit anderen Elementen zu neuen Körpern, sind primitive Zusammensetzungen bei gleichförmiger Anziehung, wonach z. B. der Aether geradezu besteht aus  $\text{OH}_{10} \text{C}_4$ , die Benzoesäure aus  $\text{O}_3 \text{H}_{10} \text{C}_{14}$ , der Benzoyläther aber zu den organischen, secundär zusammengesetzten Körpern gehört; ferner besteht z. B. der Zucker aus  $\text{O}_{11} \text{H}_{22} \text{C}_{12}$  und nicht etwa aus Wasser, Kohlensäure und Aether, das Asparagin aus  $\text{O}_8 \text{H}_{12} \text{N}_4 \text{C}_8$  und nicht etwa aus Wasser, Ammon und Asparaginsäure und der Harnstoff aus  $\text{O}_2 \text{H}_8 \text{N}_4 \text{C}$  und nicht aus Wasser, Ammon und Kyansäure. Das Gesagte gilt auch von den oben angeführten mehr zufälligen Elementen, welche in organischen Stoffen häufig vorkommen, und darin als solche nicht oxydirt, oder wenn es Salzbilder, nicht etwa mit Wasserstoff verbunden gegenwärtig sind.

### 2) Von der Neutralmischung oder secundären Zusammensetzung organischer Körper.

Wie erwähnt machen die Elemente die Bestandtheile der primitiv zusammengesetzten organischen Körper aus, welche letztere vereinigt dann die secundären Verbindungen derselben, oder die organischen Körper der zweiten und dritten Ordnung geben. Solche Verbindungen erfolgen z. B.: wenn sich organische Säuren mit Pflanzenalkaloiden zu organischen Salzen vereinigen und sind dadurch bezeichnet, dass wir sie nur durch andere organische oder unorganische Säuren, oder durch unorganische Basen zerlegen können, je nachdem wir aus jenen Salzen die Säure oder Base ausscheiden wollen. Ausser den secundären Verbindungen der organischen Säuren mit Pflanzenbasen können beide auch mit neutralen organischen Stoffen secundäre Zusammensetzungen bilden, zu denen wir z. B. die

Aetherarten mit organischen Säuren rechnen. Dass aber auch neutrale organische Stoffe unter sich dergleichen Verbindungen geben, und hierzu die schwer, und oft in keinem Mittel löslichen Verbindungen gewisser organischer neutraler Substanzen unter sich gehören, erzeugt durch eine starke Anziehung, wie z. B. die Gerbestoff-Gallerte, ist wahrscheinlich, weil die Bestandtheile solcher, in Wasser oder einem anderen Mittel unlöslicher Verbindungen, im getrennten Zustande oft darin löslich sind. Immer ist aber die Anziehung zwischen den Bestandtheilen organischer Neutralmischungen, wie der unorganischen, nicht gleich, sondern jeder hat in solchen die eigenthümliche seiner Elemente mehr oder weniger beibehalten.

3) *Von der Formmischung oder formalen Zusammensetzung organischer Körper.*

Solche haben wir in allen Fällen anzunehmen, wo zwei oder mehrere primitive oder secundär zusammengesetzte organische Körper in festem oder flüssigem Formzustande, bei der Verbindung ihre Eigenschaften beibehalten und ihre beabsichtigte Trennung schon durch die gewöhnlichen Lösungsmittel, nämlich durch Wasser, Alkohol, Aether und Oele geschehen kann. Da die meisten Verbindungen zwischen mehreren organischen Stoffen formal sind, werden die genannten Lösungsmittel auch gewöhnlich in der Analyse jener angewendet.

4) *Von der Verbindung unorganischer Körper mit organischen im Allgemeinen.*

Zu dergleichen *primitiven* Verbindungen zählen wir die der organischen Substanzen mit solchen Elementen, welche nicht wesentlich die Zusammensetzung letzterer ausmachen, aber doch ohne Zersetzung solcher sich nicht darthun lassen, also die Verbindungen mit allen Elementen ausser Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Carbon. Hiernach gehören also die Säuren des Pflanzen- und Thierreichs eben so wohl zu den einfachen organischen Substanzen; als z. B. das Hydrobenzoyl  $O_2 H_{12} C_{14}$ , Benzoylamid  $O_2 H_{14} N_2 C_{14}$ , der Aether  $O H_{10} C_4$  und Alkohol  $O_2 H_{12} C_4$ . Dagegen rechnen wir zu den primitiven Verbindungen der organischen Substanzen mit unorganischen das Benzoylchlorid  $O_2 H_{10} C_{14} Cl_2$ , Benzoylsulfurid  $O_2$

## 80 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

$H_{10} C_{14} S$ , und Aethylchlorid  $H_{10} C_4 Cl_2$ ; so auch die Kohle vom Verkohlen vegetabilischer und thierischer Substanzen, wenn solche beim Ausschluss der Luft durch die Hitze zerlegt werden, indem der Sauerstoff mit dem meisten Wasserstoffe und einem grossen Antheile Carbon, bei thierischen auch mit dem meisten Stickstoffe, in verschiedenen Verbindungen entweicht, das übrige Carbon bei vegetabilischen, nebst einem Antheile des Wasserstoffs und bei thierischen Substanzen nebst einem Antheile des Stickstoffs, mit den nicht metallischen und metallischen Elementen sich primitiv verbindet. Wenn hierbei die Menge der unorganischen Base so gross ist, dass das Carbon nicht hinreicht, den metallischen Grundstoff der ersteren sämmtlich in ein Carbonid zu verwandeln, so wird ein Theil der Base ausgeschieden, und verbindet sich dabei oft mit gebildeter Kohlensäure. Solches ist der Fall beim Verkohlen der Knochen und mancher Salze, welche aus organischen Säuren und unorganischen Basen zusammengesetzt sind.

Zu den hierher gehörigen *secundären* Verbindungen rechnen wir die von unorganischen Körpern mit organischen, worin beide ihre Zusammensetzung nicht ändern, obgleich sie neue Eigenschaften annehmen, und die also durch eine ungleichförmige Anziehung vereinigt sind. Sie lassen sich nicht durch blosse Lösungsmittel trennen, selbst nicht immer durch Säuren und Basen, wegen besonderer Art der Zusammensetzung oder Schwerlöslichkeit, und können deswegen in manchen Fällen nur durch gänzliche Zerstörung des organischen Körpers zersetzt werden. Beispiele solcher secundären Verbindungen sind die Weinschwefelsäure aus 2 Grth. Schwefelsäure und 1 Grth. Alkohol, die Xanthonsäure aus 2 Grth. Carbonsulfurid und 1 Grth. Aether, die Verbindung des Zuckers mit Bleioxyd, des Eiweissstoffes mit Metalloxyden, die Salze aus organischen Säuren mit unorganischen Basen und der unorganischen Säuren mit organischen Basen. Ferner sind die Indigblau-Schwefelsäure und die Indigblau-Unterschwefelsäure hierher gehörige secundäre Verbindungen, deren Salze doppelsecundäre, und wenn letztere Wasser aufnehmen, dreifachsecundäre. Zu dieser Art von Verbindungen rechnen wir auch die Hydrate der organischen Säuren, der Pflanzenalkaloide, und der organischen Salze überhaupt, in welchen oft die Verwandtschaft zum Wasser so

stark ist, dass sie erst durch einen Grad von Hitze aufgehoben wird, wobei ihr organischer Bestandtheil zersetzt wird.

In der *einfachen* Verbindung unorganischer Körper mit organischen behalten beide ihre Eigenschaften und Zusammensetzung bei, so z. B. in der Lösung der Weinsteinssäure in Wasser. Sind erstere metallischer Natur, so sind sie meistens oxydirt in der Verbindung enthalten, wie z. B. in der Lösung der unorganischen Salze in Alkohol, oder der organischen in Wasser, obschon die Lösung der Haloidsalze in wasserfreiem Alkohol hiervon eine Ausnahme macht. Ob die Lösungen des Phosphors und Schwefels in verschiedenen Oelen hierher zu rechnen sind, ist noch ungewiss, da vielleicht hierbei durch Veränderung eines Theils Oel erst besondere Phosphor- und Schwefelverbindungen entstehen, welche nachher die Lösung des übrigen Theils Phosphor oder Schwefel bewirken.

Werden organische Körper durch die Hitze zersetzt und die zurückbleibende Kohle durch ferneres Erhitzen in der Luft eingeäschert, so bleiben Gemenge von Erden, einigen Metalloxyden und Salzen zurück. Diese Substanzen oder ihre Bestandtheile können zuvor in den unzersetzten Körpern in primitiver Verbindung als Elemente, oder in secundärer als Basen oder Säuren vorhanden gewesen sein, was oft schwer zu entscheiden ist, da in manchen Fällen, besonders bei nicht flüchtigen organischen in Wasser gelösten Stoffen, Reagentien die Gegenwart secundär verbundener nicht anzeigen.

### Fünfter Abschnitt.

#### *Von dem chemischen Prozesse oder Vorgänge.*

Prüfen wir die Erscheinungen näher, welche die Körper bei ihrer chemischen Einwirkung auf einander zeigen, so bemerken wir, dass jene in einem Wechsel der verschiedenen abgehandelten Arten der chemischen Verbindung und Trennung bestehen. Diese gleichzeitige Wechselwirkung nennen wir den *chemischen Process* oder *chemischen Vorgang*. Da gewöhnlich der chemischen Verbindung eine chemische Trennung vorausgeht und umgekehrt, so werden durch ihn meistens die Körper in ihre Bestandtheile zerlegt, wobei wir oft beabsichtigen, einen derselben oder mehrere mit einem anderen zuge-

## 82 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

setzen Stoffe zu vereinigen und dadurch den verlangten oder mehrere aus der Verbindung frei zu machen.

Der chemische Process muss natürlich von denselben Umständen als die chemische Verbindung und Scheidung abhängen, besonders von der Cohäsion der Körper und der sie modificirenden Wärme, sowohl in freiem als gebundenem Zustande. Stellen wir uns daher eine Anhäufung aller Elemente in einem verschlossenen Raume vor, so würde im ersten Momente, bei möglichst erniedrigter Temperatur, keine, oder nur zwischen einigen Stoffen, chemische Einwirkung erfolgen, und die wenig thätig gewordene Anziehung bald wieder zur Ruhe kommen. Im zweiten Momente, bei bis zu einem gewissen Grade erhöhter Temperatur, würde die chemische Verwandtschaft der Elemente oder ihrer Verbindungen auf das Neue rege werden und neue Mischungen erfolgen, bis nach einer gewissen Zeit das chemische Gleichgewicht wiederhergestellt und die chemische Anziehung der Stoffe abermals ruhend geworden wäre. Eben so würden in folgenden Momenten bei steigender und wieder abnehmender Temperatur stets neue Verbindungen und Zersetzungen der früheren erfolgen, dadurch, dass bei jedem Momente wegen verschiedenen Wärmegrades und Formzustandes der Stoffe, ihre Verwandtschaft in ungleichem Grade erregt und verschiedene Anziehungen Statt finden würden.

Es ist noch nicht entschieden, ob Elemente frei oder unter sich primitiv verbunden auf andere einfach oder secundär verbundene Körper unmittelbar wirken und primitive Mischungen oder Scheidungen derselben veranlassen können, oder ob erstere solches nur dann vermögen, wenn die niedrigen Verbindungsstufen der letztern zuvor aufgehoben sind. Mit andern Worten, wird z. B. bei der Fällung des in Wasser gelösten Bleioxydazetats durch Hydroschwefelsäure, erst die einfache Verbindung des Salzes mit Wasser aufgehoben und das Salz in Säure und Base zerlegt, bevor die Hydroschwefelsäure auf das Bleioxyd wirkt, oder findet diese Wirkung Statt während das Salz unzersetzt mit dem Wasser gemischt bleibt? Da die chemische Einwirkung der Körper überhaupt oft nur dann geschieht, wenn durch Lösung oder Auflösung ihre Cohäsion aufgehoben, und die chemische Anziehung der Elemente in ihren verschiedenen Verbindungen, welche sie eingehen, nicht

aufgehoben, sondern nur mehr oder weniger vermindert wird, so hat wohl die einfachere Ansicht den Vorzug, dass nämlich Elemente in freiem oder gebundenem Zustande auf einfach oder secundär gemischte Körper primitiv zersetzend wirken können, ohne dass letztere vorher ihre niedrigen Verbindungsstufen verlassen.

Bei der chemischen Verbindung und Zersetzung der Körper bemerken wir oft eine gewisse Ordnung derselben, die sich darauf gründet, dass im Allgemeinen die primitive Anziehung die secundäre und diese die einfache an Stärke übertrifft. Um die besonderen Arten des dabei Statt findenden chemischen Processes anschaulicher zu machen, können wir uns für die verschiedenen Arten der chemischen Verbindungen und Zersetzungen besonderer Zeichen bedienen, nämlich für die primitive Verbindung CI, für die secundäre CII und für die einfache CIII, für die primitive Zersetzung DI, für die secundäre DII und für die formale DIII. Beispiele von chemischen Processen oder Einwirkungen der Körper auf einander überhaupt, wo die Verbindungen und Zersetzungen eine gewisse Ordnung befolgen, sind:

1) Nach der Formel DI. CI. CII. Digestion der wässrigen Kleesäure mit Manganperoxyd: wobei eine theilweise primitive Zersetzung des Manganperoxyds, eine primitive Verbindung des getrennten Sauerstoffs mit einem Theile der Kleesäure zu entweichendem Kohlensäuregas, und eine secundäre Verbindung des gebildeten Manganoxyduls mit der unveränderten Kleesäure Statt finden.

2) Nach DI. CI. CII. CIII. Auflösung des Silbers in wässriger Salpetersäure, und Entstehung von wässrigem Silberoxydnitrat unter Entbindung von Stickstoffgas. Auch die Auflösung von Eisen in wässriger Schwefelsäure, indem sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas wässriges Eisenoxydulsulfat erzeugt.

3) Nach DI. CI. 2DI. 2CI. Fällung des Mercuroxydhydrochlorats durch Phosphorigsäure, bei Bildung von Phosphorsäure, Wasser und Mercurchlorür, und Freiwerden eines Theils der Hydrochlorsäure: wobei eine primitive Zersetzung des Mercuroxyds und eine primitive Verbindung eines Theils des Sauerstoffs mit Phosphorigsäure, zwei primitive Zerse-

## 84 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

tzungen, nämlich des Mercuroxyduls mit einer entsprechenden Menge Hydrochloresäure, und zwei primitive Verbindungen erfolgen, nämlich des Mercur mit dem frei gewordenen Chlor und des Sauerstoffs vom Oxydul mit dem Wasserstoffe der zersetzten Hydrochloresäure.

4) Nach DI. CI. DII. CII. CIII. Fällung des Goldoxydhydrochlorats durch wässriges Eisenoxydulsulfat, indem sich unter Entstehung von Eisenoxydsulfat und Eisenoxydhydrochlorat Gold niederschlägt.

5) Nach DI. 2CI. 2CII. 2CIII. Kochen des Kaliwassers mit überflüssigem Schwefel, wobei Kalisubsulfat und vierfach schwefeliges Kalihydrosulfat, beide in Wasser gelöst, entstehen.

6) Nach 2DI. CI. CII. CIII. Erhitzen des Manganperoxyds mit wässriger Hydrochloresäure, während Chlor, Wasser und wässriges Manganoxydulhydrochlorat sich bilden.

7) Nach 2DI. 2CI. CII. CIII. Erhitzen des Eisenkyanür-Kyanids mit Kaliwasser, wodurch Kalihydroeisenkyanit und Eisenoxyd erhalten werden.

8) Nach 2DI. 2CI. 2CII. Sublimation des Ammonhydrochlorats mit Kalkcarbonat, während unter Wasserbildung Kalziumchlorid und wasserhaltiges Ammoncarbonat entstehen.

9) Nach 2DI. 2CI. CII. CIII. Fällung des wässrigen Silberoxydnitrats durch Kalihydrochlorat, wo, ebenfalls unter Wasserbildung, sich Silberchlorid und wässriges Kalinitrat erzeugen. — Auch Absorption des Borfloridgases von Wasser, indem beide zersetzt werden und wässrige Bor-Hydrofluorsäure entsteht.

10) Nach 3DI. 4CI. 2CII. Entbindung des Siliziumfloridgases aus Kalziumfluorid, Kieselerde und Hydrat-Schwefelsäure, unter Zersetzung und Wiedererzeugung von Wasser, inßem wasserhaltiges Kalksulfat zurückbleibt, wobei drei primitive Zersetzungen, nämlich des Wassers, des Kalziumfluorids durch beide Bestandtheile des Wassers und der Kieselerde durch die Hydrofluorsäure; vier primitive Verbindungen, nämlich des Sauerstoffs vom Wasser mit dem Kalzium, des Wasserstoffs desselben mit dem Fluor, des Wasserstoffs der gebildeten Hydrofluorsäure mit dem Sauerstoffe der Kieselerde und ihres Fluors mit dem Silizium; und zwei secundäre Verbindungen Statt

finden, nämlich des Kalks mit der Schwefelsäure und des wiedererzeugten Wassers mit dem Kalksulfat. (Die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch die Entwicklung der Hydrofluorsäure aus Kalziumfluorid und Hydrat-Schwefelsäure, und der Bildung des Siliziumfluoridgases beim Zusammenkommen der Kieselerde mit Hydrofluorsäure bewiesen.)

11) Nach DH. DI. 2 CI. CII. Schmelzen des Kalicarbonats mit Schwefel zu Kaliumsulfurid und Kalisulfat unter Entbindung von Kohlensäuregas.

12) Nach DH. 2 DI. 2 CII. CII. Erhitzen des wasserhaltigen Ammonsulfats mit Kalicarbonat, wobei Kalisulfat und wasserhaltiges Ammoncarbonat entstehen.

13) Nach DIH. CII. CII. Fällung des in Wasser gelösten Natronsulfats durch wasserfreien Alkohol, indem sich der gebildete Hydrat-Alkohol mit Wasser mischt. \*)

14) Nach CH. 2 DI. 2 CI. CII. CII. Niederschlagung des wässrigen Silberoxydnitrats durch Natronsulfid, wobei Natronnitrat, Silbersulfurid und wässriges Silberoxydsulfat erhalten werden.

15) Nach CII. CII. DIH. CII. Lösung des trocknen Baryts in Wasser und Krystallisation des Hydrats beim Abkühlen.

16) Nach CII. DI. CL CII. Lösen des Mercurchlorids in wasserfreiem Alkohol und Vermischen der Lösung mit Wasser, wobei dieses zersetzt und Mercuroxydhydrochlorat gebildet wird.

17) Nach CII. CI. CII. CII. Lösung des Hydrat-Kali in Alkohol, Zumischen von Karbonsulfurid, dessen Elemente mit denen des Alkohols Xanthonsäure bilden, woraus Kalixanthat entsteht, das sich in dem unzersetzten Alkohol löst.

Obschon aber in Hinsicht der Stärke im Allgemeinen die primitive Anziehung der Stoffe die erste ist, ihr die secundäre

\*) Wenn reiner wasserhaltiger Alkohol so oft für sich destillirt wird, bis er bei  $18\frac{3}{4}^{\circ}$  C. ein spezifisches Gewicht von 0,8248 oder  $39\frac{3}{4}^{\circ}$  nach Baumé's Alkoholimeter zeigt, so ist er ein Gemisch von ungefähr 0,84 Gewichtstheilen wasserfreiem Alkohol und 0,16 Wasser und nach meiner Meinung als Hydrat-Alkohol aus einem Grundtheile Alkohol ( $O_2 H_{12} C_4 = 580,628$ ) und einem Grundtheile Wasser ( $OH_2 = 112,480$ ) anzusehen.



## 86 Schnaubert, über chem. Verbindung u. Scheidung.

folgt und dieser die einfache, so giebt es doch nicht selten Ausnahmen dieser Regel, wo eine dieser Anziehungen eine andere ihr vorstehende an Stärke übertrifft. So z. B. verliert das in gewöhnlicher Temperatur krystallisirte Natronsulfat, bei solcher der freien Luft ausgesetzt, sein secundär damit verbundenes Krystallwasser, welches von dieser durch einfache Verbindung aufgenommen wird; und Kalisulfat wird bei der Behandlung mit Alkohol zu Kalisulfat, indem dieser dem ersteren Salze die Hälfte seiner Säure entzieht. Durch Erhöhung der Temperatur können die auszunehmenden Fälle noch vermehrt werden; so z. B. krystallisirt bei  $33^{\circ}$  C. das Natronsulfat aus seiner gesättigten wässrigen Lösung wasserfrei heraus, und Hydrat-Kupferoxyd verliert seinen Wassergehalt, wenn es unter Wasser erhitzt wird.

### Sechster Abschnitt.

#### *Von der chemischen Verwandlung der Körper.*

Die chemische Verwandlung besteht in der primitiven oder secundären Zersetzung eines Körpers ohne Einwirkung eines anderen, wobei dessen Bestandtheile nicht getrennt, sondern zu einem oder mehreren neuen Körpern primitiver oder secundärer Zusammensetzung verbunden, ausgeschieden werden, daher sich also die chemische Verwandlung von der einfachen Zersetzung und von dem chemischen Prozesse unterscheidet. Sie findet gewöhnlich bei Körpern des organischen Reiches Statt, weil deren Elemente, obschon in geringer Anzahl, bei schwacher Anziehung doch in sehr vielfachen Verhältnissen sich verbinden. Beispiele der chemischen Verwandlung sind folgende:

a) Zwei Grundtheile bei abgehaltener Luft erhitzter trockener Kyanürsäure  $O_3 H_3 N_3 C_3$  erzeugen 3 Grth. flüssiger Hydrat-Kyansäure  $ON_2 C_2 + OH_2$ , welche aber nur unter dem Gefrierpuncte bestehen kann und darüber wieder zu Kyanürsäure wird, die aber nun im Wasser unlöslich und eine isomerische Modification der ersten löslichen Säure ist. Auch wenn man Harnstoff  $O_2 H_3 N_4 C_2$  etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so können sich 3 Grth. desselben in 3 Grth. entweichendes Ammon verwandeln, während sich 3 Grth. Hydrat-Kyansäure bilden, deren Elemente primitiv verbunden 3 Grth.

trockne Kyanürsäure darstellen. Vgl. Liebig und Wöhler, in Pogg. Annal. B. 20. S. 381.

b) Wenn man Hydrat-Aepfelsäure  $O_4 H_4 C_4 + OH_2$  bis zu  $176^\circ C.$  erhitzt, so entweicht ihr Wassergehalt und die trockne Säure verwandelt sich in zwei Brenzsäuren, wovon eine flüchtig und die andere fixer ist. Diese beiden sind isomerisch aus  $O_3 H_2 C_4$  zusammengesetzt und bestehen nur als Hydrate mit 1 Grth. Wasser, enthalten demnach als solche die Elemente der wasserfreien Aepfelsäure. Vergl. Pelouze in Pogg. Annal. B. 32. S. 218.

Einer besonderen Art der chemischen Verwandlung ist hier noch zu erwähnen, welche in manchen, obschon seltenen Fällen die Salze gewisser organischer Säuren oder unorganischer mit neutralen organischen Substanzen secundär verbunden, erkennen lassen. Manche organische Säuren nämlich können für sich nur als Hydrate existiren, verlieren aber ihren Wassergehalt, wenn sie sich mit Basen verbinden und die dadurch entstandenen festen Salze gelinde erhitzt werden. Zuweilen verlieren diese Salze aber ausser dem Hydratwasser auch einen Antheil Wasser, von welchem man annehmen muss, dass er sich aus den Elementen der Säure erzeugt hat. In diesem Falle muss man das Salz als eine eigenthümliche secundäre Verbindung der Base mit den übrigen Elementen der Säure, d. h. mit der Säure, weniger der entfernten Wasserbestandtheile, ansehen, die aber wieder das erste Salz giebt, wenn die Verbindung sich auf das Neue primitiv mit letzteren, oder mit einem gewissen Antheile Wasser verbindet. Z. B. die Zitronensäure ist in trockenem Zustande  $O_4 H_4 C_4$  oder  $\bar{C}$ , im Hydrate mit 1 Grth. Wasser verbunden. Mit manchen Basen verbunden hält sie nach Berzelius diesen Grth. Wasser zurück; solches geschieht auch mit dem Natron, wenn das Salz bis  $100^\circ$  oder  $110^\circ C.$  getrocknet wird, wo es dann  $ONa + \bar{C} + OH_2$  wird. Bei  $200^\circ C.$  verliert dieses Salz ungefähr  $1\frac{1}{3}$  Grth. Wasser, giebt aber doch durch Lösen in Wasser und Krystallisiren das wenige Salz von gleichem Gewicht wieder. Dieser Wasserverlust von  $\frac{1}{3}$  mehr als 1 Grth. kann nur von den Bestandtheilen der Säure herrühren, und hiernach wäre das veränderte Citrat kein Salz mehr, sondern enthielt einen Körper von besonderer Beschaffenheit mit Natron verbunden, der beim Lösen in Wasser

die fehlenden Wasserbestandtheile in primitive Verbindung aufnimmt, um wieder Natronzitat zu bilden. Vielleicht könnte man jenes veränderte Zitat Natron-Metazitat nennen. — Ein anderes hierher gehöriges Beispiel giebt die von Mitscherlich (Pogg. Annal. B. 29. S. 235.) entdeckte Benzinschwefelsäure, aus 2 Grth. trockner Schwefelsäure 2.  $O_3$  S. und 1 Grth. Benzin  $H_{12}$   $C_{12}$  secundär verbunden. Diese Säure giebt mit Basen eigenthümliche Salze, welche beim Austrocknen 1 Grth. Wasser verlieren, wonach also in den trocknen Salzen die Benzinschwefelsäure besteht aus  $O_3$   $S_2$  +  $H_{10}$   $C_{12}$  und diese Salze für secundäre Verbindungen von Basen mit einem eigenthümlichen Körper gehalten werden müssen, die Metabenzinsulfate genannt werden können und beim Auflösen in Wasser die Bestandtheile eines Grundtheils desselben aufnehmen, um wieder eigentliche Benzinsulfate darzustellen.

### Siebenter Abschnitt

#### Von der Isomerie der Körper.

Einen Beweis von dem wichtigen Grundsatz, dass die Beschaffenheit der Körper nicht allein von ihrer quantitativen, sondern auch von der qualitativen Zusammensetzung, oder von der Art der chemischen Verbindung ihrer Bestandtheile abhängt, giebt die in neueren Zeiten entdeckte *Isomerie*, oder die Eigenschaft mancher Körper, bei quantitativ gleicher Zusammensetzung verschiedene physische und chemische Eigenschaften zu zeigen. Ohne aber eine Verschiedenheit der chemischen Anziehung und der dadurch entstehenden Verbindungen anzunehmen, ist es nicht wohl möglich, das isomerische Verhalten der Körper zu erklären.

Wenn bei gleicher quantitativer Mischung Körper, wie es häufig der Fall ist, in physischen Eigenschaften verschieden sind, also in Hinsicht der Cohäsion, Dichtigkeit, Härte, Krystallform, Farbe, Brechung des Lichtes u. s. w., nennen wir die Isomerie derselben eine *physische*; eine *chemische* dagegen, wenn die Körper bei absolut gleichen quantitativen Verhältnissen ihrer Elemente, und namentlich auch ihrer Grundtheile, verschiedene chemische Eigenschaften erkennen lassen, wie z. B. die in Wasser lösliche und unlösliche Kieselerde, die mit Salpetersäure oder Hydrochloresäure bereitete Hydrat-Zinnsäure, die

**Äpfelsäure und Zitronensäure.** Im Falle aber, dass Körper wohl aus einer gleichen relativen, aber ungleichen absoluten Anzahl von Grundtheilen derselben Elemente zusammengesetzt sind, werden solche nach Berzelius polymer genannt, wovon das Hydrocarbonidgas und das ölige Hydrocarbonid (Weinöl) Beispiele geben, indem der Grundtheil des ersteren aus  $H_2 C$ , des letzteren aber aus  $H_3 C_4$  besteht, also beide ein sehr verschiedenes Gewicht ihrer Grundtheile besitzen, obschon in jedem der Wasserstoff und das Carbon in dem Verhältnisse von 2:1 enthalten sind. Der von Berzelius angenommene metamerische Zustand der Körper, wo solche bei absolut und relativ gleicher Zusammensetzung in verschiedenen Substanzen zerfallen, gehört zur chemischen Verwandlung.

Was die Ursache der Isomerie anbetrifft, so ist diese ein Gegenstand, worüber bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft selbst Vermuthungen gewagt sind. Bis jedoch eine genügende Erklärung jenes Zustandes der Körper gegeben worden, sei es uns erlaubt die Meinung zu hegen, dass die eigentliche Isomerie in der mehr oder weniger veränderten gleichen Anziehung der Elemente unter sich bestehe, wodurch die secundäre Verbindung zweier oder mehr, auch ausserdem nicht existirender, Stoffe veranlasst werde. Z. B. die Weinstein- und Traubensäure sind mit einander isomerisch, denn jeder Grth. derselben in trockenem Zustande besteht aus  $O_5 H_4 C_4$  und giebt mit 1 Grth. Wasser 1 Grth. des Hydrats beider Säuren. Um die Isomerie derselben zu erklären, könnte man vielleicht annehmen, dass eine oder die andere beider Säuren eine secundäre Verbindung von zwei hypothetisch angenommenen Säuren oder einer Säure mit einem neutralen Stoffe sei, welche aus  $O_6 H_4 C_4$  und  $O_4 H_4 C_4$ , oder aus  $O_5 H_3 C_4$  und  $O_5 H_5 C_4$  oder aus  $O_5 H_4 C_3$  und  $O_5 H_4 C_5$  zusammengesetzt wäre. Jedoch ist es wahrscheinlich, dass die Isomerie der Körper sowohl des anorganischen als organischen Reiches, oft nur scheinbar sei und auf eine länger oder kürzer dauernde secundäre Verbindung mit verschiedenen Mengen Wasser sich gründe, welche von verschiedenen Umständen und besonders von der Temperatur abhängt. Die Erfahrungen Grahams (Pogg. Annal. B. 32. S. 33.) über drei verschiedene Zustände der Phosphorsäure,

Je nachdem sie sich secundär mit 1, 2 oder 3 Grundtheilen Wasser verbindet, scheinen jene Vermuthung zu bestätigen.

## II.

*Ueber das Wasser als wesentlichen Bestandtheil der Salze, mit besonderer Rücksicht auf die schwefelsauren Salze,*

VON

THOMAS GRAHAM.

(Aus the London and Edinburgh philosoph. Mag. and Journ. of Science No. 85. Mai 1825.)

Nicht ohne Nutzen möchte es sein, eifrig von den Functionen einer besondern Betrachtung zu unterwerfen, welche das Wasser, wie bereits angenommen wird, auf die Beschaffenheit der wasserhaltigen Salze äussert.

Jedes Ammoniaksalz mit einer Sauerstoffsäure enthält ein Atom Wasser und kann ohne dasselbe nicht bestehn. Der Zustand der Verbindung des Wassers ist eigenthümlich und man nimmt an, dass die Elemente des Ammoniaks sich mit dem Wasserstoffe des Wassers verbinden, und ein neues zusammengesetztes Radical bilden, das Ammonium genannt wird, während der Sauerstoff des Wassers sich mit diesem Radicale verbindet und Ammoniumoxyd erzeugt. Daher wird salpetersaures Ammoniak, in welchem die Elemente von einem Atom Salpetersäure, Ammoniak und Wasser enthalten sind, als wasserfreies, salpetersaures Salz von Ammoniumoxyd betrachtet und entspricht dem Salpeter oder salpetersaurem Kali. Es ist aber nicht der Zweck dieses Aufsatzes, den Zustand des Wassers in den Ammoniaksalzen umständlich zu erörtern.

Wir finden dasselbe in den Salzkristallen, welche durch eine schwache Verwandtschaft verbunden sind, und bei denen es unter dem Namen Krystallisationswasser bekannt ist. Auf die Zahl der Atome Wasser, mit welchem einige Salze sich verbinden, indem dieselben nach geschehener Auflösung krystallisiren, haben die Temperatur und andere geringfügige Ursachen Einfluss. Dieses Wasser wird gewöhnlich als ein Bestand-

theil der Salze betrachtet, der nicht wesentlich ist, wegen der Leichtigkeit, mit der es im Allgemeinen durch Hitze ausgetrieben werden kann, und auch wegen des Umstandes, dass viele Salze, die gewöhnlich wasserhaltig sind, fähig sind, auch ohne Wasser in der Krystallform zu bestehn.

In den Hydraten der ätzenden Alkalien und Erden wird Wasser durch eine starke Verwandtschaft zurückgehalten und man nimmt gewöhnlich an, dass dasselbe wie eine Säure mit dem Alkali oder der Erde verbunden ist. In solchen Hydraten vertritt Wasser die Stelle einer Säure.

In Betreff der Hydrate der Säuren vermuthet man insgemein, dass der Theil Wasser, welcher durch Hitze nicht abgesondert werden kann, oder sehr fest zurückgehalten wird, bei den Säuren die Stelle einer Basis vertritt, obgleich man dem Gegenstande wenig Aufmerksamkeit gewidmet hat. Die concentrirteste Schwefelsäure behält ein Atom Wasser bei sich und wird für ein schwefelsaures Wasser gehalten. Auch bei einem solchen sauren Salze, wie doppelt schwefelsaures Kali oder doppelt weinsteinsaures Kali, ist das einzige Atom Wasser, das bekanntlich mit dem Salze beharrlich verbunden ist, von unsern erleuchteten chemischen Theoretikern kürzlich als wesentlich in seiner Beschaffenheit betrachtet worden, und es ist die Möglichkeit angenommen worden, dass solche Salze wirklich Doppelsalze sein möchten, das doppeltschwefelsaure Kali, ein schwefelsaures Kali, das mit schwefelsaurem Wasser verbunden ist, und das doppelt weinsteinsäure Kali, ein weinsteinsaures Kali, verbunden mit weinsteinsaurem Wasser.

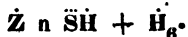
Ich habe kürzlich die Ansicht vom Wasser entwickelt, dass es als eine Basis bei Phosphorsäure wirke. Diese Säure ist fähig sich mit Wasser in drei verschiedenen Verhältnissen zu verbinden; und die Zahl der Atome Wasser, mit denen sich die Säure zu irgend einer Zeit verbindet, hängt von Umständen ab, die man kennt. Dass das Wasser in diesen verschiedenen Hydraten basisch ist, geht daraus hervor, dass, wenn man dieselben mit einem Alkali behandelt, die Stelle des Wassers stets eine Quantität Alkali einnimmt, die in chemischer Hinsicht dem Wasser äquivalent ist. Durch salpetersaures Silberoxyd erfolgt derselbe Niederschlag von irgend einem phosphorsauren Natron, und von dem entsprechenden phosphorsäu-

ren Wasser, und es wird die Zusammensetzung des Niederschlages in beiden Fällen durch dieselbe doppelte Zersetzung bestimmt. Die Phosphorsäure hat die Eigenthümlichkeit, dass dieselbe fähig ist, sich mit Wasser als einer Basis in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden, während alle andre Säuren sich, soweit es bis jetzt bekannt ist, mit Wasser als einer Basis bloß in einem Verhältnisse verbinden. Durch diese Entdeckungen in Absicht auf die Phosphorsäure und ihre Salze, werden die gewöhnlichen Vorstellungen, die man sich von der Beschaffenheit der Salze gemacht hat, völlig verwirrt. Die Salze, welche doppelt phosphorsaures Natron, phosphorsaures Natron und basisches phosphorsaures Natron heissen, sind lauter dreifach basische Salze. Die gewöhnliche Vorstellung von einem sauren Salze ist auf keins derselben anwendbar.

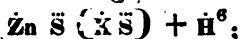
Ich habe mithin gefunden, dass das Wasser in gewissen Salzen in einem verschiedenen Zustande vorhanden ist, und nicht die Stelle einer wirklichen Basis vertritt, da an die Stelle desselben ein Salz und nicht eine alkalische Basis treten kann. Diese neue Function des Wassers als eines Bestandtheiles der Salze zu erläutern, ist der hauptsächlichste Zweck gegenwärtiger Mittheilung.

Aus der Neigung des phosphorsauren Natrons, sich mit mehr Natron zu verbinden und ein basisches Salz zu bilden, hatte ich auf das Vorhandensein von basischem Wasser in dem erstern geschlossen. Es bot sich selbst die Frage dar, liegt in der Beschaffenheit solcher Salze, welche eine Neigung haben, sich mit anderen Salzen zu verbinden und Doppelsalze zu bilden, schon zuvor etwas Analoges? Die Salze, welche sich am leichtesten mit einander verbinden, sind die schwefelsauren, und zu diesen wendete ich mich daher. Das Resultat war, dass bei der wohlbekannten Classe von schwefelsauren Salzen, welche aus schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Zinkoxyde, Eisenoxyde, Manganoxyde, Kupferoxyde, Nickeloxyde, Kobaltoxyde bestehn, die alle mit entweder 5 oder 7 Atomen Wasser krystallisiren, sich zeigte, dass ein Atom Wasser viel stärker mit dem Salze verbunden ist, als die andern vier oder sechs, welche letztere insgemein durch eine Hitze unter dem Siedpunkte des Wassers ausgetrieben werden können, während das übrig bleibende Atom gleichförmig eine Hitze zu seiner Aus-

treibung erfordert, die über 400° Fahrenheit beträgt, und gewissermaßen für das Salz wesentlich zu sein scheint. Die Beschaffenheit von krystallisirtem schwefelsaurem Zinkoxyde zum Beispiel kann so ausgedrückt werden:



Wir theilen hier die sieben Atome Wasser in ein Atom, welches zur Beschaffenheit des Salzes, soweit wir es wissen, wesentlich ist, und sechs Atome, welche es nicht sind; und auf diese letzte Quantität wollen wir die Anwendung des Namens Krystallisationswasser beschränken. Nun wird bei dem doppelten schwefelsauren Zinkoxyde und Kali das einzige erwähnte Atom Wasser, das zu dem schwefelsauren Zinkoxyde gehört, von einem Atom schwefelsaurem Kali ersetzt, und die sechs Atome Krystallisationswasser bleiben zurück. Schwefelsaure Magnesia verbindet sich mit schwefelsaurem Kali auf dieselbe Weise und so geschieht es auch bei allen andern Salzen dieser Classe. Die Beschaffenheit des krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyd - Kalis, welche als der Typus für diese Familie von Doppelsalzen genommen werden kann, wird daher durch folgende Formel dargestellt:



welche von der vorigen Formel sich bloß dadurch unterscheidet, dass bei ihr das Zeichen des schwefelsauren Kalis ( $\ddot{\text{K}} \ddot{\text{S}}$ ) statt des Zeichens ( $\text{H}$ ) des wesentlichen Atoms Wasser gesetzt worden ist.

Bei einer gleichzeitigen Untersuchung der sauren schwefelsauren Salze ergab sich, dass man durchaus dieselben auch für Doppelsalze halten müsse; dass das doppelt schwefelsaure Kali zum Beispiel aus schwefelsaurem Wasser und schwefelsaurem Kali besteht und dass seine Formel folgende ist:



mit oder ohne Krystallisationswasser. In der Beschaffenheit des Schwefelsäurehydrates liegt gleichfalls schon zuvor Etwas, das zur Erzeugung eines solchen Doppelsalzes dient, wie bei dem schwefelsauren Zinkoxyde. Wasserhaltige Schwefelsäure, deren specifisches Gewicht 1,78 beträgt, enthält zwei Atome Wasser und ist fähig, bei einer Temperatur von 40° Fahrenheit, zu krystallisiren. Es ist das einzige bekannte Hydrat



von Schwefelsäure, welches krystallisirbar ist. Es kann durch die Formel;



dargestellt werden, welche mit der von schwefelsaurem Zinkoxyde, die darunter gesetzt ist, verglichen werden kann. Dieses zweite Atom Wasser, das in wasserhaltiger Schwefelsäure vorhanden ist, kann an die Stelle des schwefelsauren Kalis eines Salzes treten, und das doppelt schwefelsaure Kali geht daraus hervor. Aber an die Stelle des ersten Atomes Wasser in dem sauren Hydrate kann bloß ein Alkali oder eine wirkliche Basis treten. Die Function des ersten Atoms ist die einer Base. Es wird aber ein neuer Ausdruck erfordert, um die Function des zweiten Atomes Wasser, oder des Atomes wesentlichen Wassers in dem schwefelsauren Zinkoxyde zu unterscheiden. Die Anwendung des Beiwortes *salinisch* bei diesem Atome Wasser, um anzuzeigen, dass es die Stelle eines Salzes vertritt, kann vielleicht gestattet werden. Das erwähnte Hydrat von Schwefelsäure enthält daher ein Atom basisches und ein Atom salinisches Wasser. Es ist ein schwefelsaures Wasser mit salinischem Wasser, wie das wasserhaltige schwefelsaure Zinkoxyd ein schwefelsaures Zinkoxyd mit salinischem Wasser ist. Das doppelt schwefelsaure Kali ist auch ein schwefelsaures Wasser mit schwefelsaurem Kali, und entspricht dem schwefelsauren Zinkoxyde und schwefelsauren Kali, welches letztere ein schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Kali ist.

Man kann jetzt einen Grund angeben, warum es keine sauren schwefelsauren Salze von Magnesia und Zinkoxyd u. dergl. giebt. Doppelt schwefelsaure Magnesia würde aus schwefelsaurem Wasser und schwefelsaurer Magnesia nach unsrer Ansicht von sauren schwefelsauren Salzen zusammengesetzt sein. Nun sind aber schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Wasser Stoffe von analoger Beschaffenheit oder von derselben Kategorie, und würden eben so wenig Neigung haben, sich mit einander zu verbinden, wie schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaure Magnesia.

Schwefelsaures Wassersulfat mit salinischem Wasser:  $\text{H } \ddot{\text{S}} \text{ H}$ .

Schwefelsäure von 1,78 specifischem Gewichte.

Wir können bei der Auseinandersetzung der Verhältnisse der schwefelsauren Salze am besten von diesem Körper ausgehen. Von den zwei Atomen Wasser, welche es enthält, kann das Atom, welches sich als Base verhält, von der Säure nicht getrennt werden, ausser durch die Wirkung einer stärkern Basis. Das zweite oder das salinische Wasser-Atom kann durch Hitze abgesondert werden, aber nicht durch einen Grad Hitze unter  $400^{\circ}$  Fahrenheit, und wird rasch wieder absorbirt. Eine verdünnte Schwefelsäure kann, wie ich finde, bei einer Temperatur, die nicht  $380^{\circ}$  übersteigt, ohne den Verlust eines Theilchens der Säure concentrirt werden, und die Quantität zurückgehaltenes Wasser wird ganz genau auf zwei Atome reducirt. Diess ist in der That ein genaues Verfahren, um die Verbindung des bestimmten Wassersulfats mit salinischem Wasser zu erlangen, welches bei  $380^{\circ}$  oder  $390^{\circ}$  erhalten werden kann, ohne weitem Verlust zu erleiden. Ich habe sogar bei einer verdünnten concentrirten Säure, bei einer Temperatur, die nicht  $300^{\circ}$  überstieg, eine starke Annäherung an dasselbe Verhältniss des Wassers bemerkt. Aber bei  $400^{\circ}$  oder  $410^{\circ}$  fängt diess Hydrat an zersetzt zu werden, und ein Theil desselben kann dann mit dem ausgetriebenen Wasser überdestilliren. Wenn indessen dieses Hydrat im luftleeren Raume bei der zuletzt erwähnten Temperatur destillirt wird, so verliert es einige Zeit nichts als Wasser.

Bei einem Versuche fand man, dass eine Quantität verdünnter Schwefelsäure sich zu drei Atomen Wasser herab concentrirte, bei einer Temperatur, die nicht  $312^{\circ}$  überstieg, bei welcher dieselbe nicht weniger als vierzig Stunden im luftleeren Raume gelassen wurde. Es bestand dieselbe aus 100 Theilen trockner Säure, verbunden mit 68,07 Wasser, während drei Atome Wasser 67,32 Theile ausmachen.

Die käufliche concentrirte Säure, welche ein bestimmtes Schwefelsäurehydrat ohne das salinische Atom ist, gefriert nach Doctor Thomson bei einer Temperatur von  $-36^{\circ}$  nicht. Zu Schwefelsäure von 1,78 specifischen Gewichtes fügte ich Wasser in dem Verhältnisse von zwei, vier und sechs Atomen

hinzu; aber alle diese Hydrate blieben flüssig, wenn sie eine kurze Zeit auf 0° Fahrenheit erhalten wurden. Wasserfreie, schwefelsaure Magnesia oder schwefelsaures Zinkoxyd lösen sich niemals als solche in Wasser auf; noch äussern sie einen bestimmten chemischen Charakter. Sie müssen sich immer mit einem Atome salinischen Wassers zuerst verbinden, oder mit Etwas, das diesem äquivalent ist, und erst in dieser Verbindung sind sie auflösbar u. s. w. So verhält es sich mit dem Schwefelsäurehydrate oder der concentrirten Schwefelsäure ( $H\bar{S}$ ). Seinem chemischen Charakter nach ist es ein unvollständiger Körper (*incomplete body*). Es ist in seiner Zusammensetzung eine Lücke, welche ausgefüllt werden muss. Wenn es sich in irgend einem Auflösungsmittel auflöst, so können wir gewiss überzeugt sein, dass es erst sein zweites, oder sein salinisches Wasseratom aufgenommen hat, oder anstatt desselben etwas Andres. Daraus lässt sich eine Reihe von Reactionen der Schwefelsäure, welche derselben in concentrirtem Zustande eigenthümlich sind, auf Alkohol und viele organische Stoffe erklären. Auf diese eigenthümliche Beschaffenheit der Stoffe aber werde ich wieder Gelegenheit haben, bei dem schwefelsauren Kalke zurückzukommen, einem Stoffe, der es schlagender als das Schwefelsäurehydrat erläutert.

#### Schwefelsäurehydrat mit schwefelsaurem Kali: $H\bar{S} (K\bar{S})$ .

Doppelt schwefelsaures Kali.

Von allen schwefelsauren Salzen weichen die sauren schwefelsauren Salze oder das doppelt schwefelsaure Kali und Natron am wenigsten von dem Schwefelsäurehydrate als dem ersten ab. Wir haben in dem einen Falle blos schwefelsaures Kali und in dem andern schwefelsaures Natron an die Stelle des salinischen Wasseratoms, des Schwefelsäurehydrats gesetzt. Bei keiner von den Proben dieses Salzes, welche ich Gelegenheit hatte zu untersuchen, war einigtes Krystallisationswasser vorhanden, und der Beweis, welcher von seiner zufälligen Anwesenheit gegeben wird, ist von sehr zweifelhafter Art. Die Krystalle konnten bis zu 300° erhitzt werden, ohne ihre Durchsichtigkeit zu vermindern und sie schmolzen bei einer Temperatur, die nicht unter 600° war, ohne allen Verlust, ausgenommen eine Spur Wassers, welche mechanisch adhärirt. Beim Erhitzen eines doppelt schwefelsauren

Salzes bis zur Rothglühhitze wurde ein Theil von dem Schwefelsäurehydrate ausgetrieben. Ich zweifle sehr, ob Wasser in einem solchen Falle sich jemals ohne Schwefelsäure trennt, obgleich Berzelius einer andern Meinung zu sein scheint. Es ist wohl bekannt, dass das Schwefelsäurehydrat aus diesem Salze durch Hitze allein nicht völlig ausgetrieben wird, sogar durch die stärkste nicht. Indessen verlässt das Schwefelsäurehydrat das schwefelsaure Natron mit grössrer Leichtigkeit, als das schwefelsaure Kali.

Diese schwefelsauren Salze sollten bei einer hohen Temperatur aus concentrirten Auflösungen krystallisirt werden; denn ihre Auflösungen sind sehr geneigt, Zersetzung bei einer niedrigen Temperatur zu erleiden, indem das neutrale schwefelsaure Salz krystallisirt und das Schwefelsäurehydrat mit dem salinischen Wasser in der Auflösung lässt. Ich habe oft bemerkt, dass diese Zersetzung vorkomme, sogar bei Auflösungen, die ein grosses Uebermaass von Schwefelsäure enthielten. Bei niedern Temperaturen hat daher die Verwandtschaft des Schwefelsäurehydrates zu salinischem Wasser das Uebergewicht über seine Verwandtschaft zu schwefelsaurem Kali. Krystalle von schwefelsaurem Natron zerstoßen und zwischen Löschpapier ausgepresst, sind geneigt dieselbe Zersetzung zu erleiden, wenn die Luft feucht ist, und treten häufig eine grosse Menge ihres Schwefelsäurehydrates innerhalb 24 Stunden an das Papier ab. Diesen Umstand muss man beachten, wenn man doppelt schwefelsaure Salze für Analysen bereitet. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Salze vom Wasser zersetzt werden, stimmt gut mit ihrem Verhältnisse zum Schwefelsäurehydrate mit salinischem Wasser, dessen Vorhandensein wir angenommen haben. Schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Magnesia u. dgl. sind fähig, das Schwefelsäurehydrat von diesen Salzen abzusondern, bei einer Temperatur, die sich der Rothglühhitze nähert, und seine Stelle einzunehmen. Ich habe bemerkt, dass das doppelt schwefelsaure Natron zur Zersetzung geneigter ist, wenn es in Wasser aufgelöst wird, als das doppelt schwefelsaure Kali. Die Doppelsalze von dem schwefelsauren Natron mit schwefelsaurer Magnesia u. dgl. sind auch weniger beständig als die entsprechenden Doppelsalze, welche schwefelsaures Kali enthalten. Ich glaube in der That, die er-

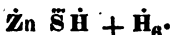
stern werden gleichförmig zersetzt, wenn sie in Wasser aufgelöst werden.

Schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron.



Diese Salze weichen von andern schwefelsauren Salzen dadurch ab, dass sie kein salinisches Wasser haben. Von den zehn Atomen Wasser, mit denen schwefelsaures Natron krystallisirt, ist keins wesentlich für die Zusammensetzung desselben. Das ganze Wasser entweicht schon bei einer Temperatur, die nicht 47° Fahrenheit übersteigt, wenn die Krystalle des Salzes fünf Tage im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet werden. Aus dem regelmässigen Fortschreiten der Austrocknung des Salzes, welches durch wiederholtes Wiegen gefunden wurde, erhellt, dass kein Theil des Wassers stärker als das zurückbleibende zurückgehalten wurde. Es ist wohl bekannt, dass schwefelsaures Natron in einem wasserfreien Zustande aus einer heissen Auflösung krystallisirt.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit salinischem Wasser:

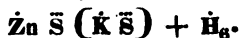


Schwefelsaures Zinkoxyd.

In dem schwefelsauren Zinkoxyde haben wir das basische Wasseratom, das im Schwefelsäurehydrat enthalten ist, ersetzt durch Zinkoxyd, während das salinische Atom zurückblieb, und mit diesem sind in den gewöhnlichen Krystallen noch sechs Atome Wasser verbunden. Man findet, dass diese Krystalle, wenn sie über Schwefelsäure in luftleerem Raume bei einer Temperatur von 68° ausgetrocknet werden, sechs Atome Wasser verlieren und bloß eins zurückbehalten. Der Luft bei einer Temperatur von 212° ausgesetzt, verwitterten die Krystalle gleichfalls bis zu einem Atome herab; und das schwefelsaure Zinkoxyd wird bekanntlich aus einer kochenden Auflösung in krystallinischen Körnern abgesetzt, welche ein Wasseratom enthalten. Andererseits fand man, dass das schwefelsaure Zinkoxyd dieses einzige Wasseratom bei einer hohen Temperatur von 410° Fahrenheit beibehielt, dass es aber bei einer Temperatur von nicht über 460°, dasselbe verlor und wasserfrei wurde. In allen diesen Fällen wurde das wasserhaltige Salz

In einem röhrenförmigen Recipienten vermittelst eines Oel- oder Metallbades erhitzt, dessen Temperatur vermittelst eines Thermometers beobachtet wurde. So stark dasselbe auch erbitzt wurde, ohne zersetzt zu werden, so nahm doch das schwefelsaure Zink beim Befeuchten immer dieses Wasseratom wieder an, und zerfiel wieder mit Entwicklung von Wärme. Gemeines schwefelsaures Zinkoxyd ist daher schwefelsaures Zinkoxyd mit salinischem Wasser, und das wirkliche oder absolute schwefelsaure Zinkoxyd ist uns in krystallinischer Form oder in auflöselichem Zustande unbekannt. Aber wir können auch fernerhin das Salz, welches wir besitzen, als schwefelsaures Zinkoxyd bezeichnen, da der Name durchaus keine Zweideutigkeit in sich enthält.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Kali:



Schwefelsaures Zinkoxyd und Kali.

In diesem wohl bekannten Doppelsalze haben wir schwefelsaures Kali an die Stelle des salinischen Wassers vom schwefelsauren Zinkoxyde gesetzt, und die sechs Atome Krystallisationswasser bleiben zurück. Es wird dasselbe leicht in bestimmter Proportion gebildet, wenn man Auflösungen von schwefelsaurem Zinkoxyde und schwefelsaurem Kali zusammenmischt. Es wird gleichfalls gebildet und sondert sich durch Krystallisation ab, wenn schwefelsaures Zink zu doppelt schwefelsaurem Kali hinzugefügt wird, und in diesem Falle kommt eine interessante doppelte Zersetzung vor.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit salinischem Wasser, Schwefelsäurehydrat mit schwefelsaurem Kali,	}	geben	{	Schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Kali. Schwefelsäurehydrat mit sa- linischem Wasser.
---	---	-------	---	---

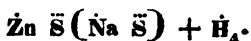
Im schwefelsauren Zinkoxydkali werden die ganzen sechs Atome Wasser, mit beträchtlich grössrer Stärke als im schwefelsauren Zinkoxyde selbst zurückgehalten, aber selbst das Doppelsalz wird bei 250° wasserfrei, und in der That das zurückgehaltne Wasser vermindert sich bis unter ein Atom, wenn das Salz im luftleeren Raume über Schwefelsäure, bei einer Temperatur von noch nicht 78° Fahrenheit, getrocknet wird. Das schwefelsaure Kali in dem Doppelsalze vermag nach meinen Beobachtungen, die saure Reaction von

schwefelsaurem Zinkoxyde nicht zu neutralisiren; noch hat dasselbe diese Wirkung bei irgend einem andern Doppelsalze.

Ich füge eine Tabelle von Beobachtungen bei, welche über die Quantität, des von diesem Doppelsalze unter verschiedenen Umständen zurückgehaltenen Wassers gemacht worden sind. In den ersten zwei Columnen ist die Zusammensetzung der bisher untersuchten Quantitäten in Granen angegeben.

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Getrocknet 10 Tage lang im luftleeren Raume über Schwefelsäure bei einer Temperatur von 68° bis 78° . . . . .	17,2	0,68	100	3,95
Neun Stunden bei 238° . . . . .	19,03	1,33	100	6,99
Zwei Stunden bei 250° und eine Stunde bei 270° . . . . .	7,79	0	100	0
Vier Stunden bei 250° . . . . .	6,55	0	100	0
Zusammensetzung v. schwefelsaurem Zinkoxyde und Kali mit einem Atome Wasser (nach der Theorie) . . . . .	—	—	100	5,87.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Natron:<sup>9</sup>



Schwefelsaures Zinkoxyd-Natron.

Dieses Salz, glaube ich, ist bisher noch nicht beschrieben worden. Der Versuch, es dadurch darzustellen, dass schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Natron in gehörigem Verhältnisse zusammen aufgelöst wurden, misslang. Die Salze krystallisirten sowohl bei kaltem als bei warmem Wetter immer besonders. Jedes von den Salzen wurde auch im Uebermaasse zu dem andern hinzugesetzt, aber auch das half nichts. Es erhellt also, dass schwefelsaures Natron das salinische Wasser des schwefelsauren Zinkoxydes, nicht so leicht als schwefelsaures Kali ausscheidet. Aber das gewünschte Salz wurde durch einen Process der doppelten Zerlegung erlangt, auf deren Anwendung eine Betrachtung über die Verhältnisse der schwefelsauren Salze führte. Auflösungen doppelt schwefelsauren Natrons und schwefelsauren Zinkoxydes wurden in gehörigem Verhältnisse zusammengemischt, aus denen das schwefel-

saure Zinkoxyd-Natron sich allmählig binnen einem oder zwei Tagen absonderte und Schwefelsäure in der Auflösung liess.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit salinischem Wasser, Schwefelsäurehydrat mit schwefelsaurem Natron,	}	geben	{ Schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Natron. { Schwefelsäurehydrat mit sa- linischem Wasser.
---	---	-------	---

Dieses Salz setzt sich in deutlich tafelförmigen Krystallen von einer eigenthümlichen Gestalt, die oft in Büschel vereinigt sind, ab; und wird am besten dadurch erhalten, dass man die gemischten Auflösungen über Schwefelsäure ohne Hitze verdunsten lässt. In reinem Wasser kann es nicht wieder, ohne Zersetzung zu erleiden, aufgelöst werden; weraus sich die Unmöglichkeit erklärt, es durch den directen Process darzustellen. Die Krystalle enthalten vier Atome Wasser und zerfließen in einer feuchten Atmosphäre ungefähr eben so leicht, als salpetersaures Natron. Das wasserfreie Salz schmilzt wie alle andre schwefelsaure Doppelsalze, bei anfangender Rothglühhitze, ohne Entwicklung saurer Dämpfe. Das geschmolzene Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer weissen und undurchsichtigen Masse.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit salinischem Wasser:



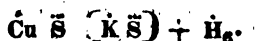
Schwefelsaures Kupferoxyd.

Die gewöhnlichen blauen rhomboëdrischen Krystalle des schwefelsauren Kupferoxydes enthalten fünf Atome Wasser, von denen vier durch das Trocknen des Salzes in der Luft bei einer Hitze von 212° leicht ausgetrieben werden. Durch diese Behandlung verliert das Salz seine blaue Farbe, und wird weiss mit einem Stiche ins Grüne. Das schwefelsaure Kupferoxyd mit einem Atome Wasser wurde auch von Doctor Thomson in krystallisirtem Zustande erhalten, und von ihm grünes schwefelsaures Kupferoxyd genannt. Ueber Schwefelsäure im luftleeren Raume sieben Tage lang getrocknet, hielt das gewöhnliche wasserhaltige Salz, wenn es bei einer Temperatur zwischen 65° und 74° zu verlieren aufgehört hatte, 21,67 Theile Wasser auf 100 Theile wasserfreies Salz zurück; was etwas weniger als zwei Atome Wasser beträgt, welche nämlich 22,57 Theile ausmachen. Bei einer Temperatur zwischen 430° und 470° wird dem schwefelsauren Kupferoxyde sein fünftes Atom



Wasser, oder das salinische entzogen, und man findet jenes als vollkommen weisses Pulver. Werden einige Tropfen Wasser auf wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd geschüttet, so zerfällt es und wird blau, und es entwickelt sich so viel Hitze, dass dadurch das Wasser siedet. In einem Falle bemerkte man, dass die Temperatur bis auf 276° stieg. Diess kommt daher, dass das Salz das salinische Wasser wieder aufnimmt.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Kali:



Schwefelsaures Kupferoxyd - Kali.

Dieses Salz kann durch eine in gehörigem Verhältnisse geschehene Mischung schwefelsauren Kupferoxydes entweder mit neutralem oder doppelt schwefelsaurem Kali dargestellt werden. In der freien Luft getrocknet werden demselben sechs Atome Wasser entzogen, und es wird bei einer Temperatur von nicht über 270° Fahrenheit ganz wasserfrei. Folgende Tabelle über die Zusammensetzung dieses wasserhaltigen Salzes unter verschiedenen Umständen erläutert drei Thatsachen, — dass das Salz Neigung hat zwei Atome Wasser zurückzuhalten, wenn es bei 212° in freier Luft getrocknet wird, — dass ein grösserer Theil Krystallisationswasser dem Salze entzogen wird, beim Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume ohne künstliche Hitze, als wenn es bei 212° unter dem Luftdrucke getrocknet wird, — und dass das von den Krystallen dieses Salzes mechanisch zurückgehaltene Wasser 3 Procent ihres Gewichts übersteigen kann.

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Getrocknet im Wasserbade, bei 212°, drei Tage lang, oder bis es aufhörte an Gewicht zu verlieren . . . . .	19,6	2,21	100	11,27
Getrocknet in einem Salpeterbade bei 238° 3 Tage lang .	22,06	2,37	100	10,74
Getrocknet in luftleerem Raume über Schwefelsäure sieben Tage lang, oder bis es aufgehört hatte an Gewicht zu verlieren; Therm. von 65° bis 74°	22,97	1,61	100	7,09

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Krystalle zerstoßen und bei 80° obenhin getrocknet, so dass der Glanz der ganzen Krystalle nicht litt . . . . .	13,94	3,4	100	32,35
Dieselben Krystalle, welche von dem mechan. Wasser durch obi- ge Behandlung nicht befreit wa- ren . . . . .	23,79	8,64	100	37,22
Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyd - Kalis mit 3 Ato- men Wasser (nach d. Theorie)	—	—	100	10,77
Verbindung derselben mit sechs Atomen Wasser (nach der Theorie) . . . . .	—	—	100	32,33.

Ich habe die Bemerkung von Berzelius bestätigt gefun-  
den, dass eine concentrirte Auflösung dieses Salzes beim Ko-  
chen ein unauflösliches, schwefelsaures Kali enthaltendes basi-  
sches Salz absetzt, welches aber beim Waschen zersetzt wird  
und das man nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande  
haben kann. Die Krystalle der Doppelsalze aber sind nach ei-  
ner Erhitzung bis zu 212° ganz unauflöslich, so dass sie nicht  
dieselbe Veränderung erleiden, wie ihre Auflösung bei dieser  
Temperatur.

Dieses Doppelsalz behält nach dem Schmelzen bei Roth-  
glühhitze und nach erfolgter Abkühlung seine blaue Farbe und  
wird nicht weiss, wie das schwefelsaure Kupferoxyd. Es ist  
in der That einleuchtend, dass die Salze des Kupferoxydes, um  
farbig zu sein, irgend einen andern Bestandtheil als Zusatz er-  
fordern, dergleichen salinisches Wasser, schwefelsaures Kali  
oder Ammoniak ist. Könnte daher das absolute schwefelsaure  
Kupfer in Krystallform erhalten werden, so würde es ein farb-  
loses Salz sein.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Natron:

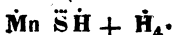


Schwefelsaures Kupferoxyd - Natron.

Wie alle andre Doppelsalze des schwefelsauren Natrons  
kann dieses Salz, da es vom Wasser zersetzt wird, nicht di-

rect dargestellt werden. Sogar wenn man versucht es durch doppelte Zersetzung aus doppelt schwefelsaurem Natron darzustellen, wird gewöhnlich eine grosse Menge schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kupferoxyd abgesondert abgesetzt, ehe das Doppelsalz zum Vorschein kommt. Es wird alsdann in einer Kruste abgesetzt, die aus kleinen aber deutlichen Krystallen besteht, welche leicht zerfliessen, und zwei Verhältnisse Wasser enthalten. Dieses Salz wird leicht wasserfrei, und schmilzt dann bei beginnender Rothglühhitze ohne Verlust von Säure, und bleibt nach der Abkühlung blau. Das geschmolzene Salz zerspaltet im Fortgange der Abkühlung nicht in dünne Blätter, wie diess bei dem entsprechenden schwefelsauren Kupferoxyd-Kali der Fall ist.

Schwefelsaures Manganoxydul mit salinischem Wasser:



Schwefelsaures Manganoxydul.

Man fand, dass das Wasser in diesem Salze beim Trocknen der Krystalle in freier Luft bei einer Hitze von 238° von fünf Atomen auf wenig mehr als ein Atom reducirt wurde, während ein ganzes Atom bei 410° zurückgehalten wurde. Fleischfarbige Krystalle verloren, wenn sie bei warmem Sommerwetter ohne künstliche Hitze in luftleerem Raume getrocknet wurden, etwas mehr als drei Atome Wasser.

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Fleischfarbige Salzkrystalle . . . . .	28,42	17,08	100	60,06
Dieselben getrocknet bei 238° . . . . .	21,53	2,92	100	13,05
Ein Theil der letztern nachher eine Stunde lang zwischen 380° und 410° Hitze getrocknet . . . . .	9,54	1,12	100	11,74
Ein Theil derselben eine Stunde lang zwischen 415° und 468° getrocknet . . . . .	10,90	0,56	100	5,14
Krystalle neun Tage lang in luftleerem Raume über Schwefelsäure bei einem Thermometerstande von 64 bis 72° getrocknet, welche in den beiden letzten Tagen nichts verloren hatten . . . . .	8,62	11	100	20,88

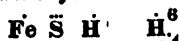
Wasserfr. Wasser. Wasserfr. Wasser.  
Salz. Salz.

Verbindung schwefelsauren Manganoxyduls mit einem Atom Wasser (nach der Theorie) . . . . .	—	—	10	11,88
Verbindung desselben Salzes mit fünf Atomen Wasser	—	—	100	59,4.

Man fand, dass eine aus einer warmen Auflösung abgesetzte krystallinische Kruste schwefelsauren Manganoxyduls drei Atome Wasser enthielt. Es ist gleichfalls bekannt, dass dieselbe aus einer kochenden Auflösung mit bloß einem Atome Wasser, nämlich dem Atome salinischen Wassers abgesetzt wird. Wir haben daher schwefelsaure Salze dieser Classe ohne Krystallisationswasser, und mit zwei, vier und sechs Atomen.

Das schwefelsaure Manganoxydul-Kali krystallisirte nicht bei Mischung der Auflösung seiner Bestandtheile. Das schwefelsaure Manganoxydul-Natron wurde unter dem schwefelsauren Kupferoxyd-Natron analogen, Umständen erhalten, aber nicht untersucht.

Schwefelsaures Eisenoxydul mit salinischem Wasser:



Schwefelsaures Eisenoxydul.

Von den sieben Atomen Wasser, welche die Krystalle enthalten, wurden 5,48 Atome im luftleeren Raume über Schwefelsäure entzogen; und sechs Atome bei einer Hitze von 238° und wahrscheinlich bei noch niedrigeren Temperaturen. Das Atom salinisches Wasser wird von diesem Salze bei 535° zurückgehalten. Das Salz kann aber bei gehöriger Vorsicht ohne merklichen Verlust von Säure vollkommen wasserfrei gemacht werden.

Schwefelsaures Eisenoxydul mit schwefelsaurem Kali:



Schwefelsaures Eisenoxydulkali.

Eine Probe dieses Salzes wurde im Sandbade bei einer Wärme entwässert, die das Atom salinisches Wasser der vorhergehenden Zusammensetzung nicht afficirte.

Es fand sich, dass schwefelsaures Nickeloxyd genau mit dem schwefelsauren Eisenoxydul in Rücksicht der Temperaturen übereinkam, bei denen demselben sein Krystallisationswasser und auch sein salinisches Wasser entzogen wurde. Bei beiden von den Verbindungen dieser Salze mit schwefelsaurem Kali wurde eine beträchtlich höhere Temperatur erfordert, um sie vollkommen wasserfrei zu machen, als bei dem entsprechenden Doppelsalze von Zinkoxyd.

Schwefelsaure Magnesia mit salinischem Wasser:



Schwefelsaure Magnesia.

Ein Atom Wasser wird von schwefelsaurer Magnesia bei 460° zurückgehalten, aber die andern sechs werden unter 270° in freier Luft nicht ganz ausgetrieben. Diess schwefelsaure Salz ist wegen seiner Neigung, zwei Atome Wasser zurückzuhalten, merkwürdig, in welcher Hinsicht es dem schwefelsauren Kalke gleicht. Bei 212° in freier Luft getrocknet hielten die Krystalle der schwefelsauren Magnesia, wie sich bei mehreren Versuchen fand, etwas mehr als zwei Atome Wasser zurück. Bei derselben Temperatur, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, wurde das Wasser auf zwei Atome reducirt. Krystalle über Schwefelsäure im luftleeren Raume ohne Hitze gestellt hielten blos zwei und ein Viertel Atom Wasser zurück.

	Wassertr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Krystallisirtes Salz, im luftleeren Raume bei 70° sechs Tage lang oder so lange, bis es nicht mehr an Gewicht verlor, getrocknet . . . .	12,34	4,13	100	33,46
Dasselbe im luftleeren Raume bei 212° . . . .	21,8	6,24	100	28,62
Dasselbe zwischen 410° und 460° eine Stunde lang erhitzt, nachdem es zuvor bei 238° getrocknet worden war	4,9	0,74	100	15,1
Relative Verbindung des wasserfreien Salzes mit einem Atom Wasser (u. d. Theorie.)	—	—	100	14,81.

Dem schwefelsauren Magnesia-Ammoniak wurden seine sechs Atome Krystallisationswasser entzogen und es wurde dasselbe wasserfrei, wenn es eine Stunde lang, nachdem es vorher bei 212° getrocknet worden war, einer Temperatur von nicht über 270° ausgesetzt wurde. Es hielt demnach das für die Ammoniaksalze wesentliche Atom Wasser zurück. Eine etwas höhere Temperatur wurde erfordert, um dem schwefelsauren Magnesia-Kali sein ganzes Krystallisationswasser zu entziehen.

Wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk:



Das einzige krystallinische Hydrat von schwefelsaurem Kalke, das bekannt ist, enthält zwei Atome Wasser. Es kommt natürlich als Gips und Selenit vor. Zerstoßener Selenit verliert in der freien Luft bei 212° wenig oder nichts. Bei einer wenig höheren Temperatur beginnt Wasser zu entweichen, wird aber bei einer Hitze unter 270° nicht gänzlich ausgetrieben. Dass wasserhaltiger, schwefelsaurer Kalk ein Atom salinischen Wassers enthalten kann, wird durch das Dasein eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Kalke mit schwefelsaurem Natron, welches das Mineral Glauberit ausmacht, angezeigt. Es gelang mir, eine bestimmte Verbindung des schwefelsauren Kalkes mit einem Atome Wasser dadurch zu erhalten, dass ich zerstoßenen Selenit im luftleeren Raume bei 212° über Schwefelsäure trocknete.\*) Das Salz, welches so bei 212° getrocknet worden war, stellte keine zusammenhängende Masse dar, wenn es mit Wasser zum Teige angerührt wurde. Die Verwandtschaft des schwefelsauren Kalkes zu dem Atome salinischen Wassers scheint schwach zu sein, da das Salz unter 300° ganz wasserfrei gemacht werden kann, und folglich hat der schwefelsaure Kalk viel weniger Neigung Doppelsalze zu bilden, als die schwefelsaure Magnesia, das schwefelsaure Zinkoxyd u. s. w.

Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
-----------------	---------	-----------------	---------

Selenit, zehn Tagelang in freier Luft bei 212° getrocknet.	17,07	4,27	100	25,01
--	-------	------	-----	-------

\*) Es ist nachher bemerkt worden, dass das Wasser unter ein Atom reducirt wird, wenn der zerstoßene Selenit noch länger derselben Temperatur ausgesetzt wird.

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Derselbe bei 212° in luftleerem Raume getrocknet . . .	17,61	3,04	100	14,79
Schwefelsaurer Kalk mit einem Atome Wasser (n. d. Theorie) —	—	—	100	13,13.
Derselbe mit zwei Atomen Wasser (nach der Theorie) —	—	—	100	26,26

Beim Trocknen des Gipses, um Stuck (*plaster*) zu machen, lässt man ein Drittel oder ein Viertel des Wassers zurück, wodurch derselbe fester wird. Das Salz aber kann, wie ich finde, ganz wasserfrei gemacht werden und doch die Kraft behalten, sich mit zwei Atomen Wasser wieder zu verbinden, wenn es bei einer Temperatur von nicht unter 270° Fahrenheit getrocknet wird, obgleich das Hydrat, welches nach dem Zerfallen in dem letzten Falle entsteht, noch mehr pulvrig ist. Ist Gips bei einer höheren Temperatur, wie bei 300° oder 400° Fahrenheit getrocknet worden, so verbindet er sich durchaus nicht mit Wasser und wird in der Kunstsprache todtgebrannter Gips genannt. Der wasserfreie, schwefelsaure Kalk, der in der Natur vorkommt, zeigt dieselbe Indifferenz gegen Wasser. Im Anhydrit haben wir, glaube ich, den wahren oder absoluten schwefelsauren Kalk in einem kristallisirten Zustande. Der Körper, welcher entsteht, wenn man wasserhaltigen, schwefelsauren Kalk einer Hitze von 270° aussetzt, obgleich aus nichts Anderem, als Schwefelsäure und Kalk zusammengesetzt, sollte als zerstörter, wasserhaltiger, schwefelsaurer Kalk betrachtet und nicht mit dem absoluten schwefelsauren Kalke verwechselt werden, welcher letztere keine Neigung hat, sich mit Wasser zu verbinden. Der erste, welchen wir wasserfreien Gips nennen können, ist ein unvollkommener Körper. Wir kennen schwefelsauren Kalk in vier Zuständen, welche durch folgende Zeichen ausgedrückt werden können:

Gips . . . . .	Ca S̄ H + H
Gips bei 212° getrocknet . . .	Ca S̄ H
Wasserfreier Gips (getrocknet bei 270°) . . . . .	Ca S̄ —
Anhydrit . . . . .	Ca S̄

Wir unterscheiden hier den unvollkommenen Körper, wasserfreien Gips, vom Anhydrit, indem wir das Minuszeichen nach dem ersteren setzen. Auf dieselbe Weise kann concentrirte Schwefelsäure oder Vitriolöl bezeichnet werden durch  $H \bar{S} -$ ; wasserfreie schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Zinkoxyd u. s. w. durch  $Mg \bar{S} -$ ,  $Zn \bar{S} -$  u. s. w., da das absolute Schwefelsäurehydrat, die absolute schwefelsaure Magnesia u. Zinkoxyd u. s. w.  $H \bar{S}$ ,  $Mg \bar{S}$ ,  $Zn \bar{S}$ , u. s. w. uns unbekannt sind.

Die Ansicht, welche in dieser Abhandlung von der Constitution der schwefelsauren Salze aufgestellt wird, darf man indessen nicht sogleich weiter ausdehnen und auf andere Classen von Salzen anwenden. Durch noch nicht vollendete Untersuchungen bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass jede Classe von Salzen ihre Eigenthümlichkeiten hat, die zuvor erforscht werden müssen, ehe das Gesetz der Classe aufgestellt werden kann.

---

### III.

#### *Versuche über den Einfluss der Metalle auf die Verbindung von Gasen,*

von

William Charles Henry.

(Philos. Magaz., Mai 1830.)

Die zuerst von Döbereiner entdeckte Eigenschaft des Platinschwammes, die Verbindung von Gasen einzuleiten, ist neuerdings vom Dr. Faraday als auch compacten Platten, nicht allein dieses Metalles, sondern auch des Palladiums und Goldes inwohnend nachgewiesen worden, und ist dem zufolge unabhängig von feiner Zertheilung oder poröser Structur. Dieses wichtige Resultat, durch welches die Unzulänglichkeit aller über die Wirkungen des Platins zuvor aufgestellten Theorien dargethan ist, brachte Faraday auf den Gedanken, eine so herbeigeführte Gasverbindung müsse wohl theils durch die statischen Wechselverhältnisse, welche zwischen elastischen Flüssigkeiten



und den festen Flächen, an die sie gebunden werden, und theils durch eine in unmerkbarer Entfernung wirkende und wahrscheinlich allen Körpern zukommende Attractivkraft vermittelt werden. Durch den vereinigten Einfluss dieser beiden Bedingungen, meint er, würden die Gase auf der metallischen Oberfläche zu einem solchen Grade verdichtet, „dass sie bei der eben bestehenden Temperatur ihren gegenseitigen Verwandtschaften folgen.“ Diese sinnreiche Theorie, obgleich vorzüglich auf der Thatsache beruhend, dass vollkommene Reinheit von fremden Substanzen die einzige wesentliche Bedingung zur Wirkung der Metallfläche ist, wird ferner durch das Aufzählen analoger Wirkungen unterstützt.

Nimmt man an, dass Faraday's Theorie, so weit sie von ihm entwickelt worden ist, das Wesen dieser Phänomene richtig erklärt, so bleibt doch immer noch eine Ursache aufzufinden übrig, warum das Platin und einige wenige, hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften, ihm nahestehende Metalle alle anderen Metalle und festen Körper, die der Untersuchung unterworfen wurden, offenbar übertrifft. So hat sich ergeben, dass Platin schon bei der niederen Temperatur von  $-40^{\circ}$  Fahrenheit Verbindungen von Gasen einleitet, und Palladium und Gold in Form von Platten, so wie Rhodium und Iridium in Pulverform bei atmosphärischer Temperatur. Alle andern Metalle und festen Körper sind in der Temperatur der Atmosphäre völlig unwirksam und müssen, mit Ausnahme von Silber und Osmium um die Verbindung von Gasen zu bewirken, bis zum Siedepuncte des Quecksilbers erhitzt werden. Nun ist der statische Zustand der mit der Oberfläche des Metalls in Berührung stehenden Gasschicht (was von Faraday als eine der Ursachen der grösseren Dichtigkeit in diesem Theile der Gasmischung bezeichnet wird) unabhängig von der Natur der festen Körper, und es muss daher ein gleicher Grad von Verdichtung auf allen Metallen und in der That auf allen zusammenhängenden Flächen Statt haben. Die Attractivkraft (das andere Postulat in Faraday's Theorie) müsste also in verschiedenen festen Körpern als den Grade nach variirend angenommen werden. Aber es ist durch kein Experiment dargethan, dass das Platin eine grössere Attraction als andere Metalle auf gasförmige Flüssigkeiten äussere; im Gegentheil hat sich durch die von Magnus angestell-

ten Versuche erwiesen, dass Eisen, Nickel und Kobalt die verschiedenen Gase in grosser Menge absorbiren oder verdichten.

Die folgenden Experimente (bei mehreren derselben wurde mir die schätzbare Unterstützung meines Freundes Joseph Ransome zu Theil) sollten zur Ausmittelung der Ursache dienen, warum andere Metalle die Verbindung des Hydrogens mit dem Oxygen nicht in gleich hohem Grade befördern. Da diese Processe, worin auch immer ihr Wesen bestehen mag, offenbar auf der Oberfläche beruhen, so ist es wahrscheinlich, dass die Metalle in dem Zustande, worin sie die grösstmögliche oberflächliche Ausdehnung darbieten, und also ihre Kräfte gesteigert werden, ihre wahre Natur entwickeln. Mechanische Processe schienen zur Hervorbringung einer völlig reinen Oberfläche unpassend zu sein; und chemische Agentien, welche Faraday zur Reinigung der Oberfläche des Platins verwandte, waren bei oxydirten Metallen natürlich nicht zu gebrauchen. Die zweckmässigste Methode, solchen Metallen den erforderlichen Zustand von Reinheit und mechanischer Theilung zu geben, ist die, dass man sie aus ihren Salzen als Oxyde niederschlägt und diese durch Erhitzen in Hydrogengas reducirt.

Einige vorläufige Experimente zeigten, dass glänzende Kupferdrehspähne, Eisenscheibe, Zinkfolie, frisch gebrannte und unter Quecksilber abgekühlte Buchsbaumholzkohle und gestossenes, in heissem Alkali und Säure und sodann in destillirtem Wasser wiederholt gewaschenes Glas, wenn diese Körper in gekrümmte Röhren gebracht wurden, welche Oxygen und Hydrogen in den zur Wasserbildung nöthigen Verhältnissen enthielten, keine stille Verbindung der Gase vermittelten, wenn nicht die Röhren beinahe bis auf den Siedepunct des Quecksilbers erhitzt wurden. Alle diese Substanzen wirkten ziemlich bei dem nämlichen Temperaturgrade.

### §. I. Kupfer.

1. Kupferoxyd, das man durch Calciniren aus dem Nitrat erhalten, wurde in einer grünen Glasröhre einem Strome von Hydrogen ausgesetzt, welches durch verdünnte Schwefelsäure und Zink entwickelt wurde. Die Temperatur wurde mittelst einer Spirituslampe allmählig bis zu einer niedern Rothglühhitze

gesteigert, worauf der Reductionsprocess begann und das von Berzelius beschriebene helle Glühen sich in der Reductions-Linie über das Pulver verbreitete und selbst noch, nachdem die Lampe hinweggenommen war, fortdauernd wahrgenommen wurde. Das so erhaltene metallische Kupfer war leicht und schwammig und wurde bei gewöhnlicher Temperatur in der Atmosphäre nicht verändert.

2. Ein Theil dieses Kupfers, das man in einer offenen Capsel an der freien Luft hatte stehen lassen, wurde in einem Sandbade bis zu 500° Fahrenheit erhitzt und ein ununterbrochener Strom von Hydrogen darauf geleitet. Das Gas entzündete sich nicht, aber das Metall wurde schnell getrübt und endlich in ein schwarzes Oxyd verwandelt. Dieselbe Veränderung fand Statt, wenn man, auch ohne die Gegenwart des Hydrogens, das Metall bloß erhitzte.

3. Kupferoxyd, das man durch Niederschlagen aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure, mittelst kaustischen Kalis, erhalten und mit destillirtem Wasser gehörig ausgewaschen hatte, wurde auf die nämliche Weise reducirt. Es wurde ein Strom von Hydrogengas auf das dargestellte reine und poröse Kupfer geleitet und dieses in einem Platingefäss über einer Spirituslampe langsam erhitzt. Es verlor, gerade wie bei dem vorher beschriebenen Experiment, alsbald sein metallisches Ansehen und wurde in schwarzes Oxyd verwandelt. Als die Hitze bis fast zum Rothglühen erhöht wurde, fing das Pulver plötzlich an zu glühen, und glühte, auch nachdem die Lampe entfernt worden war, so lange fort, als das Hydrogen darauf strömte. Dem Anschein nach war das Glühen mit dem unter gleichen Umständen am Platin und Rhodium beobachteten identisch.

Mechanisch fein zertheiltes Kupfer bewirkt also nicht direct und bei einer Temperatur, wie das Platin eine Vereinigung des Hydrogens mit dem Oxygen. Bei allen Temperaturgraden, unter denen sein Oxyd nicht reducirt wird, ist die Verwandtschaft des Kupfers zum Oxygen grösser, als die des Hydrogen zum Oxygen. Wenn daher das Kupfer unter freiem Zutritt der Luft, mit oder ohne die Gegenwart von Hydrogengas, erhitzt wird, so absorbirt es das Oxygen und wird in schwarzes Oxyd verwandelt, das Hydrogen aber, wenn welches zugegen ist, entweicht unverbrannt. Diese Erscheinung zeigte sich bei

dem ersten Versuche. Wird aber die Hitze bis dahin erhöht, wo das Kupfer durch Hydrogengas reducirbar ist, so tritt das neu gebildete Oxyd sein Oxygen, beim freien Zutritt der Luft sowohl als in verschlossenen Röhren, an das Hydrogen ab und wird, wie in dem letzten Falle, glühend. Das Fortglühen, nach Entfernung der Lampe, beruht auf einer Aufeinanderfolge gegenseitiger Reductionen und Oxydationen; denn das Metall hat in dem Momente, wo die Reduction Statt findet, eine Temperatur, bei welcher es sich mit dem Oxygen der Luft verbinden kann, und wird dadurch in Oxyd verwandelt, welches wiederum durch das Hydrogen reducirt wird, wobei die nöthige Temperatur der Masse durch andere naheliegende und im Zustande des Glühens begriffene Theilchen unterhalten wird. Daher ist es nicht metallisches Kupfer, was die Verbrennung des Hydrogens und die stille Wasserbildung vermittelt, sondern Kupferoxyd. Als fernerer Beweis für diese Art der Wirkung möge hinzugefügt sein, dass aus dem Nitrat gewonnenes *Kupferoxyd*, wenn es in einem Platingefäss unter freiem Luftzutritt mit einem Strom von Hydrogen in Berührung gebracht, und allmählig, bis fast zum Rothglühen erhitzt wird, zu glühen anfängt und so lange fortglüht, als das Hydrogengas darauf strömt.

### §. II. *Blei.*

Bleihydrat, das durch Kali aus dem Acetat gefällt worden war, wurde in einer Glasröhre erhitzt und mit Hydrogengas in Berührung gebracht, bis es in ein dunkelgraues Pulver verwandelt war. Dieses Pulver wurde im offenen Gefässe erhitzt und ein Strom von Hydrogengas darauf geleitet. Es wurde nichts desto weniger in Protoxyd verwandelt, wobei bisweilen ein schwaches Glühen bemerklich war. Bei verstärktem Hitzegrade wurde die mit dem Hydrogen in Berührung kommende Oberfläche wieder reducirt, während die entfernteren Theile bräunlich wurden und langsam einen höhern Grad von Oxydation annahmen.

Da also frisch reducirtes Kupfer und Blei, obgleich sie zu den Metallen gehören, die eine geringe Verwandtschaft zu dem Oxygen haben, dennoch diese Verwandtschaft noch in höherem Grade äussern als das Hydrogen zu demselben Elemente, so lässt sich daraus folgern, dass noch leichter oxy-

dirbare Metalle, und insbesondere solche, welche Wasser zu zersetzen fähig sind, noch vielweniger directe Gasverbindungen herbeiführen werden.

### §. III. Kobalt,

1. Kleesaures Kobalt (nach Thomson's Methode aus Zaffer dargestellt) wurde in einer Glasretorte bei abgehaltener Luft erhitzt bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, und das metallische Kobalt in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurückblieb. Das durch diesen Process erhaltene Kobalt war nicht pyrophorisch, noch entzündete es einen bei der gewöhnlichen Temperatur darauf geleiteten Strom von Hydrogen. Noch lange nicht bis zum Rothglühen erhitzt, wurde das Pulver glühend und in Oxyd verwandelt. Ein unter diesen Umständen darauf geleiteter Strom von Hydrogen unterhielt das Glühen auf unbestimmte Zeit auch ohne Vermittelung äusserer Hitze.

2. Kobaltoxyd wurde in einer Röhre bei niederer Rothglühhitze durch Hydrogen reducirt ohne zu glühen. Während der Reduction verwandelte sich die schwarze Farbe des Pulvers in Aschgrau. Wenn kleine Portionen des reducirten Metalls auf Papier gestreut wurden, entzündeten sie sich von selbst, wie bei dem von Magnus angestellten Versuche, augenblicklich, und entflamten das Papier. Das übrige Pulver ward schnell aus der zum Reduciren angewendeten Röhre in ein Platingefäss gethan, worauf schon vorläufig ein Strom von Hydrogen geleitet worden war. Das Metall wurde augenblicklich glühend und glühte, ohne Anwendung äusserer Hitze, so lange fort, als Hydrogengas in hinreichender Menge darauf strömte. Die nach beendeten Versuche übrig gebliebene Substanz verhielt sich in allen Stücken dem ursprünglichen Oxyd analog, ausgenommen, dass seine Farbe noch tiefer schwarz geworden war.

Kobalt besitzt also, ebenso, wie die weniger leicht oxydirbaren Metalle, nicht die Eigenschaft, die Vereinigung von Hydrogen mit freiem Oxygen zu begünstigen. Sein Wirkung ist die nämliche, wie die des Kupfers, nur mit dem Unterschiede, dass das Glühen, während der Oxydation und nicht während der Reduction Statt findet.

§. IV. *Nickel.*

1. Nickelnitrat wurde in einem porcellänen Schmelztiegel zum Rothglühen erhitzt, bis sich keine salpetersauren Dämpfe mehr entwickelten. Das so erhaltene aschgraue Protoxyd wurde in einer Glasröhre durch Hydrogen reducirt. Während der Reduction wurde die Farbe braunschwarz, aber das Pulver kam nicht zum Glühen. Das metallische Nickel war nicht pyrophorisch, wirkte auch bei der Temperatur der Atmosphäre nicht auf Hydrogen. Als es, während Hydrogen darauf strömte, in einem Platingeschirr mässig erhitzt ward, fing es an zu glühen und dieser Zustand dauerte fort, so lange der Strom des Hydrogens darauf fiel. Derjenige Theil des Pulvers, welcher mit der Mündung zunächst in Berührung kam, aus welcher das Hydrogen ausströmte, unterschied sich von den entfernteren Theilen merklich durch die Farbe. Das, worauf das Hydrogen wirkte, sah heller aus, als das ursprüngliche Protoxyd. Das von dem Hydrogenstrome entfernteste Pulver war dunkler grau; es glühte einen Augenblick, wenn es, ausser der Berührung mit Hydrogen, erhitzt wurde, und nahm dieselbe Farbe an, wie jenes, das im Glühen erhalten worden war.

2. Eine zweite Portion des metallischen Nickels wurde ausser der Berührung mit Hydrogen gas erhitzt: es fing an zu glühen, liess aber schnell wieder nach, weil es in Oxyd verwandelt wurde.

3. Endlich wurde Nickelprotoxyd in einem offenen Gefäss unter Zuströmen von Hydrogen gas erhitzt. Es hatte noch lange nicht den Grad der Rothglühhitze erreicht, als es glühend wurde und so lange, als Hydrogen zuströmte, fortglühte.

Die Wirkung des Nickels unterscheidet sich also in keiner Rücksicht von der des Kobalts, sondern besteht in einer ähnlichen Aufeinanderfolge von Oxydationen und Reductionen. Sie ist daher gänzlich verschieden von der des Platins und seiner ihm ähnlichen Metalle, obwohl Nickel von Döbereiner Dulong, Thenard und Mitscherlich\*), welche alle seine Wirkung als Schwamm beobachtet hatten, mit Platin und den edlen Metallen in eine Kategorie gestellt worden ist.

§. V. *Eisen.*

1, Das klee saure Eisen wurde in einer verschlossenen

\*) Lehrbuch der Chemie. Band I. S. 226.

## 116 Henry, über den Einfluss der Metalle auf Gase.

Retorte erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr frei wurde. Das reducirte Metall war pyrophorisch, wenn man es an die Luft brachte. Ein aus der Retorte vorsichtig in ein Platingefäss geschütteter Theil wurde ohne angewandte äussere Hitze glühend, wenn Hydrogen darauf strömte; und in dem der Mündung, woraus das Gas hervorkam, zunächst entsprechenden Kreise dauerte das Glühen so lange, als Hydrogen da war. Das in diesem Kreise liegende Oxyd war schwarz, aber die entfernteren Theile waren in rothes Oxyd verwandelt worden und veränderten sich nicht weiter. Das Glühen dauerte mehrere Minuten hindurch und wurde zuletzt so lebhaft, dass es den Strahl des Hydrogens entzündete.\*)

Nach beendigtem Versuche liess man das Product abkühlen, und es schien, dass das Metall gänzlich in Oxyd und zwar hauptsächlich in rothes Oxyd verwandelt worden war. Dieses Oxyd wurde in ein Platingefäss gethan und ein Strom von Hydrogen darauf geleitet. Bei der zur Reduction erforderlichen Temperatur wurde es auf den Punkten, wo das Hydrogen die Oberfläche traf, glühend und entzündete nach Verlauf weniger Minuten das Hydrogen.

Es scheint daher, dass das kurz zuvor reducirte und in Pulverform angewendete Eisen die directe Verbindung des Hydrogens mit dem Oxygen nicht bewirke. Gleich den anderen vorerwähnten oxydirbaren Metallen, befördert es die stille Wasserbildung bloß in der Temperatur der Reduction. Es absorhirt also das Oxygen aus der Luft und tritt es an das Hydrogen ab, ganz auf die nämliche Weise, wie eine gegebene Quantität Salpetergas bei der Bildung von Schwefelsäure Oxygen aus der atmosphärischen Luft wiederholt an die schwefelige Säure abtritt.

### §. VI. Silber.

Silberoxyd, dargestellt aus dem Nitrat durch kaustisches Kali, wurde unter freiem Luftzutritte erhitzt und ein Strom von

\*) Gegen diesen Versuch sowohl, als gegen den zweiten, mit dem Kobalt angestellten, liessen sich wegen des pyrophorischen Zustandes des Metalls Einwendungen machen und sie sind bloß angeführt, um die Reihe vollständig zu machen. Stromeyer hat auch die vollkommene Reducirbarkeit des Eisenoxyds durch Hydrogen in Zweifel gezogen und ist der Meinung, dass die pyrophorische Substanz nicht reines Metall, sondern das Protoxyd sei.

Hydrogen darauf geleitet. Das Oxyd ward sogleich reducirt und das reine Metall unterlag keiner weiteren Veränderung, wenn es aber stark erhitzt wurde, so entzündete es das Hydrogen, ohne jedoch selbst zum Glühen zu kommen.

Die Fähigkeit, Hydrogen mit Oxygen in der gewöhnlichen Temperatur zu vereinigen, ist von früheren Experimentatoren dem Nickel sowohl als den edlen Metallen zugeschrieben worden. Sie kommt indessen blos den Metallen zu, welche charakterisirt werden durch die Unfähigkeit, Oxygen zu absorbiren oder bei irgend einer Temperatur das Wasser zu zersetzen, und deren Oxyde noch unter der Rothglühhitze reducirt sind. Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche beweisen ferner, dass die oxydirbaren Metalle, wenn sie so fein zertheilt sind, dass ihr Cohäsionszustand fast für aufgehoben zu erachten ist, und dass sie ihren natürlichen Verwandtschaften frei gehorchen können, nicht bei jeder Temperatur die *directe* Verbindung des Hydrogens mit dem freien Oxygen bewirken, weil ihre eigene Verwandtschaft zu dem Oxygen stärker ist, als die des Hydrogens zum Oxygen, und folglich eher die Oxydation des Metalls, als die Wasserbildung bedingt. Wenn die *Oxyde* dieser Metalle bei freiem Luftzutritte und unter Berührung mit Hydrogen einen niederen Grad von Rothglühhitze erreichten, so bewirkten sie die Verbrennung des Hydrogens dadurch, dass sie ihr Oxygen an dieses Element abtraten und sich augenblicklich wieder mit Oxygen aus der Atmosphäre verbanden. Das dabei Statt findende ununterbrochene Glühen, obgleich es mit dem des Platins identisch zu sein scheint, beruht auf einer Reihe wechselsweise aufeinanderfolgender Reductionen und Oxydationen.

In einem dichteren Aggregationszustande bewirken diese Metalle allerdings Gasverbindungen, allein nur bei einer dem Siedepuncte des Quecksilbers, nahe kommenden Temperatur\*). In diesem Zustande beschränkt die Cohäsionskraft die Ver-

\*) Es lässt sich bezweifeln, ob die oxydirbaren Metalle selbst in compactem Zustande die Verbindung von Hydrogen mit Oxygen zulassen, wenn nicht ihre Oberflächen erst eine Verbindung mit Oxygen eingegangen sind. Denn die Feil- und Drehspähne der Metalle, wenn sie auch noch so rein und glänzend in Gasmischungen gebracht werden, sind, nachdem sie eine Gasverbindung vermittelt haben, getrübt und mit einem dünnen Ueberzuge von Oxyd bedeckt.



wandtschaft des Metalls zu dem Oxygen, und macht, dass das Hydrogen, bei einer Temperatur von ungefähr 650° Fahrenheit, diese stärkere Attraction auf das Oxygen ausüben kann, was bei seiner Einwirkung auf *fein zertheiltes* Metall oder Oxyd, nur bei anfangendem Rothglühen wahrgenommen wird.

Endlich wird es wahrscheinlich, dass die Theilchen des Oxygens und Hydrogens auf der Oberfläche des Eisens oder Kupfers eben sowohl als auf der des Platins, gegenseitig in eine die Verbindung begünstigende Nähe gebracht werden, dass hingegen bei oxydirbaren Metallen ihre Verbindung durch die stärkere Verwandtschaft der damit in Berührung kommenden Atome des Metalls zu dem Oxygen verhindert wird.

Ein anderer Grund für die angenommene Ansicht ist die von Faraday angeführte Unwirksamkeit des Platins selbst, wenn es in eine Mischung von Hydrogen und Chlor gebracht wird, welche Gase durch andere Mittel weit leichter mit einander zu verbinden sind, als Hydrogen und Oxygen. Diese Unwirksamkeit rührt wahrscheinlich von einer hemmend dazwischen tretenden Verwandtschaft des Platins zum Chlor her, welches als elektronegativer eine weit stärkere Verwandtschaft als Oxygen zu diesen Metallen äussert, und in der That das einzige Auflösungsmittel für Gold und Platin, wenn es mit ihnen in seinem Entstehungsmomente, in Königswasser, in Berührung gebracht wird.

Die Kraft gewisser Gase, die Wirkung des Platins auf Mischungen von Hydrogen und Oxygen zu beschränken oder gänzlich aufzuheben, wurde vor mehreren Jahren einer auf ähnliche Weise hindernd einwirkenden Verwandtschaft zugeschrieben. (Dr. Henry über den Einfluss des Platinschwammes auf die Verbindung von Gasen; in den *Philosophic. Transact. for 1824* \*) In dieser Abhandlung wurde gezeigt, dass blos solche mit dieser merkwürdigen Eigenschaft versehene Gase fähig wären, unter Mitwirkung von Platin, entweder bei atmosphärischer oder mässig erhöhter Temperatur, mit Oxygen Verbindungen einzugehen. So verbindet sich bekanntlich Kohlenoxydgas — welches, zu einem halben Volumen einem gan-

\*) Dr. Henry's Abhandlung findet sich auch im *Phil. Mag. (First Series)* vol. XIV. p. 269.

zen Volumen einer Mischung von Hydrogen und Oxygen zugesetzt, den Einfluss des Schwammes aufhob — in Gegenwart des Schwammes bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam mit Oxygen, schnell hingegen bei einer Hitze zwischen 300° bis 340° Fahrenheit. Dadurch ist also bewiesen, dass die Verwandtschaft des Kohlenoxydgases zum Oxygen, die des Hydrogen zum Oxygen, innerhalb weiter Temperaturgrenzen übersteigt. Wenn Kohlenoxyd- und Hydrogengas in gleichen Mengen mit einem zur Sättigung des einen derselben hinreichenden Volumen Oxygen vermischt und in Berührung mit dem Schwamme zu 340° F. erhitzt wurden, so vereinigten sich  $\frac{4}{5}$  des Oxygens mit dem Kohlenoxydgase und nur  $\frac{1}{5}$  mit dem Hydrogen. „Ein ähnliches Verhältniss der Verwandtschaften von Kohlenoxyd und Hydrogen zum Oxygen wurde bei ihrer langsamen Verbindung bei atmosphärischer Temperatur beobachtet. Das mit dem Kohlenoxyd in Verbindung getretene Oxygen verhielt sich zu dem mit dem Hydrogen verbundenen rück-sichtlich des Volumens ungefähr wie 5 zu 1.“

Aus den vorangeschickten Thatsachen lässt sich der Schluss ziehen, dass, wenn entweder Kohlenoxyd oder Hydrogen mit Oxygen auf der Oberfläche von Platin verdichtet wird, dieselben Verwandtschaft dazu erhalten und sich mit demselben verbinden, das letztere schnell, das erstere aber so ausserordentlich langsam, dass sich nur erst nach Verlauf von einem oder zwei Tagen deutliche Bildung von Kohlensäure zeigt. Wenn die zwei Gase mit so viel Oxygen, als zur Sättigung des einen erforderlich ist, plötzlich verdichtet werden, so siegt die stärkere Verwandtschaft des Kohlenoxyds zum Oxygen, über die schwächere Verwandtschaft des Hydrogens zum Oxygen, und bewirkt die Bildung von Kohlensäure, indessen so langsam, dass keine unmittelbare Wirkung wahrnehmbar ist und der hindernde Einfluss deutlich wird. Der verzögernde Einfluss fremder Gase ist also, gleich der Unthätigkeit der oxydirbaren Metalle, in der Thätigkeit einer gegenwirkenden Verwandtschaft zu suchen.

Platina in Pulvergestalt soll nach Döbereiner viele Volumina ungemischter Gase, und insbesondere reines Hydrogen-gas absorbiren. So absorbirten 100 Gran 20 Cubikzoll Hydrogen, oder nach dem Volumen berechnet, 1 Cubikzoll Pul-

ver absorbirte 745 Cubikzoll Gas. Dabei wird angenommen dass ein kleiner Theil des letztern (5 Cubikzoll) zur Wasserbildung verwendet, und blos die übrigen 15 Cubikzoll durch eine der Kohle ähnliche, nur weit stärkere Wirkung, durch das Pulver verdichtet worden seien. Die durch diese ausserordentliche Verdichtung entwickelte Hitze ist so gross, dass sie das Metall zum Glühen bringt und, wenn Oxygen zugegen ist, das Gas entflammt. Mitscherlich betrachtet ebenfalls den Einfluss der Kohle auf die schnelle Verbindung des Schwefelwasserstoffgases und Oxygens, als dem Wesen nach identisch mit dem des Platins auf andere Verbindungen von Gasen. Andere Experimentatoren hingegen haben behauptet, Platin übe keinen merklichen Einfluss auf das reine Hydrogen und Oxygen aus, und haben die Theorie seiner Wirkung auf seine Berührung mit diesen Gasen, wenn mehrere zusammengemischt sind, gestützt. Es schien jedoch wichtig, die Wirkung des Platins mit der der Kohle durch neue Beobachtungen einander gegenüberzustellen.

Bei diesen Versuchen wendete ich Buchsbaumkohle an, welche bis zum Rothglühen erhitzt und unter Quecksilber wieder abgekühlt worden war, ehe sie zu den Gasen gebracht wurde. Die in Folge der Resultate erhaltenen Zahlen kamen fast mit den von Saussure angegebenen überein; die einzige Ausnahme fand in Bezug auf das Schwefelwasserstoffgas Statt, welches in einem reichlicheren als von diesem Experimentator aufgestellten Verhältnisse absorbiert wurde. Ein Volumen Kohle, fand ich, absorbierte einundachtzig Volumina Schwefelwasserstoffgas. Die Absorption ging stets mit weit grösserer Schnelligkeit in den ersten Momenten der Berührung mit den Gasen von Statten, als diess späterhin der Fall war.

Auf ähnliche Weise wurde Platin in Gestalt von Schwamm und von Thonkügelchen in Röhren gethan, welche die einzelnen Gase über Quecksilber enthielten. Es konnte keine unmittelbare Verminderung des Volumens wahrgenommen werden; und in den meisten Fällen hatte der vom Gas angefüllte Raum gerade um so viel zugenommen, als das Volumen des Platinschwammes oder der Kügelchen betrug. In einigen Fällen hatte, wenn der Schwamm einen oder zwei Tage mit dem Gase in Berührung gewesen war, eine merkbare, obwohl sehr ge-

ringe Absorption Statt gefunden. So vergrösserte ein kleines in 5 Cubikzoll Hydrogen eingebrachtes Stück Platinschwamm durch seine Masse das Volumen des Gases nicht, und hatte nach Verlauf von zwei Tagen ungefähr  $\frac{1}{4}$  Cubikzoll absorbiert. In keinem der vielen Versuche, wobei Platin in reines Oxygengas gebracht worden und mehrere Tage mit demselben in Berührung geblieben war, konnte eine Absorption entdeckt werden. Selbst Ammoniak, Salzsäure und Schwefelwasserstoffgas, welche durch Kohle so schnell und in so grosser Menge verdichtet werden, erlitten, wenn sie der Einwirkung des Platins ausgesetzt waren, keine unmittelbare Volumenveränderung, sondern wurden bei einem längern Contact mit demselben nur wenig aufgenommen. Erst nachdem ich diese Resultate gefunden, habe ich bemerkt, dass Thenard vorher dasselbe beobachtet hatte.

Die durch diese Versuche erwiesene gänzliche Unfähigkeit des Platinschwammes, Gase zu absorbiren, ist unvereinbar mit den Eigenschaften, die man dem schwarzen Pulver von Liebig zuschreibt, welches von ihm selbst für nichts anderes als reines metallisches Platin in dem Zustande der feinsten Vertheilung angesehen wird.

Aber die folgenden Versuche machen es wahrscheinlich, dass, wenn Liebig's Pulver nicht ein Platinsuboxyd ist, dasselbe entweder ein Gemenge von Suboxyd und Metall sein muss, oder doch wenigstens viel Oxygen durch Adhäsion an sich gebunden hält, und dass die Absorption des Hydrogens von der Statt findenden Wasserbildung herrührt.

Fünf Gran des nach Liebig's Vorschrift bereiteten Pulvers wurden in das Ende einer Glasröhre eingedrückt, und durch einen nach Belieben zu entfernenden Kork vor der Einwirkung des Quecksilbers geschützt, mit dem es sich schnell amalgamirte. Die Röhre wurde sodann mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt, worauf eine gemessene Quantität Hydrogen hinzugebracht wurde. Als nun durch die Entfernung des Korkes Gas und Pulver mit einander in Berührung kamen, ging eine schnelle Absorption des Gases vor sich, wobei sich offenbar Feuchtigkeit absetzte. Als das Pulver zu wirken aufgehört hatte, fand sich, dass 0,49 Cubikzoll Hydrogen verschwunden waren. Angenommen nun, dass diese Verminderung einzig und allein der

## 122 Henry, über den Einfluss der Metalle auf Gase.

Wasserbildung zuzuschreiben wäre, so müssen fünf Gran des Pulvers 0,245 Cubikzoll Oxygen enthalten haben.

Zu demselben Gewicht schwarzen Pulvers wurden 0,73 Cubikzoll Kohlenoxyd hinzugethan. Es erfolgte eine Verminderung bis auf 0,61, und nach dem Auswaschen mit Kali, auf 0,19. Daher waren 0,42 Cubikzoll Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt, wozu 0,21 Cubikzoll Oxygen erfordert werden, eine Zahl, die der durch den vorhergehenden Versuch erhaltenen so nahe kommt, als man erwarten kann. \*)

Geben wir aber auch zu, dass Liebig's Pulver metallisches Platin in fein zertheiltem Zustande sei, so wird doch durch diese Annahme die Eigenschaft des Platinblechs oder Platinschwammes, Verbindungen von Gasen einzuleiten, ohne doch die geringste Menge der einzelnen Gase absorbiren zu können, nicht erklärt. Die Theorie des Dr. Faraday gewährt, so weit sie sich wenigstens auf die beiden leitenden Principien bezieht, auf die es ankommt, die genügendste Erklärung, welche bisher von dieser Classe von Wirkungen gegeben worden ist. Was die statischen Verhältnisse zwischen Gasen und den sie bindenden festen Körpern betrifft, so stimmen sie vollkommen mit den analytischen Folgerungen Laplace's \*\*) überein; in Bezug auf eine Attractivkraft fester Körper, wodurch Gase an deren Oberflächen verdichtet werden, sind die von Mitscherlich (in seinem Lehrbuche der Chemie) gesammelten analogen Thatsachen den von Faraday selbst aufgestellten zahlreichen Beispielen anzureihen. Ein Element scheint mir jedoch in Faraday's Raisonement nicht ausser allen Zweifel gesetzt zu sein. Bei Betrachtung der gegenseitigen Verhältnisse ge-

\*) In den wenigen Versuchen, die ich bisher mit Liebig's Pulver angestellt habe, wurden seine verbindenden Kräfte nicht im mindesten durch die Gegenwart fremder Gase in ihrer Wirkung gestört. Wurde es in eine Mischung von Hydrogen und Oxygen gebracht, zu welcher ein gleiches Volumen entweder von Kohlenoxydgas, öl-bildendem Gas, oder selbst Schwefelwasserstoffgas hinzugesetzt worden, so glühte das Pulver augenblicklich und bewirkte eine schnelle Verbrennung der Gasmischung; und wenn es in eine Mischung von Kohlenoxyd und Oxygen gethan ward, verursachte es unter Glühen die augenblickliche Verbindung der Gase.

\*\*) Méc. Cél., liv. XII. §. 1. tom. V. p. 93. S. auch p. 106.

mischer Gase ist er Dalton's Lehre, so wie sie zuerst war, nämlich: „Gasmolecüle äusserten gegen einander selbst Repulsivkraft, die Theilchen des einen Gases verhielten sich aber indifferent zu denen eines andern,“ gefolgt. Aber diese Lehre wurde, bald nachdem sie in den „*Manchester Memoirs*“ erschienen, heftig bestritten; und unter den dagegen gemachten Einwürfen waren einige so hinreichend begründet, dass Dalton selbst, als er denselben Gegenstand in seinem „*New System*“ behandelte, sich zu der Annahme bewogen fühlte, „die Erscheinungen an gemischten Gasen müssten erklärt werden, ohne das Postulat, dass sich ihre Theilchen gegenseitig *unelastisch* zu einander verhielten.“

---

# M e t a l l u r g i e.

---

## I.

### *Ueber das Schmelzen und Aussehn gereinigten und ungereinigten Kupfers,*

VON

DAVID MUSHET.

(Im Auszuge aus the London and Edinburgh philos. Mag. and Journ. of Science May 1835.)

Herr Mushet hat vor einigen Jahren Versuche angestellt, um darüber in Gewissheit zu kommen, welche Wirkung auf die Festigkeit und Dehnbarkeit des Kupfers hervor gebracht wird, wenn die Beimischungen (vornehmlich Zinn), welche im rohen Kupfer gefunden werden, und welche man bei der Reinigung des Kupfers wegzuschaffen zum Zweck hat, bis zu einem gewissen Grade bei demselben gelassen werden. Zuerst, sagt er, nahm ich eine Quantität gespleisstes Rohkupfer, aus dem Ofen, in welchem das Kupfer, obgleich mit andern Stoffen versetzt, zuerst in seiner metallischen Form erscheint. Die Stücken waren dünn und flockig, hart, wenn sie geschlagen wurden, aber zugleich zum Theil dehnbar. Eine Quantität reines, gespleisstes Kupfer, das sich bei dem Gaaren bildete, die Gestalt platter Sphäroiden hatte und viel dichter als das andre war, wurde zugleich zu diesen Versuchen angeschafft.

Versuch No. 1. Eine Quantität rohes Kupfer wurde in einem Graphit-Schmelztiegel mit einer fast gleichen Masse von Holzkohle geschmolzen und in eine offne eiserne Giessform gegossen. Dieser zubereitete Kupferbarren war  $\frac{3}{4}$  Zoll dick, und als derselbe kalt war und zerbrochen wurde, fand sich, dass er in sich gegen einander neigenden Streifen, welche auf den

obern und untern Flächen senkrecht standen, und sich nach den äussern Enden der Stange hin beugten, krystallisirt habe. Das Korn war von bleicher, grünlicher Farbe, was die Anwesenheit von Zinn anzeigte.

Versuch No. 2. Drei auf diese Weise bereitete Stangen wurden in einem Graphit-Schmelztlegel ohne Holzkohle zusammengeschmolzen, und gerade in dem Augenblicke in eine Giessform gegossen, wenn das geschmolzene Kupfer ein rahmähnliches Aussehn annahm. Nach geschehener Erkaltung war die Oberfläche der auf diese Weise erhaltenen Stange weniger kupferfarbig, als die der Stange bei dem ersten Versuche, wobei Holzkohle gebraucht wurde; woraus gefolgert werden kann, dass wegen der Abwesenheit der Holzkohle ein gewisser Grad von Reinigung Statt gefunden hatte. Der Bruch hatte mehr das rothe Korn von gutem Kupfer. Die Streifen waren nicht so deutlich und weniger krystallinisch, und die Oberfläche, statt wie bei dem ersten Versuche convex zu sein, war concav.

Versuch No. 3. Einiges von dem reinen gespleissten Kupfer wurde in einem Graphit-Schmelztlegel mit einer gleichen Masse von Holzkohle geschmolzen, und der dadurch erzeugte Barren bot eine reinere und vollkommnere Kupfermasse dar, als die bei dem ersten und zweiten Versuche erhaltenen Stangen. Der Bruch zeigte eine Reihe glänzender Streifen, die von einer Oberfläche zur andern liefen und leicht in der Richtung der senkrechten Fasern abbrachen; eine Structur, welche mit Ausdehnung und Dehnbarkeit ganz unvereinbar ist.

Versuch No. 4. Einiges von demselben reinen Kupfer, das auf ähnliche Weise geschmolzen, aber nicht eher in die Giessform gegossen worden war, bis dasselbe seine Flüssigkeit beinahe verloren hatte, bildete eine weniger gestreifte oder krystallisirte Stange als irgend eine der vorigen, hatte aber mehr von dem feinen dunkelorange-farbenen Korne, das dem reinen und dehnbaren Kupfer eigenthümlich ist. Nach den Resultaten dieses und des zweiten Versuches würde es scheinen, dass, wenn Kupfer bei einer so niedrigen Temperatur als mit vollkommener Flüssigkeit sich verträgt, in die Giessform gegossen wird, der Bruch weniger krystallisirt ist, und die Farbe sich mehr dem rothen Korne nähert, welches anzeigt, dass das Kupfer nunmehr in dehnbarem Zustande sich befindet.



## 126 Mushet, über gereinigtes u. ungereinigtes Kupfer.

Vier Stangen, eine von jedem der vorhergehenden Versuche, wurden in gebrannten Kalk eingehettet, gegen den Zutritt der Luft verschlossen und in Schmelztiiegeln derselben Temperatur ausgesetzt. Die reinen Kupferstangen (No. 3. und 4.) waren auf der Oberfläche beträchtlich oxydirt, aber die aus dem Rohkupfer bereiteten (No. 1. und 2.) waren gänzlich frei von Oxyd. Daraus kann man schliessen, dass der Zusatz, (vornehmlich Zinn) welcher noch in dem Kupfer zurückblieb, den Abgang oder die Oxydation verhinderte. Die Stange vom Versuche No. 1. wurde nicht zerschnitten, aber die vom Versuche No. 2. behielt ungefähr dieselbe Menge körniger Streifen, als vor der Cementation; obgleich man bei Vergleichung mit einem Bruche von demselben Kupfer, das nicht cementirt worden war, fand, dass das Korn röther, die Farbe glänzender und das Metall dehnbarer war. Die Stange vom Versuche No. 3. war mit einer dünnen Haut von ausserordentlich weichem krystallisirtem Oxyde bedeckt; die Streifen waren ausgedehnter und an einander hangend, /so dass beim Zerschneiden des Kupfers Flocken ausgerissen wurden, welche abgesondert weich und dehnbar waren. Als die Stange von No. 4. untersucht und mit einer nicht cementirten verglichen wurde, fand man, dass das Korn offener und röther und glänzender war, dass aber die Menge und die Tiefe des Kornes auf keine Weise geändert wurde, obgleich das Metall sich beim Schneiden weicher verhielt, und mit einer dünnen Kruste glänzenden Oxydes bedeckt war. Aus diesen Umständen kann man vermuthen, dass die Cementation das Korn öffnet, die Stange weniger dicht macht, aber ihre eigenthümliche Structur nicht verändert. In jedem Falle war das Kupfer nach der Cementation weicher, eine Veränderung, welche dem kalten Walzen günstig ist. Das unreine oder rohe Kupfer scheint mit einem andern Metalle (ohne Zweifel Zinn) versetzt zu sein, das die Oxydation verhindert, welche reines Kupfer unter denselben Umständen erleiden würde.

Ausser den obigen wurden mehrere Stangen aus dem rohen Kupfer mittelst einer langsamen Schmelzung gemacht, und es wurden dieselben länger der Holzkohle ausgesetzt, und man konnte bemerken, dass, je länger ihr dieselben ausgesetzt wurden, und je langsamer die Schmelzung vor sich ging, desto gelber und gereinigter das Kupfer in der Stange war.

Einige bei diesen Versuchen bereitete Stangen versuchte man zu walzen, aber der Erfolg war verschieden. Von denen, die aus dem reinen Kupfer gemacht waren, liessen sich einige besser walzen und andre schlechter als irgend eine, die aus dem rohen Kupfer gemacht war. Eine oder zwei Stangen der letztern waren aber so hämmerbar, als die ersten, aber keine liess sich weder heiss noch kalt gut walzen. Bei denjenigen Stangen, in denen die Anordnung der Streifen am vollkommensten war, war die Fähigkeit, sich walzen zu lassen, am geringsten, und die, in denen der feinkörnige Bruch vorherrschte, liessen sich gewöhnlich am besten walzen. Ganz gewiss erhellt daraus, dass die Neigung zu krystallisiren, die für die Dehnbarkeit so nachtheilig ist, dem englischen, in Schmelztiegeln bereiteten Kupfer, eigenthümlich ist. Ohne Zweifel giebt es zufällige Umstände, unter denen die Stange sich walzen lassen würde, sobald man die rechte Temperatur getroffen hat. Diese Zufälle aber sind so selten und ungewiss, dass man sich auf das, auf diese Weise bereitete, englische Kupfer bei den, mit der Verfertigung von Fabricaten verbundenen, Manipulationen nicht verlassen konnte. Es ist keine Frage, dass die Künste in diesem Lande von der Eigenthümlichkeit des englischen Kupfers leiden. Denn in Folge derselben ist die Möglichkeit, das Kupfer bis zu einer gewissen Hämmerbarkeit zu bringen, nothwendig auf den ursprünglichen Process der Reinigung beschränkt, der von den Kupferschmelzern im Grossen vorgenommen wird. Ganz anders ist es bei dem schwedischen und russischen Kupfer, das ich in beträchtlichen Quantitäten in grossen Schmelztiegeln habe schmelzen und nachher zu Kesselplatten und dünnem Plattenkupfer walzen sehn. Dieser Gegenstand erfordert und verdient eine genaue Untersuchung, um die Ursache zu entdecken, warum das englische Kupfer insgesamt die Neigung zu krystallisiren hat, und diese Ursache kann vielleicht in dem Processe gefunden werden, mittelst dessen man in diesem Lande Kupfererze schmelzt, ein Process, der, so öconomisch und so wohl berechnet er auch ist, um grosse Quantitäten zu erzeugen, noch niemals reines Kupfer hervorgebracht hat.

---

## II.

*Ueber das Eintauchen des zu Bolzen und Schiffsbeschlägen  
verwendeten Kupfers in Salzsäure, als eine Probe  
seiner Dauerhaftigkeit,*

VON

DAVID MUSHET.

(Aus the Lond. and Edinb. Philosoph. Mag. and Journ. of. Science  
No. 86. June 1835.)

Da die Dauerhaftigkeit des zu Bolzen und Schiffsbeschlägen gebrauchten Kupfers ein Gegenstand von grosser Wichtigkeit für das Nationalinteresse ist, und da es keine bessere Probe davon giebt, dass dasselbe der Zerstörung widersteht, als wenn es in Salzsäure eingetaucht wird; so werden folgende vor dreizehn Jahren gemachten Versuche hoffentlich nicht uninteressant befunden werden.

Kleine Quantitäten, die fast eben so grosse Oberflächen hatten, wie jede der in meiner letzten Mittheilung beschriebenen Arten von Kupfer, namentlich reines gespleisstes Kupfer, wie es beschaffen ist, wenn Messing daraus gemacht wird, und von nicht gereinigtem Kupfer erhaltene Scheiben, wurden abgesondert in gleiche Mengen Salzsäure eingetaucht. Als dieselben achtundvierzig Stunden in der Säure gelegen hatten, wurde die Säure abgegossen, das Kupfer zu wiederholten Malen gewaschen und völlig getrocknet. Das reine Kupfer hatte auf 100 Theile  $5\frac{1}{2}$  Gran verloren. Das nicht gereinigte Kupfer schien einen halben Gran an Gewicht gewonnen zu haben; so dass man sich entweder beim Wiegen geirrt haben, oder ein Theil der ausgetriebenen Feuchtigkeit in den porösen Schichten des Kupfers zurückgeblieben sein muss.

Sechs Unzen nicht gereinigtes Kupfer wurden mit einer dreimal so grossen Masse Holzkohlen gemischt und sechs Stunden lang bei einer starken Hitze cementirt, die viel grösser war als diejenige, welche bei nicht angewendeter Cementation das Kupfer zu schmelzen hingereicht haben würden. Man fand die Kupferschichten von Holzkohle umgeben, ohne Schmelzung zusammengesintert und weich und ausserordentlich biegsam. Sechs Unzen der Scheiben des reinen Kupfers wurden auf eine ähnliche Weise behandelt; aber der Erfolg war in so fern ver-

schieden, dass keine Adhäsion der Massen Statt gefunden hatte und dass die einzige merkliche Veränderung ein unbedeutendes Springen oder Bersten auf der Oberfläche der Sphäroiden war, welches als Anfang zum Schmelzen betrachtet werden kann. Beide dadurch erlangte Kupfermassen wurden mit Holzkohle eingeschmolzen und man liess dieselben in eiserne Giessformen laufen. Das nicht gereinigte Kupfer war nach der Erkaltung am festesten und weichsten. Eine Stange desselben, ungefähr  $\frac{3}{8}$  Zoll dick, wurde leicht mit einem Messer durchschnitten und kam an Farbe und Aussehn im Ganzen dem schwedischen Kupfer sehr nahe. Ein andres Stück wurde, um es in Salzsäure zu tauchen, nach der Erkaltung dünn ausgehämmert. Das reine Kupfer schmolz bei einem noch höhern Hitzgrade, und ob es gleich nicht eher ausgegossen wurde, als bis es eine sahnige Oberfläche angenommen hatte, war es doch durch den ganzen Bruch hindurch krystallisirt. Die Oberfläche und der Bruch dieses Kupfers waren roth; die Masse weich und zerbrach leicht in Stücken. Es wurden Bruchstücke zum Eintauchen abgesehritten und platt gemacht.

Folgende Proben wurden alsdann in Salzsäure gelegt:

- |   |                    |
|---|--------------------|
| No. 1. Reines mit einem Meissel abgehauenes Kupfer,   | 53 Gran            |
| - 2. Dasselbe, platt gemacht, . . . . .   | 30 -               |
| - 3. Nicht gereinigtes, mit einem Messer abgesehrittenes Kupfer, . . . . .                  | 39 $\frac{1}{2}$ - |
| - 4. Dasselbe, platt gemacht, worin ein Stückchen von dem Messer stecken geblieben war, . . | 42 -               |

Am Morgen des dritten Tages wurden über ihre respectiven Auflösungen folgende Bemerkungen gemacht:

No. 1. Hellgrüne Farbe, sehr durchsichtig, wenn es an die Seiten des Glases gelegt wurde. No. 2. Eben so durchsichtig, nur war das Grün bräunlich und nicht so entschieden kupfrig. Als die Proben noch 48 Stunden länger in der Säure gelegen hatten, wurde dieselbe abgegossen und jene wurden gut gewaschen und getrocknet.

- |   |                       |
|---|-----------------------|
| No. 1., das 53 Gran wog, wog jetzt . . .            | 39 $\frac{1}{2}$ Gran |
| Verlust 13 $\frac{1}{2}$ Gran. Gleich 25,4 Procent. |                       |
| - 2., das 30 Gran wog, wog jetzt . . .              | 11 $\frac{1}{2}$ -    |
| Verlust 18 $\frac{1}{2}$ Gran. Gleich 61,6 Procent. |                       |

- No. 3. Nicht gereinigtes, platt gemachtes Kupfer,  
 39½ Gran, wog jetzt . . . . . 19 Gran.  
 Verlust 20½ Gran. Gleich 50 Procent.
- 4. Nicht gereinigtes Stangenkupfer, 42 Gran,  
 wog jetzt . . . . . 38½ -  
 Verlust 3½ Gran. Gleich 855/100 Procent.

Aus diesem Versuche ergibt sich, dass nicht gereinigtes Kupfer in der Salzsäure auf dieselbe Weise und fast in dem nämlichen Grade der Zerstörung widersteht, wie bei der in meiner letzten Abhandlung erwähnten Cementation mit Kalk.

Zur Bestätigung dieser Thatsache kann folgender Auszug von einer andern Reihe von Versuchen dienen, wobei die Proben in Zwischenräumen von 48 Stunden zwischen jedem Wiegen dreimal gewogen wurden.

Das nicht gereinigte Kupfer verlor bei dem ersten Eintauchen . . . . .	15 Procent.
Dasselbe verlor bei dem zweiten Eintauchen . . . . .	8 <sup>3</sup> / <sub>10</sub> -
Dasselbe verlor bei dem dritten Eintauchen . . . . .	6 -
	<hr/>
	29 <sup>3</sup> / <sub>10</sub> Proc.

Das reine Kupfer verlor bei dem ersten Eintauchen . . . . .	25,4 Proc.
Dasselbe verlor bei dem zweiten Eintauchen . . . . .	9,7 -
Dasselbe verlor bei dem dritten Eintauchen . . . . .	11,1 -
	<hr/>
	46,2 Proc.

Zu Gunsten des nicht gereinigten Kupfers, das vornehmlich Zinn enthält, — 16,9 Procent. Zwei Stücken Kupfer, das eine reines, das andre nicht gereinigtes, wurden unter ähnlichen Umständen sieben Tage lang hineingelegt. Das ungereinigte Kupfer verlor 17 Procent und das reine 45 Procent. Um mich in Gewissheit zu setzen, ob der höhere Grad von Unzerstörbarkeit von dem Zinne herrührte, welches in dem nicht gereinigten Kupfer zurücklieb, machte ich eine Legirung von:

Reinem Kupfer . . . . .	2880 Gran und
Blockzinn . . . . .	84 -

Das Verhältniss des Zinnes zum Kupfer war ungefähr gleich 3 Procent. Ein ungefähr 183 Gran wiegendes Stück von dieser Stange wurde sieben Tage lang in Salzsäure gelegt, und am Ende dieses Zeitraumes fand sich, dass dasselbe 30 Gran oder <sup>4</sup>/<sub>10</sub> Procent verloren hatte. Das oben erwähnte, nicht

gereinigtes Kupfer verlor in demselben Zeitraume und unter ähnlichen Umständen 17 Procent, was eine schlagende Uebereinstimmung ist. Es fand sich, dass dasselbe Stück mit der Zinnlegirung am Ende von fünf Wochen in Allem 76 Gran oder  $38\frac{1}{2}$  Procent verloren hatte. Das reine Kupfer verlor nach den vorhergehenden Resultaten bei einem siebentägigen Eintauchen 46,2 und 45 Procent.

Anfänglich war ich geneigt, die Unzerstörbarkeit des nicht gereinigten Kupfers in der Säure zum Theil den Wirkungen der Holzkohle bei der Cementation beizumessen, da ich sah, dass die durch diese Operation hervorgebrachte Wirkung auf nicht gereinigtes Kupfer weit stärker war, als auf reines. Welche Vortheile dem angemessenen Gebrauche der Holzkohle bei der Reduction und Cementation des Kupfers zukommen mögen (und ich halte sie nicht für unwichtig), so wird doch das Hinzusetzen von einem kleinen Theile Zinn hinlänglich erklären, warum diese Legirung in der Salzsäure der Zerstörung besser widersteht, als das gewöhnliche, gereinigte Kupfer dieses Landes. Diese Unfähigkeit zu schneller Oxydation, welche sich bei der Legirung des Zinnes mit Kupfer zeigt, bietet dem Handwerker und Fabricanten viele nützliche Winke dar. Und dieser Vortheil ist auch bereits bei Verfertigung von Schiffsbeschlägen und bei anderen Artikeln benutzt worden.

---

## Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

### I.

#### *Ueber die Analyse der alkalischen Silicate.*

In einer der letzten Sitzungen der pariser Akademie las man im Namen der Herrn Dumas und Gay-Lussac einen Bericht über eine von Herrn Laurent angegebene Methode zur Analyse der alkalischen Silicate. Dieselbe besteht in einer Reihe von Manipulationen, deren vorzüglichste hier folgen. Man zersetzt nämlich mittelst Schwefelsäure Fluor-Calcium in einem cylindrischen Bleigefässe, lässt die sauren Dämpfe durch eine Platinröhre in einen Tiegel von demselben Metall gehen, woein man zwei bis drei Grammen des ganz fein gepulverten Minerals, und das Doppelte oder Dreifache dieses Gewichts Wasser gethan hat. Dabei darf die Platinröhre nicht bis in die Flüssigkeit selbst einmünden, sondern muss einige Millimeter über dem Spiegel derselben stehen. Die sauren Dämpfe werden nun durch das Wasser absorbirt, und zersetzen sogleich das Mineral. Wenn man sich beeilt, könnte man die Operation in einer Viertelstunde beendigen, — aber es ist besser sie langsamer zu leiten, und ungefähr eine Stunde dauern zu lassen. Während dieser Zeit muss man die Masse häufig umrühren, und etwas Wasser hinzusetzen, sobald man bemerkt, dass sie gelatinös wird. Der Versuch ist beendigt, wenn die Masse, wie ein wenig consistenter Kleister wird, und man hat sie nur noch mit Schwefelsäure zu behandeln, um die entstandenen Fluorverbindungen in schwefelsaure Salze umzuwandeln; alsdann verfährt man wie bei andern Analysen der Art.

Der Schluss des Berichtes ist, — dass diese Methode, welche der Entdecker in Gegenwart der Commissarien ausführte, nichts mehr zu wünschen übrig lässt, und daher diese

Arbeit von Herrn Laurent die lobende Aufmunterung der Akademie verdiene. L'Institut No. 111.

## II.

*Wirkung der Schwämme auf die Gase,*

VON

M A R C E T.

L'Institut No. 110.

Die Art der Einwirkung der Atmosphäre bei Ernährung der grünenden Vegetabilien ist bis zu den kleinsten Umständen bekannt. Man weiss, dass diese Einwirkung in zwei besondern Processen besteht, deren einer darauf hinwirkt, die Atmosphäre theils durch Entziehung ihres Sauerstoffes, theils durch Bildung von Kohlensäure irrespirabel zu machen, während im Gegentheil die Wirkungen des Andern dahin gehen, sie durch Aushauchen einer merklichen Menge Sauerstoff zu reinigen. So weiss man ferner auch, dass die Wirkungen des letzteren Processes die des erstern überwiegen; aber weit weniger kennt man bis jetzt die Art der Einwirkung solcher Vegetabilien, die keine grünenden Theile haben; und wie wohl über diesen Gegenstand durch Herrn Th. von Saussure schon im Jahre 1827 Untersuchungen angestellt worden sind (siehe den XL, Bd. der *Annales de chimie et physique*), so hat doch Herr Marcet diese erste Arbeit fortgesetzt, und deshalb über die Wirkung der Schwämme auf die atmosphärische Luft, den Sauerstoff und Stickstoff, besondere Forschungen angestellt. Er that Schwämme, deren Zahl und Gewicht ihm bekannt war, unter graduirte Glocken, die mit diesen verschiedenen Gasarten gefüllt waren, und beobachtete, nachdem er sie eine gewisse Zeit daringelassen hatte, die in dem Gase des Recipienten Statt gehabte Volumsveränderung, worauf er dasselbe analysirte.

Es folgen hier die Endresultate einer grossen Menge von Versuchen, die er mit verschiedenen Arten dieser Schwämme anstellte.

1) Die Schwämme bringen in der Atmosphäre Veränderungen hervor, die ganz verschieden von denen sind, welche die grünenden Pflanzen bewirken, — auch wenn man bei letz-



tern dieselben Bedingungen Statt finden lässt. Sie machen die Luft sehr bald untauglich, und zwar theils durch Absorption von Sauerstoff, um daraus auf Kosten des vegetabilischen Kohlenstoffs, Kohlensäure zu bilden, theils indem sie Kohlensäure, die sich aus allen Theilen erzeugt hat, aushauchen.

2. Die Veränderungen, welche die atmosphärische Luft in Berührung mit noch frischen Schwämmen erleidet, scheinen bei Tage, wie bei Nacht merklich dieselben zu sein.

3. Bringt man frische Schwämme in eine Atmosphäre von reinem Sauerstoffgas, so verschwindet nach Verlauf einiger Stunden ein grosser Theil dieses Gases, ein Theil verbindet sich mit dem vegetabilischen Kohlenstoff zu Kohlensäure, während der Andere in der Pflanze selbst bleibt und dafür von dem Schwamme Stickstoff ausgehaucht wird.

4. Frische Schwämme, die man einige Stunden in einer Atmosphäre von Stickstoff verweilen lässt, verändern dieses Gas nur wenig. Die einzige Wirkung, welche Statt findet, beschränkt sich auf das Aushauchen einer kleinen Menge Kohlensäure und in einigen Fällen, auf Absorption einer sehr kleinen Quantität Stickstoffs.

(Die näheren Details darüber findet man in der *Biblioth. univers. de Genève*. Decemberheft 1834.)

### III.

#### *Ueber Titansäure im Blute,*

von G. O. REES.

(Philos. Magaz. and. Annals March. 1835.)

Während ich einige fernere Untersuchungen über die Gegenwart des Titans in organischen Substanzen anstellte, ward ich versucht, das Blut zu prüfen, um mich zu versichern, ob seine Existenz in dieser Flüssigkeit nicht übersehen worden wäre. Zu diesem Zwecke stellte ich folgende Versuche an. Eine Quantität eingeäschertes Blut wurde unter Siedehitze mit starker Salpeter-Salzsäure digerirt, die so erhaltene Solution von dem unlöslichen Rückstande, bestehend in einer weissen körnigen Masse und etwas unverbrannter Kohle, filtrirt und zur

Trockenheit verdampft. Nun wurde sehr verdünnte Schwefelsäure einige Minuten lang mit der trockenen Masse gekocht, worauf eine beträchtliche Quantität eines gelben Pulvers auf dem Boden des Gefässes zum Vorschein kam: dieses Pulver ward mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt; es erhielt eine schwarze Farbe, die nach dem Abkühlen ins Röthliche spielte, und wahrscheinlich von einer Beimischung von phosphorsaurem Eisen herrührte, da sich dieses in der Verbindung mit dem getrockneten Chloride nicht wieder auflöst. Die Masse wurde alsdann in Königswasser gekocht, wobei ein hellfarbiges Pulver unauflöst blieb: dieses gab, vor dem Löthrohre auf einer Platinunterlage geprüft, in der äussern Flamme eine gelbe nach dem Erkalten farblos werdende Perle, in der innern Flamme erschien dieselbe zwar ebenfalls gelb, wurde aber während des Erkaltes röthlich, und hatte, nachdem sie völlig erkaltet war, eine ins Blaue fallende Purpurfarbe angenommen.

Eine zweite Portion eingeäscherten Blutes ward auf ähnliche Weise behandelt, nur dass das getrocknete Chlorid (es waren nämlich mehrmalige Digestionen mit Königswasser vorgenommen worden) jedesmal in dem zum Digeriren gebrauchten Gefässe von der Masse gewegewaschen wurde. Auf diese Weise erschien ein Rückstand von weisser ins Graue fallender Farbe; dieser erhielt, mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, in der Hitze eine gelbe und nach dem Erkalten eine beinahe weisse Farbe. Als destillirtes Wasser mit der geschmolzenen Masse gekocht wurde, sah man einen leichten weissen Niederschlag in Flocken in der Flüssigkeit schwimmen und sich ein schwereres braunes Pulver, das vor dem Löthrohre auf Titansäure reagirte, auf dem Boden des Gefässes niedersetzen. Das flockige Präcipitat wurde gesammelt und in kalter verdünnter Salzsäure aufgelöst. Diese Auflösung gab durch Neutralisiren mit Ammoniak und, wenn sie mit Schwefelwasserstoffammoniak geprüft wurde, einen dunkelgrünen Niederschlag, mit Galläpfelaufguss einen braunen, das gesammelte und erhitzte Sulphuret verhielt sich vor dem Löthrohr wie Titansäure. Bei jedem Versuche blieb ein unlöslicher Rückstand, obgleich starke Salpeter-Salzsäure angewendet worden war: diese jedesmal übrigbleibende unauflöslche

Masse sah weiss oder schmutzigweiss aus, wurde durch Zusammenschmelzen mit kohlelsaurem Alkali gelb, ohne jedoch, wenn es allein erhitzt wurde, dieses Phänomen in demselben Grade zu zeigen, als die Titansäure des Mineralreichs. Da ich keine quantitative Analyse des eingeäscherten Bluts gemacht habe, so kann ich nicht behaupten, ob Eisen als titansaures Salz in dieser Substanz enthalten sei, obgleich Titansäure zugegen ist; aber sein Verhalten deutet darauf hin, dass diess der Fall sein mag. Ich habe nur noch hinzuzufügen, dass eine neuere, die Gegenwart der Titansäure in hessischen Schmelztiegeln betreffende Mittheilung meine Beobachtungen nicht berühren kann, weil alle von mir vorgenommenen Versuche in Platingefässen angestellt worden sind.

---

# Technische Chemie.

## I.

### *Ueber die Fabrication der rauchenden Schwefelsäure in Norddeutschland,*

VON

Herrn F. LE PLAY, Bergingenieur.

(Aus den Annales des Mines. Troisième série. Tome VII. 1<sup>re</sup>  
livraison de 1835 p. 185.)

**D**ie rauchende Schwefelsäure, auch unter dem Namen nordhäuser Schwefelsäure bekannt, wird in einem grossen Theile Deutschlands zu demselben Behufe angewendet, wozu man die in den französischen Fabriken bereitete gewöhnliche wasserhaltige Säure gebraucht. Sie ist tauglicher als diese letztere zur Auflösung des Indigo, wobei zwei Theile rauchender Schwefelsäure die Stelle von drei Theilen gewöhnlicher Säure vertreten können. Da die in diesen beiden Producten enthaltenen Quantitäten wirklicher Säure nicht sehr verschieden sind, indem sich dieselben wie 10 zu 11 verhalten, so ergibt sich daraus, dass die mit rauchender Säure bereiteten Indigoauflösungen viel weniger freie Säure als die andern Auflösungen enthalten, und dass also das Färben damit einen weniger nachtheiligen Einfluss auf die Beschaffenheit der Stoffe ausübt. Zu diesem Gebrauche führt man, trotz der sehr hohen Abgabe von 50 Franken für 100 Kilogr., womit dieses Product bei seinem Eingange belegt ist, jedes Jahr 10,000 Kilogr. in Frankreich ein.

Das in Deutschland bei Bereitung dieser Substanz befolgte Verfahren ist in Frankreich noch nicht beschrieben worden, wenigstens, soviel ich weiss, in keiner technologischen Abhandlung. Ich halte es daher für nützlich, hier die umständliche Beschreibung der Operationen zu geben, die man in der einen

### 138 Le Play, über Fabrication der rauch. Schwefelsäure.

von den Fabriken der Gegend von Nordhausen anwendet, welche ich im Jahre 1829 mit meinen Freunden J. Reynaud und T. Clemson besuchte, und in welcher ein glücklicher Umstand uns gestattete, ziemlich vollständige Nachrichten zu sammeln. Ich werde damit einen Auszug von dem beinahe ähnlichen Verfahren verbinden, das in den Umgebungen von Radnitz in Böhmen befolgt wird, und wovon der Bergingenieur Herr Gruner in dem Tagebuche seiner Reise in Deutschland eine Beschreibung geliefert hat. Den Schluss endlich wird eine Vergleichung des Fabricationspreises der Säure an diesen beiden Orten und in den Fabriken der Umgebungen von Paris machen.

Man weiss, dass die Fabrication der rauchenden Säure sich auf die Wirkung gründet, welche eine hohe Temperatur auf die durch Wärme zersetzbaren schwefelsauren Salze ausübt. Man gebraucht zu dieser Operation immer den Eisenvitriol, dasjenige von allen schwefelsauren Salzen, welches man in den Fabriken für den niedrigsten Preis bereitet. Wenn dieses wasserfreie Salz ( $4 \text{ Fe } \ddot{\text{S}}$ ) bis zur Rothglühhitze erwärmt ist, so wird zuerst ein basisches schwefelsaures Eisenoxyd ( $2 \text{ Fe } \ddot{\text{S}}$ ) und schwefelige Säure ( $2 \ddot{\text{S}}$ ) erzeugt; nachher giebt das basische schwefelsaure Salz, indem es sich selbst zersetzt, wasserfreie Schwefelsäure ( $2 \ddot{\text{S}}$ ), von welcher ein grösserer oder geringerer Theil, je nach der Art, wie die Destillation vorgenommen wird, sich in schwefelige Säure und Sauerstoff zersetzt. Man sammelt die Schwefelsäure in einem Recipienten, mag sie nun völlig wasserfrei, oder, wenn das Salz nicht ganz getrocknet worden war, mit einer kleinen Quantität Wasser verbunden sein.

Daher kann man im günstigsten Falle, der aber in der Erfahrung niemals wirklich vorkommt, aus dem schwefelsauren Eisenoxyd nur die Hälfte der Säure ausziehen, die dasselbe enthält. Es ergiebt sich auch daraus, dass man den Ertrag einer bestimmten Menge dieses Salzes verdoppeln würde, wenn man vor der Destillation das Eisenoxyd in Eisenoxyd, nicht durch eine Calcination auf Kosten der Schwefelsäure, sondern durch eine Art Röstung auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs, umwandeln könnte; Die langsame Wirkung der feuchten Luft auf die Auflösung des Eisenvitriols bringt dieses Resultat auf sehr billigem Wege hervor, und man wird weiter

man sehen, dass die Salze, welche man in Deutschland destillirt, diesem Einflusse unterworfen werden müssen.

Die sächsischen Fabriken befinden sich nicht zu Nordhausen selbst, einer kleinen, an der Zorge, in der Ebene von Niedersachsen, zwischen Osterode und Mansfeld, am südlichen Saume des Harzes gelegenen Stadt. Diese Stadt dient vielmehr nur als Depot der Säure, welche in dem Gebirge fabricirt wird.

Die Fabrik zu Braunlage, 4 Myriameter nordöstlich von Nordhausen, liegt mitten in Tannenwäldern, welche diesen Theil des Harzes bedecken. In Rücksicht der Wichtigkeit hält dieselbe keine Vergleichung aus mit den grossen Fabriken in Frankreich, und sie besteht blos aus vier kleinen Destilliröfen, die alle einander ähnlich, und durch eine Art von Schoppen geschützt sind. Der eine dieser Oefen, dessen Zeichnung an Ort und Stelle mit Sorgfalt entworfen worden ist, wird mit allen nöthigen Details auf der Tab. I. Fig. 1, 2, 3, und 4 dargestellt. Es besteht derselbe aus einer in die Länge gehenden Feuerung, über welcher eine doppelte Reihe fast cylindrischer Retorten (Fig. 5) sich befindet, von denen je zwei an ihrem verschlossenen Ende gegen einander gekehrt sind. Auf beiden Seiten dieser Feuerung sind zwei parallele Rinnen b, in die man den Eisenvitriol c, ehe man ihn braucht, thut, damit durch die Wärme des Herdes das Krystallisationswasser aus demselben ausgetrieben werde. Wenn der Ofen zur Destillation zurecht gemacht worden ist, so füllt man mit dem getrockneten schwefelsauren Eisenoxydul, das in diesem Zustande eine weissliche ins Gelbe fallende Farbe hat, die Retorten. Zu dieser Operation bedient man sich der hohlen cylindrischen Kelle (Fig. 7). Nachher legt man die Recepten (Fig. 6) an, die man mit einer Mischung von Thon und Sägespänen an die Retorten kittet. In die Rinnen legt man den Eisenvitriol, welcher bei der nun folgenden Operation gebraucht werden soll; nachher fängt man an nach und nach zu heizen, ohne übrigens mit vieler Vorsicht dabei zu Werke zu gehn. Nach einigen Stunden beginnt die Destillation, und in 24 Stunden ist sie beendet. Der Arbeiter hat dabei weiter nichts zu thun, als das Feuer zu unterhalten. Obgleich es keinen Schornstein über den Oefen giebt, wird man durch die entweichende schweflige

## 140 Le Play, über Fabrication der rauch. Schwefelsäure.

Säure, die sich nur in geringer Menge zu erzeugen scheint, und wovon sich ein Theil in den Recipienten verdichtet, nur wenig belästigt.

Der Arbeiter nimmt die Recipienten leicht weg, indem er durch einige Schläge mit einem eisernen Werkzeug, den verhärteten Kitt zerbricht, welcher dieselben mit den Retorten vereinigt. Er giesst die Säure in grosse steinerne Flaschen, in denen dieses Fabricat weithin versendet wird, und nimmt endlich mit einem Instrumente (*curette*), (Fig. 8) das Eisen-oxd weg, welches als Rückstand der Destillation geblieben ist. Diese verschiedenen Verrichtungen, das Ersetzen der zerbrochenen Gefässe, und die Füllung der Retorten erfordert ungefähr noch 24 Stunden; so dass man wöchentlich in jedem Ofen nur 3 Destillationen vornimmt.

Die Fabrik zu Braunlage bezieht den Eisenvitriol aus einer zu Goslar am nördlichen Abhange des Harzes, da wo die Ebene von Hannover ihren Anfang nimmt, gelegenen Fabrik. Diese letztere wird selbst durch die kiesigen Erze und vornehmlich durch die verwitterten Stoffe der alten Baue des Rammselberges unterhalten, so dass dieses berühmte Bergwerk ohne Zweifel die erste Ursache von der Errichtung der Fabrik in der nordhäuser Gegend gewesen ist. Man sendet nach Braunlage nur die unreinsten Vitriole, und vornehmlich die nicht krySTALLISIRBAREN Producte, welche auf dem Boden der Pfannen abgesetzt werden, in denen die concentrirte Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen wird, ehe sie in die Anschusspfannen gelassen wird. Hundert Kilogramme in der Fabrik getrockneten Salzes kosten daselbst ungefähr 11 Franken.

Die Retorten und Recipienten werden in der Nähe der Fabrik verfertigt, und kosten nur 0,06 Fr. das Stück. Uebrigens halten dieselben sehr lange, so dass in dieser Hinsicht die Kosten der Errichtung und Unterhaltung nicht sehr beträchtlich sind.

Der Ofen wird mit Tannenholz geheizt, wovon der Fabrik ungefähr 3 Fr. das Stere kostet. Es ist von Wichtigkeit, dass dieses Brennmaterial ehe man es zur Destillation anwendet, gut getrocknet werde. Im entgegengesetzten Falle geht diese Operation in vielen Retorten nicht vollständig vor sich. Man erhält alsdann in den Recipienten nur eine nicht rauchende Flüssigkeit.

## Le Play, über Fabrication der rauch. Schwefelsäure. 14

igkeit, die man nicht in den Handel geben kann, sondern die man in kleinen Theilen in die Recipienten zur folgenden Operation vertheilt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass dieser schlechte Erfolg der Destillation oft von dem unvollkommenen bei der Entwässerung des schwefelsauren Eisenoxyduls befolgte Verfahren herrührt.

Ein Mann, der von einem Kinde unterstützt wird, ist zugleich der Director, der Aufseher und der Arbeiter der Fabrik. Er verrichtet zugleich zwei Destillationen, da von vier Oefen immer zwei in Thätigkeit sind.

Man nimmt im Durchschnitt bei jeder Destillation 72 Kil. trocknes schwefelsaures Eisenoxydul, die bei einer Consumption von 1,06 Stere Holz 33 Kil. rauchende Schwefelsäure geben. Ausserdem erhält man 37 Kil. Eisenoxyd, wovon 100 Kil. zu 0,73 Fr. verkauft werden, und noch eine kleine Quantität Asche, welche man zur Bereitung des für die nahe gelegenen Blaufarbenwerke bestimmten Alkalis verkauft.

Man erhält also ungefähr 45 Theile rauchende Säure von 100 Theilen getrockneten Salzes. Man weiss aus Erfahrung, dass 100 Theilen rauchender Säure gewöhnlich eben so viel Säure enthalten, als 110 Theile gewöhnlicher Säure. Es folgt daraus, dass 100 Theile ungefähr halten:

Schwefelsäure . . . . . 0,898

Wasser . . . . . 0,102

und dass folglich ein Theil getrocknetes Salz ungefähr giebt:

Schwefelsäure . . . . . 0,40

Wasser . . . . . 0,05

Nun aber enthält ein Theil des getrockneten und bloss 0,05 Wasser zurückhaltenden schwefelsauren Eisenoxyduls nur 0,59 wirkliche Säure, und kann nach der Theorie nicht mehr als 0,35 wasserfreie Säure geben, selbst in dem Falle, dass es während der Destillation keinen Sauerstoff abgäbe. Es ist also einleuchtend, dass das zu Braunlage gebrauchte Salz größtentheils schwefelsaures Eisenoxyd enthalten muss. Nimmt man an, dass das ganze Eisenoxydul sich im höchsten Grade der Oxydation befinde, und dass dieses Product nur 0,05 Wasser zurückhalte, so muss es 0,48 wasserfreie Säure und 0,53 rauchende Säure enthalten. Nach dieser Annahme würde die Destillation nur den sechsten Theil der in dem Salze enthaltenen



## 148 Le Play, über Fabrication der rauch. Schwefelsäure.

Quantität Säure zersetzen. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass der beträchtliche Ertrag der Salze, die man sowohl zu Braunlage, als auch, wie man weiter unten sehen wird, zu Radnitz in Böhmen gebraucht, zum Theil davon herrührt, dass das schwefelsaure Eisenoxydul mit einer gewissen Menge schwefelsaurer Thonerde gemischt ist, welche an Säure reicher ist als jenes, weil sie im trocknen Zustande 70 Theile auf 100 Theile enthält.

Man kann die Baukosten der vier kleinen Oefen ohne Rauchfang und ihres Zubehöres nicht höher als zu 800 Franken, und die Kosten des Gebäudes, welches dieselben bedeckt, nicht höher als zu 1200 Fr. anschlagen. Die Zinsen des angelegten Capitals übersteigen also nicht 200 Fr., die auf eine jährliche Production von 17,000 Kilogr. zu vertheilen sind.

### Fabrik in den Umgebungen von Radnitz (Böhmen).

Die Errichtung dieser Fabrik, nahe bei Radnitz, ist theils dadurch veranlasst worden, dass man einen kiesigen Uebergangsschiefer daselbst vorfand, aus welchem man schwefelsaures Eisenoxydul bereitet, theils durch die Nähe von Steinkohlengruben, welche das zur Destillation nöthige Brennmaterial liefern.

Der kiesige Schiefer, den man durch Arbeiten unter oder über Tage gewinnt, wird zuerst in grossen Haufen auf einer Sohle von fest geschlagenem Thone ausgebreitet. Der Kies verwittert langsam durch die Wirkung der feuchten Luft. Das sich bildende schwefelsaure Salz wird aller zwei Monate durch ein etwa acht Tage langes Auslaugen weggenommen. Dieselben Haufen geben dann zehn Jahre lang vitriolische Laugen.

Man dampft dann die Auflösungen zuerst in grossen bleiernen Kesseln bis zu 50° und 60° Beaumé, und dann in gusseisernen Kesseln bis zu Syrupsconsistenz ein. Endlich trocknet man das Salz vollständig ein, indem man es von neuem auf der Sohle einer Art von ziemlich fehlerhaft gebauten Reverberirofen, mit zwei Feuerungen schmelzen lässt. Ist das Salz gut getrocknet, so muss es weiss sein. Im entgegengesetzten Falle ist es gelblich. Davon kosten 100 Kilogramme, 5,40 Fr.

Die Destillation des calcinirten Salzes geschieht in Oefen,

welche von denen zu Braunlage darin unterschieden sind, dass sie zwei Reihen von Cylindern, eine über der andern, enthalten, und darin, dass sie einen Schornstein haben, dessen äusserstes Ende der Feuerung gegenüber befindlich ist. Die Fig. 9 und 10 geben ungefähr die Einrichtung dieses Ofens an, der 114 cylindrische Retorten enthält, nämlich 58 in der untern Reihe und 56 in der obern.

Man erwärmt zuerst die Cylinder, indem man dieselben einige Zeit offen lässt. Nachher legt man die Recipienten an, die man mit etwas nass gemachtem Thone ankittet. Die Destillation dauert dreimal vierundzwanzig Stunden, und man nimmt deren in jedem Ofen monatlich acht vor. Die erhaltene Säure giesst man in irdene Geschirre, welche 28 Kilogramme Säure fassen, und in deren mit einer Schraubenmutter versehenen Hals man einen irdenen Schraubenstöpsel mit Wachs einkittet. Hundert Kil. der so verschlossenen rauchenden Säure, wobei noch überdiess die Flaschen in Kisten eingepackt sind, wurden zu Radnitz im Jahre 1833 für 36,50 Fr. verkauft.

Die Füllung der 114 Retorten besteht aus 100 Kilogr. calcinirten Salzes, wovon man zum wenigsten 40 Kilogr. etwas gelbliche und ein wenig Selen enthaltende rauchende Säure erhält. Man heizt den Ofen mit Kohlenklein, wovon man bei der Operation 568 Kilogr. verbraucht. Von dem Brennmaterial kosten den Fabriken 100 Kilogr., einschliesslich der Transportkosten, nur 0,48 Fr.

Die Cylinder, Recipienten und die steinernen Flaschen werden in der Fabrik verfertigt. Die ersten kosten 0,07 Fr. das Stück, und die Flaschen 0,17 Fr. Im Durchschnitt werden bei der Operation 9 Cylinder oder Recipienten zerbrochen.

Der niedrige Preis des Eisenvitriols zu Radnitz, gewährt den Fabriken dieses Landes einen grossen Vortheil vor denen des Harzes, welche diesen Urstoff nur nach einem Transporte von 4 Myriametern im Gebirge erhalten. Daher produciren die Fabriken zu Radnitz, die nur erst seit ungefähr 19 Jahren bestehen, jährlich schon 1,136,000 Kilogr. Säure, und vermindern jeden Tag den Absatz der Harzer Hütten. Es leidet selbst keinen Zweifel, dass, wenn die günstigen Umstände, unter denen die Schwefelsäure in Böhmen fabricirt wird, sich auf Frankreich übertragen liessen, dieselben mit Vortheil die Concurrenz

## 144 Le Play, über Fabrication der rauch. Schwefelsäure

mit den vervollkommeneten Verfahrensarten anhalten würden, die man bei der Bereitung der gewöhnlichen Säure anwendet, wovon jetzt 100 Kilogr. zu 33 Fr. verkauft werden. Zur Unterstützung dieser Behauptungen werde ich folgende Resultate vorlegen.

### Fabricationspreis von 100 Kilogr. Schwefelsäure.

#### Harzer Fabrik im Jahre 1829.

Braunlage,	Jährlich werden in 4 Oefen 17,000 Kilogr. producirt.	Getrocknetes schwefelsaures Eisenoxydul, 221 Kil. . . . .	24,50 Fr.
		Tannenholz, 3,20 St. . . . .	6,40 -
		Arbeitslohn . . . . .	5,00 -
		Retorten, Recipienten, Emballage (höchstens) . . . . .	1,50 -
		Zinsen des Capitals . . . . .	1,17 -
			<u>38,57 Fr.</u>

Davon muss man abziehen:

Für 110 Kil. Eisenoxyd . . . . .	0,80 Fr.
Asche das 3,20 Stere Holz . . . . .	0,50 -

Die ganzen Fabricationskosten betragen 37,27 Fr.

Fabricationskosten von 91 Kil. rauchender Säure  
100 Kil. gewöhnlicher Säure äquivalent . . . . . 33,92 Fr.

#### Böhmische Fabriken im Jahre 1833.

Radnitz,	Es werden jährlich in 4 Oefen 15,400 Kil. fabricirt,	Calcinirtes schwefelsaures Eisenoxydul, 250 Kil. . . . .	13,92 Fr.
		Steinkohlen 1420 Kil. . . . .	6,75 -
		Arbeitslohn, Cylinder, Recipienten, Kosten der Emballage . . . . .	7,98 -
		Zinsen des Capitals, das eben so hoch wie bei den Fabriken d. Harzes angenommen wird . . . . .	1,17 -

Die ganzen Fabricationskosten betragen 29,82 Fr.

Fabricationskosten von 91 Kil. rauchender Säure, welche 100 Kil. gewöhnlicher Säure äquivalent sind . . . . . 26,75 Fr.

# Le Play, über Fabrication der rauch. Schwefelsäure. 145

## Französische Fabriken im Jahre 1884 \*)

Departem. der Seine. — Im Durchschnitt pro- ducirt eine Fabrik 385,000 Kil.	}	Salpetersaures Kali, 3,21 K. . . . .	5,15 Fr.
		Schwefel, 35,70 K. . . . .	10,00 -
		Steinkohlen, 104 K. . . . .	4,55 -
		Allgemeine Kosten . . . . .	1,95 -
		Arbeitslohn . . . . .	2,51 -
		Zinsen des Capitals . . . . .	<u>2,51 -</u>

Sämmtliche Fabricationskosten von 100 Kil. ge-  
wöhnlicher Säure . . . . . 24,67 Fr.

Ich schliesse diese Nachricht mit der Bemerkung, wie sehr es vortheilhaft sein würde, die rauchende Schwefelsäure in Frankreich zu fabriciren, welche die inländischen Färbereien jetzt mit grossen Kosten aus Deutschland beziehn. Es existirt nicht leicht ein fester Preis für diese Substanz. Die Fabricanten, welche sie nöthig haben, lassen sie ohne Zweifel direct aus den auf verschiedenen Puncten Deutschlands errichteten Depots kommen. Es ist aber aus folgenden Zahlen leicht zu ersehn, dass 100 Kil. von der rauchenden Schwefelsäure zu Paris nicht weniger als 146 Fr. kosten können. Diese Vermehrung von 110 Fr. über den Verkaufspreis am Fabricationsorte beruht vornehmlich auf den Kosten eines langen Transportes zu Lande, auf Zufällen, welche die unvermeidliche Folge davon sind, und endlich auf dem Einfuhrzoll.

Ungefäher Verkaufspreis der rauchenden Schwefelsäure zu Paris.

Einkauf der Säure in Böhmen . . . . .	36 Fr.
Transport zu Lande (1000 Kilometer) zu 0,03 Fr., wenigstens für den metrischen Centner und auf das Kilometer . . . . .	30 -
Einfuhrzoll . . . . .	50 -
Verlust durch Zerbrechen, Commission, verschiedene Kosten (ein Viertel des vorhergehenden Kosten) . . . . .	<u>30 -</u>
	146 Fr.

Es giebt in Frankreich mehrere Localitäten, wo man die

\*) Diese Nachrichten sind aus den statistischen Untersuchungen über die Stadt Paris und das Departement der Seine (1883) ausgezogen. Es sind dabei die wegen des veränderten Preises nothwendig gewordenen Aenderungen gemacht worden.

## 146 Le Play, über Fabrication der rauch. Schwefelsäure.

rauchende Schwefelsäure zu einem viel niedrigeren Preise fabriciren könnte. Man weiss z. B. aus den von Herrn Bineau gesammelten Nachrichten in Betreff der Verwaltung der Bergwerke, dass die eine der Fabriken, welche die kiesigen Alaunschiefer des Dep. der Oise verarbeitet, 100 Kilogr. des krystallisirten Eisenvitriols zu 7 Franken verkauft und die Schlämme zu 3,50 Fr. Dieses letztere Product ist eine feste, durch Abdampfung zur Teigconsistenz gebrachte, halb getrocknete Masse, die aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurer Thonerde besteht. Durch eine anderweitige Behandlung zieht man 52 Procent krystallisirten Eisenvitrioles und 32 Procent krystallisirten Alaun daraus. Gehörig getrocknet wird dieses Product viel geeigneter zur Fabrication der rauchenden Schwefelsäure sein, als das schwefelsaure Eisenoxydul, weil das Thonerdesalz, welches damit vermischt ist, 70 Procent Säure und eine Base enthält, die sich nicht auf Kosten der Schwefelsäure höher oxydiren kann.

Statt die vitriolischen Laugen zweien nach einander folgenden Abdampfungen zu unterwerfen und daraus 0,25 krystallisirten Eisenvitriol und 0,75 Schlämme zu ziehn, müsste man, wenn man diese Producte zur Fabrication der rauchenden Säure bestimmte, die Auflösung lange genug der Berührung der Luft aussetzen, damit das schwefelsaure Eisenoxydul den höchsten Grad der Oxydation erreichte, und nachher diese Flüssigkeit bis zur Trockenheit abdampfen. Wenn man den gegenwärtigen Verkaufspreis der Schlämme berücksichtigt, so würde wahrscheinlich ein so einfaches Verfahren die getrockneten schwefelsauren Salze, welche blos 5 Procent Wasser zurückhalten, für 6 Franken den metrischen Centner mit Gewinn zu verkaufen gestatten.

Die Destilliröfen könnten mit Braunkohle geheizt werden, die jetzt dazu dient, die Kessel zu heizen, und wovon der Fabrik der metrische Centner 0,40 Fr. kostet.

Aus den vorhergehenden Details geht hervor, dass man ungefähr die Fabricationskosten der rauchenden Säure in dem Departement der Oise wie folgt annehmen kann:

Anschlag der Fabricationskosten von 100 Kil. rauchender Schwefelsäure in dem Departement der Oise.

Die Mischung schwefelsaurer Thonerde und schwefelsau-

ren Eisenoxydes würde Eisen zum wenigsten eben so beträchtlichen Ertrag geben, als die auf dem Harze kund in Böhmen gebrauchten Salze. Nimmt man nun an, dass die Mischung 40 auf 100 Theile ausgiebt, so würden 250 Kil. nöthig sein, welche kosten . . . . . 16 Fr.

Braunkohle zur Destillation, auf 100 Theile der in Böhmen verbrauchten Quantität noch 50 dazu gerechnet 2200 Kil. . . . . 3,50 -

Arbeitslohn, allgemeine Kosten, Zinsen des Capitals, Retorten, Recipienten, Emballage; die Kosten zu 50 Procent höher angeschlagen, als dieselben auf dem Harze betragen . . . . . 11,50 -

( Totalsumme: 37,00 Fr.)

II.

*Versuche zur Unterscheidung des Rohzuckers von den Farinsorten des Handels,*

vom

Apotheker A. Vogel,  
in Heinsberg.

Herr Apotheker Vogel hat sich mit Lösung der interessanten Aufgabe beschäftigt, ein sicheres chemisches Unterscheidungsmittel für Farin- und Rohzucker ausfindig zu machen. Er theilt über die erhaltenen Resultate im Archiv der Pharmacie, zweite Reihe Bd. 2. S. 264. folgendes mit.

Die Sache selbst ist für jeden Staat, wo der Rohzucker wenig und die Farinsorten stark besteuert sind, von grossem Interesse; ungeheure Unterschleife können Statt finden, wenn der Rohzucker für Farin substituirt wird. Leider war die Controlle in dieser Hinsicht bisher lediglich auf äussere, leicht trügende Merkmale beschränkt, ein chem. Reagens fehlte ganz.

Ohne behaupten zu wollen, dass die Beantwortung der Frage: „gibt es ein chemisches Prüfungsmittel, um den Unterschied des Rohzuckers von den Farinsorten jederzeit mit Gewissheit bestimmen zu können?“ von mir völlig gelöst sei: freue ich mich doch, ein einigermaassen günstiges Resultat er-

reicht zu haben, wäre es auch nur als Beitrag zur näheren Kenntniss der Zuckerarten.

Um meine Versuche anstellen zu können, waren mir nur folgende Rohzucker: *gelber Havana, ordinärer gelber Havana, Portorico* und *Pernambuco*; und von den Farinsorten: *gelber Farin, hellgelber Farin, hellbrauner Farin* und *Melis* zugestellt worden. Beschränkt auf die genannten Rohzucker ist es leicht möglich, dass noch andere Sorten des Handels vorkommen, deren chemisches Verhalten sich etwas abweichend von meinen Versuchen zeigen könnte. Dieserhalb theile ich hier dieselben mit, hoffend, dass diejenigen meiner Herrn Collegen, welche im Besitz *aller jetzt bekannten Zuckersorten* (sowohl Roh- als Farin-) sind, vergleichend meine Versuche prüfen mögen.

### 1. *Worin die äussere Verschiedenheit der Roh- und Farinzuckersorten besteht.*

Obige vier Rohzuckersorten besaßen einen mehr oder weniger *säuerlichen*, keinesweges aber *syrupartigen Geruch*. Die Farinsorten dagegen haben durchgehend den Geruch nach dem s. g. holländischen Syrup, einige weniger, andere mehr.

In der *äusseren Beschaffenheit* war der Rohzucker mehr trocken, pulverig, grobkörnig, mit wenig zusammenhängenden Klümpchen vermischt; die gelben und braunen Farinsorten dagegen waren klebriger, *zusammenhängender*, feuchter, und liessen sich zwischen den Fingern leicht zusammendrücken.

Die *Farbe* und der *Geschmack* beider Zuckerarten ist trügerisch, unbestimmt und kann durchaus nicht die Unterscheidung bestimmen.

### 2. *Verhalten der Zuckerarten bei der Lösung in Wasser.*

Während ein Theil *Rohzucker* in zwei Theilen kaltem, destillirtem Wasser gelöst wurde, bildete sich auf der Oberfläche ein feiner weisser Schaum, unter Entwicklung eines eigenthümlichen, süsslichten, fast dem *frischen Pflanzensaft* analogen Geruchs.

*Farin* — in gleicher Art behandelt; der Schaum nicht so bemerkbar, der Geruch schwach *syrupartig*.

3. Verhalten des Rohzuckers gegen Farin im Gährungsprocess.

Ein Theil Rohzucker von Portorico in 7 Theilen Wasser gelöst, einer Temperatur von 15 bis 20° R. ausgesetzt, verrieth am dritten Tage eine saure Reaction; die Flüssigkeit hatte eine sehr schleimige, zähe, dem Leinsamendecoct ähnliche Beschaffenheit angenommen. Am sechsten Tage entwickelte sich ganz deutlich der specifische aromatische Geruch nach ächtem *Jamaica-Rum*. Nach zwei Monaten war die Mischung in einen höchst sauren, vortrefflichen Essig übergegangen.

Gleiche Mengenverhältnisse u. s. w. mit Farinzucker zeigten weder Schleimentwicklung, Säure, noch *Rumgeruch*.

4. Verhalten der Zuckerarten gegen Reagentien.

Gleiche Gewichtstheile sämtlicher Zuckerarten und destillirtes Wasser wurden in Gläsern zur Ablagerung der Unreinigkeiten einige Stunden hingestellt. Die mit *Quecksilber-*, *Zinn-*, *Blei-*, und *Eisensalzen*, *Gallussäure*, *Jod*, *Actz-lauge*, *oxalsurem Ammoniak* u. a. m. vorgenommenen Reactionsversuche lieferten kein befriedigendes Resultat; endlich erreichte ich meinen Zweck durch eine Lösung von reinem *salpetersauren Silberoxyd*, in dem Verhältniss von *zehn Gran Silbersalz zu zwei Drachmen* destillirtem Wasser.

Verfahren und Resultat.

Die Reactionsversuche wurden sämtlich in Uhrgläsern, welche ihren Stand an einem dunklen Orte hatten, angestellt.

*Rohzucker.*

A. Gelber Havana.

40 Tropfen Zuckerlösung wurden mit 20 Tropfen Silber-salpeterlösung vermischt, nach 10 Minuten erfolgte ein *weissgelblicher, flockigter Niederschlag*; nach zwei Stunden Ablagerung eines *graubraunen Niederschlags*, mit überstehender *wasserklarer Flüssigkeit*.

Nach 24 Stunden der ab-

*Farin.*

Hellgelber Farin I.

Das gleiche Verhältniss, wie A., kaum sichtbare Trübung, *ohne Niederschlag*, von Minute zu Minute *dunkler* werdend, und binnen einer halben Stunde eine *hellbraune*, durchsichtige Farbe annehmend. Nach 2 Stunden dunkle Färbung, mit geringem *schwärzlichem Niederschlag*.

Nach 24 Stunden die ganze



## 150 Voget, Untersch. des Rohzuckers v. Farinzucker.

gesetzte Niederschlag *schwarzbraun*, die obere Flüssigkeit *wasserklar*, mit einem *blassorangenem Ringe* umgeben.

### B. Ordinärer gelber Havana.

Das gleiche Verfahren wie bei A. bewirkte das nämliche Resultat, nur war der Niederschlag etwas mehr *braunröthlich* wie A.

### C. Portorico.

Verfahren wie A., *weissgelblicher flockigter Niederschlag*, nach 2 Stunden wie A und B.

Nach 24 Stunden *gelbbrauner Niederschlag*, mit überstehender klarer Flüssigkeit und *orangefarbenem Ringe*.

### D. Pernambuco.

In der ersten Stunde nach dem vorigen Verfahren keine merkbare Reaction; nach zwei Stunden geringen, *weissflockigten Niederschlag*.

Nach 24 Stunden *blassorange*, ins *Röthliche* spielende klare Flüssigkeit, mit einem unbedeutenden *rothbräunlichen Niederschlag*. \*)

Flüssigkeit *kastanienbraun*, mit *schwarzlichem Niederschlag*.

### Gelber Farin. II.

Verhielt sich wie I., nur war die Färbung der Zuckerlösung u. s. w. etwas dunkler.

### Hellbrauner Farin. III.

Augenblickliche *starke dunkle Färbung* der ganzen Lösung, mit *dunkelbrauner*, ins *Röthliche* spielender Farbe.

Nach 2 Stunden etwas dunkler, mit gleichfarbigtem Niederschlag. Nach 24 Stunden die Zuckerlösung *schwarzviolett*, undurchsichtig, mit *schwarzem Niederschlag*.

### Melis (ordinärer). IV.

Ohne sichtbare Veränderung während der ersten zwei Stunden.

Nach 24 Stunden *blassrosenrothe Färbung* mit einem geringen Niederschlag.

Endlich machte ich noch folgenden Versuch mit einer Mischung von gleichen Theilen braunem oder sogenanntem holländischen Syrup und Wasser.

\*) Unter den vier Rohzuckerarten war D. der reinste; die Farbe desselben war *weissgelblich*.

Beim Zusatz der Silbersalpeterlösung entstand augenblicklich eine *dunkelschwarzbraune* Trübung, welche nach 2 Stunden in ein *gesättigtes Schwarz* überging. Nach 24 Stunden hatte sich ein starker *schwarzer Niederschlag* abgelagert, die obere Schicht der Flüssigkeit war dunkelgelb.

Die durch die Silbersalpeterlösung in den Lösungen des Rohzuckers fast augenblicklich eintretende Trübung und *Niederschlag*, so wie die Absonderung einer überstehenden *wasserklaren Flüssigkeit*, scheint mir sehr charakteristisch, und genau die Zuckerart bestimmend zu sein; indem alle den Versuchen unterworfenen Farinsorten, beim Zusatz des Reagens, jederzeit *dunkelfarbig*, theils *dunkel*, theils *hellbraun* und *rothbraun* erschienen. Bei anhaltender mehrständiger Berührung nimmt die Färbung immer mehr zu, eben so der pulverförmige, schwärzliche Niederschlag, ohne gleichzeitige Absonderung einer überstehenden *klaren Flüssigkeit*.

Bekanntlich enthält der frische Zuckerrohrsaft (nach Proust) das dem Rum eigenthümliche Aroma, Extractivstoff, Zucker, Schleimzucker, Gummi, Aepfelsäure, Gips und grünes Satzmehl. Wie diese Bestandtheile durch die Procedur des wiederholten Einkochens mit Blut, Eiweiss u. s. w. in den Siedereien mannigfach verändert werden, ist wohl noch nicht genau ermittelt worden. Wahrscheinlich ist mir, dass jene Behandlung des Rohzuckers in den Zuckerraffinerien auch einen grossen Einfluss auf die mehr oder weniger vorhandenen Bestandtheile der Zuckersorten ausübt.

Höchstwahrscheinlich scheint mir die Reaction des Silbersalzes bei den Farinsorten, — die *dunklen Färbungen* und *Niederschläge* von dem jenen Sorten anhängenden *Schleimzucker*, und *extractiven* Theilen herzuführen. Diese Meinung stützt sich vorzüglich auf den mit braunem Syrup angestellten Versuch; so wie auch darauf, dass der *hellgelbe* Farin weniger wie der *gelbe*, und dieser wieder weniger wie der *hellbraune* tingirt wurde.

Um zu erfahren, ob die Wirkung des Silbersalpeters bei *allen* bekannten Roh- und Farinzuckersorten des Handels gleich sei, wären wiederholte vergleichende genaue Versuche höchst wünschenswerth und interessant; gleichzeitig müsste auch auf den Gährungsversuch Rücksicht genommen werden. — Für

die Darstellung eines vorzüglichen Essigs dürfte der Rohzucker aus dem oben angeführten Versuch 3. wohl auch eine vorzügliche Beachtung verdienen.

### III.

#### *Ueber die Untersuchung der Biere*

ist von Herrn Prof. Zeaneck eine kleine, gründlich belehrende Schrift unter dem Titel: „Anleitung zur Untersuchung des Bieres, nach seinen sowohl erlaubten als unerlaubten Bestandtheilen, für Polizeibehörden, Chemiker und Bierbrauer u. s. w.“ erschienen. Wir theilen daraus als Probe der vielfachen eigenthümlichen Untersuchungen des Herrn Verf. einen kleinen Abschnitt, Versuche die Bieruntersuchung betreffend, mit.

#### *I. Versuche zur Bestimmung des specifischen Gewichts eines Bier-extracts.*

Die Bestimmung des specifischen Gewichts \*) eines Bier-extracts, d. h. einer durch Abdampfung vollkommen eingetrockneten Biermasse, ist zweierlei Schwierigkeiten unterworfen; denn 1) ist eine solche Masse nur dann als vollkommen trocken zu betrachten, wenn sie sich zu einem Pulver zerreiben lässt und nicht, wenn sie nur einen in dem Eintrocknungsgefäss erstarrten Körper vorstellt und noch weniger, wenn dieser Körper zwar fest ist, aber bei der Erwärmung sich noch erweichen und wie ein Thonstück formen lässt. 2) Die Biermasse löst sich im Wasser und zum Theil auch im Alkohol auf, so dass bei ihrer Zusammenbringung mit diesen Flüssigkeiten, um sie damit in einem bestimmten Raum nach Hombergs Methode zu wägen, eine grössere oder geringere Zusammenziehung der ursprünglichen Räume eintreten kann; und wollte man sie in einem solchen Raum mit Quecksilber zusammenbringen, so würde ihre im Verhältniss zu dieser Flüssigkeit grosse specifische

\*) Diese Bestimmung ist in so fern wichtig, als sich aus dem specifischen Gewicht einer solchen Masse beweisen lässt, dass man aus dem specifischen Gewicht der Bierflüssigkeit nicht wohl mit Hilfe einer Rechnungsformel das Gewicht ihrer Masse erhalte.

Leichtigkeit, vermöge der sie immer an die Oberfläche käme, hinderlich sein. Indessen habe ich diese Schwierigkeiten, so viel als möglich, zu überwinden gesucht, so dass das Resultat meiner Versuche, das specifische Gewicht einer solchen Masse zu bestimmen, wenigstens als sehr der Wahrheit nahe wird betrachtet werden können.

Um daher eine vollkommen trockene Biermasse zu erhalten, wurden einige Loth von unvollkommen getrockneter und noch weicher Masse (was auch die einzig richtige Behandlung zu sein scheint) in der Abrauschale unter beständiger leichter Erwärmung (über Wasserdämpfen, oder einer kleinen Lampe), wobei sie sich noch mehr erweichten, so lange gerieben, bis alle Theile aufgehört hatten, eine zähe Masse darzustellen, und nur ein schmutzig gelbes Pulver vorstellten, das noch warm in ein gut verschliessbares Gefäss eingeschüttet werden konnte.

Mit diesem trockenen Bierpulver wurden hierauf folgende Versuche zur Bestimmung seines specifischen Gewichts angestellt:

#### A. Versuche nach Homberg's Methode.

1) Vermittelst eines *Arzneifläschchens*, das bis zum bezeichneten Strich seines Halses bei 10° R. 576 Gr. reines Wasser (= a) aufnahm. Das Gewicht des zur Wägung genommenen Pulvers betrug 129 Gr. (= b) und das Gewicht des in dem Fläschchen mit reinem Wasser zusammengebrachten \*) Pulvers 610 Gr. (= c); der von dem Pulver verdrängte Raum war also = (a + b) - c = (576 + 129) - 610 = 705 - 610 = 95 Gr. und folglich das specifische Gewicht des Pulvers vermöge der Proportion:

$$95 : 129 = 1,0000 : 1,3578 = 1,3578.$$

2) Vermittelst eines *Glascylinders mit mattgeschliffenem Deckel*, dessen Inhalt = 914 Gr. reinen Wassers (= a) war. Das Gewicht des untersuchten Pulvers betrug = 426 Gr. (= b) und das Gewicht desselben mit dem zugegossenen Wasser = 1030 Gr. (= c); das Gewicht des verdrängten Wassers

\*) Die anfangs an der Oberfläche entstandenen Blasen wurden nach Verlauf einer Stunde entfernt und der Raum derselben mit reinem Wasser ersetzt.

$= (a + b) - c$  war also  $= (914 + 426) - 1030 = 1310 - 1030 = 310$  Gr. und daher, da  $310 : 426 = 1,0000 : 1,3741\dots$ , das specifische Gewicht des Pulvers  $= 1,3742$  (beinahe), folglich grösser, als nach dem vorhergehenden Versuch, bei dem im Verhältniss zum Wasser weniger Pulver genommen und der gemessene Raum weniger genau bestimmt war.

3) Vermittelst des vorigen *Glascylinders* und *Oels* (statt Wassers, um Auflösung zu vermeiden). Das Oel in diesem Raum wog  $= 836$  Gr. ( $= a'$ ), der Extract in trockenen Klumpen  $= 390$  Gr. ( $= b$ ) und dieser mit dem Oel im geschlossenen Raum  $= 952$  Gr. ( $= c'$ ); also das vom Extract verdrängte Oel  $= (a' + b) - c' = (836 + 390) - 952 = 1226 - 952 = 274$  Gr. Nun ist  $836$  (Oel) :  $914$  (Wasser)  $= 274 : 299$ ; also war das vom Pulver verdrängte Wasser  $= 299$  Gr. und daher sein specifisches Gewicht  $= \frac{390 \cdot 1,0000}{299} = 1,3043$ ; folglich noch weniger, als nach dem

ersten Versuch, weil statt vollkommen trockenen Pulvers nur unvollkommen trockene Klumpen zum Versuch genommen wurden, und die an denselben anklebenden Luftblasen sich nicht zur Oberfläche erhoben, um sich entfernen zu lassen.

#### B. Versuche in meinem Pyknoskop. \*)

1) Mit 100 Gran trockenen Knollen ( $= p'$ ). Nach ein Paar Stunden ihrer Zusammenbringung mit 176 Gr. reinem Wasser, während welcher Zeit sich einige Blasen gesammelt hatten und dann entfernt wurden, zeigte die Flüssigkeit an der Röhre auf den 50sten Grad ( $= n'$ ). Nun ist bei solchem Gewichte des starren Körpers nach der (a. a. O. gegebenen) Formel das specifische Gewicht desselben  $= \frac{120 \cdot p'}{n' \cdot 176}$ ; also war es hier  $= \frac{120 \cdot 100}{50 \cdot 176} = \frac{12000}{8800} = 1,363$ .

2) Mit 100 Gr. trockenem Pulver ( $= p'$ ) und 176 Gr. reinem Wasser, das nach ein Paar Stunden auf den 49sten Grad ( $= n'$ ) kam. Hier war also das specifische Gewicht

\*) Siehe Kastn. Arch. d. Naturlehre Bd. XIV. H. 1.

des Extracts =  $\frac{120 \cdot 100}{49 \cdot 176} = \frac{12000}{8624} = 1,391$  (beinahe = 1,4 . .).

Nach ein Paar Tagen, während welcher Zeit sich immer wieder Blasen zeigten, stand die Flüssigkeit am Ende, als an ihrer Oberfläche eine Haut erschien, auf dem 38sten Grad, so dass, wenn die entstandenen Blasen nicht von einer Gährung hergekommen wären, das specifische Gewicht des Pulvers =  $\frac{12000}{38 \cdot 176} = \frac{12000}{6688} = 1,79$  . . . anzunehmen wäre, was aber aus angeführtem Grunde wohl nicht erlaubt ist. Vielmehr dürfte die Zahl 1,39 oder 1,4 als die richtigste anzunehmen sein, da einerseits hier viel Pulver mit verhältnissmässig wenig Wasser zusammenkam (also keine, oder nur sehr wenig Lösung Statt finden konnte), und da andererseits zur Blasenentfernung so viel Zeit nur gestattet wurde, als noch keine Gährung solche Blasen hervorbringen konnte.

3) Mit 85 Gr. trockenen braunen Klumpen (die noch 4 — 5 Procent Wasser enthielten) bekam ich in Alkohol zuerst 45° Grade, was ein specifisches Gewicht =  $\frac{120 \cdot 85}{45 \cdot 176} = 1,287$  giebt und nach einigen Stunden (bei verdeckter Röhre) 42° Grade, was ein specifisches Gewicht =  $\frac{120 \cdot 85}{42 \cdot 176} = 1,380$  liefert. Bei diesem Versuch mit Alkohol (30° Beck) hatten sich keine Luftblasen späterhin mehr aus dem Extract entwickelt.

II. *Versuche zur Einrichtung einer Tabelle, auf welcher die den Aräometergraden correspondirenden Massengehalte nach Procent angegeben sind.*

Da vermöge der früher angegebenen Gründe nur die Erfahrung, d. h. die aräometrische Messung von Bierflüssigkeiten, die verschiedene Procent Masse, oder trocknen Extract enthalten, belehren kann, wie viel Procent Masse gewissen Aräometergraden entsprechen, so stellte ich in der Hinsicht folgende Versuche an:

**A. Vorläufige Mischungen von gewogenen Extracten mit Wasser und Wägungen derselben mit dem Aräometer\*) bei 10° R.**

**a) Unmittelbare Mischungen zu Flüssigkeiten von je 2000 Gr.**

No.	Wasser.	Trock. Extract.	Procent.	Aräomet.grade.
1)	1980 Gr.	20 Gr.	1	7,0
- 2)	1960 -	40 -	2	13,5
- 3)	1940 -	60 -	3	19,5
- 4)	1920 -	80 -	4	25,5
- 5)	1900 -	100 -	5	31,0
- 6)	1880 -	120 -	6	36,5

**b) Mittelbare Mischungen (aus den vorhergehenden Flüssigkeiten).**

- 7)	Aus 1000 Gr. N. 2 u. 250 Gr. N. 3.	2,2**)	14,5
- 8)	- 1000 Gr. N. 2 u. 800 Gr. N. 3.	2,44	15,5
- 9)	- 1000 Gr. N. 4 u. 880 Gr. N. 5.	4,46	27,5
- 10)	- 1000 Gr. N. 4 u. 1000 Gr. N. 5.	4,5	28,5
- 11)	- 1000 Gr. N. 6 u. 80 Gr. N. 3.	5,5	35,0.

**B. Mischungen von 2790 Gran Wasser mit 210 Gran trockenem Extract zu 3000 Gran Bierflüssigkeit, die also 7 Procent Masse enthielt, hierauf Zuguss von so viel Wasser, als nöthig war, um zuerst eine Flüssigkeit von 6,8 Procent, dann von 6,6 Procent u. s. f. bis zu 3 Procent herab zu erhalten, und Messung einer jeden von den 21 Mischungen mit dem Aräometer nach folgender Tafel:**

	(a)	(b)
	Arom.grde.	Arom.grde.
Da 7,0 Proc. Masse in 2790 Gr. Wasser waren, welche mit 210 Gr. Masse zeigten	47°	48,05
so forderten 6,8 Procent Masse noch		
88,23 Gran Wasser zur ersten Flüssigkeit, und zeigten	45°	47°
- 6,6 Pct.Masse. 181,81 G. z. i. u. also z. 2ten	93,58	44°
- 6,4 - 281,25 - 3ten	99,44	42°
- 6,2 - 387,09 - 4ten	105,84	41°
		43°,5

\*) Dieser Aräometer war der Aräometer *pro aceto*, wovon 10 Grade auf 1 Grad des Säuremessers gehen (der 10theilige Aräometer für schwerere Flüssigkeiten).

\*\*\*) 1000 Gr. No. 2 enthielten 20 Gr. und 250 Gr. No. 3 enthielten 7,5 Gr. Masse, also 1250 Gr. Mischung 27,5 Gr. Extract und folglich enthalten 100 Gr. 2,2 Gr. Extract.

		(a)	(b)
		Arom.grde. Arom.grde.*)	
- 6,0 Pct. Masse.	500,00 Gr. z. 1. u. also z. 5ten	112,91	39 <sup>o</sup> 41 <sup>o</sup>
- 5,8	- 620,68 - 6ten	120,68	37,05 40 <sup>o</sup>
- 5,6	- 750,00 - 7ten	129,32	36,05 38,05
- 5,4	- 888,88 - 8ten	138,88	35 <sup>o</sup> 37,05
- 5,2	- 1038,46 - 9ten	149,58	34 <sup>o</sup> 36 <sup>o</sup>
- 5,0	- 1200,00 - 10ten	161,54	32,05 34,05
- 4,8	- 1375,00 - 11ten	175,00	31,05 32,05
- 4,6	- 1565,20 - 12ten	189,20	30,05 31 <sup>o</sup>
- 4,4	- 1772,72 - 13ten	207,52	29 <sup>o</sup> 29,05
- 4,2	- 2000,00 - 14ten	227,28	27,05 28,5
- 4,0	- 2250,00 - 15ten	250,00	25,05 26,05
- 3,8	- 2526,31 - 16te	276,00	24 <sup>o</sup> 24 <sup>o</sup>
- 3,6	- 2833,33 - 17ten	307,92	23 <sup>o</sup> 23 <sup>o</sup>
- 3,4	- 3176,47 - 18ten	343,14	21,5 <sup>o</sup> 21,5
- 3,2	- 3562,50 - 19ten	386,03	20,05 20,05
- 3,0	- 4000,00 - 20sten	427,50	19 <sup>o</sup> 19 <sup>o</sup>

Diese bei 10<sup>o</sup> R. angestellten Versuche fingen mit einer 7procentigen Flüssigkeit an und hörten mit einer 3procentigen Flüssigkeit auf, weil wenigstens bei uns das reichhaltigste Bier nicht viel über 6 Procent und das ärmste nicht viel unter 4 Procent Masse enthält, und ich bediente mich dabei der Methode, zu einer genommenen Gewichtsmenge von trockenem Extract das zu niederem Procent von Masse nöthige Wasser zuzugießen, und die neue Mischung zu wägen, weil sie bequemer und doch weniger Irrthümern unterworfen ist, als wenn für jedes neue Procent der Mischung eine neue Portion von trockenem Extract genommen wird.\*\*\*) Denn ein solcher Extract löst sich nur langsam im kalten Wasser auf, und er muss daher mit demselben in verschlossenem Gefäss erwärmt, geschüttelt und wieder erkältet werden, um zur Messung mit dem Aräometer brauchbar zu sein; nicht zu gedenken, dass

\*) Von verschiedenen Aräometern.

\*\*) Noch weniger taugt die Methode: eine Flüssigkeit von gewogenem Aräometergrad abzdunsten und das Eintrocknete zu wägen, weil es fast unmöglich ist, bei der vollkommenen Eintrocknung bis zum Pulver nichts zu verlieren; so erhielt ich (unter mehreren Versuchen) z. B. von 30 Gr. Pulver, die ich im Wasser gelöst und gewogen hatte, nicht mehr als 25 Gr., 5 Gr. waren also beim Abdunsten und Trocknen verloren gegangen.



zu den 21 Versuchen, wovon der erste 210 Gran Extract und der letzte 90 Gran gefordert hätte, um dem Aräometer hinreichende Flüssigkeit in seinem Cylinder darzubieten, eine sehr grosse Quantität von Extract erforderlich gewesen wäre.

Um die zu jedem Versuch nöthige Wassermenge (dem Gewicht nach) zu erhalten, habe ich mich zweier Formeln bedient, die zwar auf dasselbe hinauslaufen, jedoch aber als verschiedene Ausdrücke bei der Berechnung der Zahlen sich controlirten. Diese Formeln, wobei  $x'$  das zu der ursprünglich (für 7 Procent Gehalt) angenommenen Wassermenge\*) (2790 Gr.) gesuchte Wassergewicht und  $p$  den geforderten Procentgehalt der neuen Mischung bezeichnet, waren folgende:

$$\begin{aligned}
 1) \quad x' &= \frac{(700 - 100 p) 30}{p}; \text{ z. B. bei } p = 6,8 \text{ Procent} \\
 &= \frac{(700 - 100 \cdot 6,8) 30}{6,8} = \frac{(700 - 680) 30}{6,8} = \frac{20 \cdot 30}{6,8} \\
 &= \frac{600,0}{6,8} = 88,32
 \end{aligned}$$

Beweis dieser Formel:

a) Gesetzt, man wollte blos wissen, wie viel man Wasser =  $x$  brauchte, um eine Mischung von 100 Gran, die 7 Gran Extract und also 93 Gran Wasser enthält, in eine Mischung zu verwandeln, die in 100 Gran eine Extractmenge =  $p$  und daher eine Wassermenge =  $100 - p$  enthielte, so bestände die neue Mischung aus  $100 + x$  Gran und ihr Wassergehalt aus  $93 + x$  Gran, und es wäre folglich die Proportion zu setzen:

$$100 + x : 93 + x = 100 : 100 - p.$$

dieser zufolge ist aber

$$(100 + x) (100 - p) = (93 + x) 100,$$

$$\text{d. h. } 10000 + 100 x - 100p - p x = 9300 + 100 x$$

$$\text{also } 10000 - 9300 - 100p = p x - 100x + 100 x$$

$$\text{d. h. } 700 - 100p = p x$$

$$\text{folgl. } \frac{(700 - 100p)}{p} = x.$$

b) Besteht aber die ursprüngliche Mischung statt aus 100 Gran Wasser und Extract, aus 3000 Gr., also aus 30mal

\*) oder Mischung (3000 Gran)

mehr Gewicht; so ist klar, dass auch  $x'$  grösser als  $x$  sein muss und zwar  $= 30 \cdot x$ , folglich

$$x' = 30 \frac{(700 - 100p)}{p}$$

$$\begin{aligned} 2) \ x' &= \frac{21000}{p} - 3000; \text{ z. B. bei } p = 6,8 \text{ Procent.} \\ &= \frac{21000}{6,8} - 3000 = 3088,23 - 3000 = 88,23. \end{aligned}$$

Diese einfachere Formel beweist sich:

a) Mittelbar aus der vorhergehenden:

$$\text{denn ist } x' = 30 \frac{(700 - 100p)}{p}$$

$$\begin{aligned} \text{so ist es} &= \frac{30 \cdot 700 - 30 \cdot 100p}{p} = \frac{21000 - 3000p}{p} \\ &= \frac{21000}{p} - 3000. \end{aligned}$$

b) Unmittelbar aus der ursprünglichen Mischung von 1790 Gran Wasser mit 210 Gran Extract zu 3000 Gran Flüssigkeit. Denn da 3000 Gran Mischung +  $x'$  immer 210 Gran Extract enthalten, so sind in 100 Gran der neuen Mischung so viele Gran von Extract enthalten, als  $p$  \*) zu bezeichnen hat; folglich ist

$$3000 + x' : 210 = 100 : p.$$

$$\text{also } 3000 + x' = \frac{210 \cdot 100}{p} = \frac{21000}{p}$$

$$\text{und folglich } x' = \frac{21000}{p} - 3000.$$

Um die Wassermenge zu finden, die bei der Reihe der neuen Mischungen zu jeder vorhergehenden zugesetzt werden musste, durfte, wie man leicht einsieht, nur die Zahl der nach  $x'$  berechneten Wassermenge von der nachfolgenden abgezogen werden; also wurde z. B. um die wirklich zu der Mischung von 6,6 Procent erforderliche Wassermenge zu erhalten, die Zahl 88,23 Gran von der Zahl 181,81 Gran abgezogen, was eine Wassermenge  $= 93,58$  gab.

Zu den Wägungen der 21 Mischungen wurden zweierlei

\*) Je kleiner  $p$  sein soll, desto grösser muss  $x'$  werden, weil 3000 und 210 unveränderliche Grössen sind.

Aräometer gebraucht: der eine (a) war ein Aräometer *pro aceto* (ein 10theiliger Aräometer für schwerere Flüssigkeiten, von dem 10 Grade = 1 Grad des Säuremessers ist, und der an seiner Scale 10 solcher Grade oder 100 Theile überhaupt umfasste), der andere (b) war ein neuer Aräometer, den ich so machen liess, dass seine dem vorgenannten correspondirenden Grade noch einmal so gross und noch in halbe Theile eingetheilt waren; er war also ein 20theiliger Aräometer in Bezug auf den Säuremesser, und umfasste an seiner Scale nur 5 Grade von letzterem, oder  $2 \cdot 50 = 100$  Theile überhaupt (wenn seine halben Grade als ganze genommen wurden).

Dieser zweite Aräometer harmonirte, wie man bei der Vergleichung von beiden Reihen der Messungen sieht, in den grössern Graden nicht mit dem erstern von erprobtem richtigem Caliber der Röhre, weil die seinige wahrscheinlich etwas enger nach unten als nach oben war; dessen ungeachtet konnte er, besonders bei den niederen Graden zur Controle der Beobachtung dienen.

Die mit diesen beiden Aräometern beobachteten Grade nehmen vom grössten Grad an ( $47^{\circ}$  und  $48^{\circ},5$ ) nicht in einer so genauen Progression ab, als von den gemachten Mischungen (von 7,0 Procent an) zu erwarten war, was theils von einem Mangel an vollkommener Zusammenmischung der Flüssigkeiten mit dem neuen Wasserzusatz bei einigen Versuchen, theils von Beobachtungsfehlern des Aräometers und andern bei solchen Experimenten leicht eintretenden Irrthümern herkommen mochte. Indessen lässt sich doch aus den erhaltenen Graden eine Regel abstrahiren, nach der dieselben corrigirt werden können; denn, statt vom 19ten Grad an gerechnet bis zum 47sten Grad um 20 Grade zu steigen, steigen die auf  $19^{\circ}$  folgenden 20 Glieder um 28 Grade, indem  $19 + 28 = 47$  geben, und es scheint daher jedes um ein Grad steigende Glied noch eine Grösse  $= \frac{8}{20} = 0,4$  aufzunehmen, so dass die Reihe von unten herauf wird heissen müssen:

$$19^{\circ},0 + 0 + 0,0 = 19^{\circ},0$$

$$19^{\circ},0 + 1 + 0,4 = 20^{\circ},4$$

$$20^{\circ},4 + 1 + 0,4 = 21^{\circ},8$$

$$21^{\circ},8 + 1 + 0,4 = 23^{\circ},2$$

$$23^{\circ},2 + 1 + 0,4 = 24^{\circ},6$$

und so fort.

Bezeichnet man daher die Stelle von irgend einem Gliede (19° als erstes Glied gerechnet) in der Reihe mit  $n$  und die Zahl dieses Gliedes (oder Grades), die man sucht, mit  $y$ , so erhält man als Formel oder Regel:

$$y \text{ ist} = 19 + (n - 1) + (n - 1) 0,4$$

so sei z. B.  $n =$  dem fünften Glied der Reihe,

$$\begin{aligned} \text{so ist } y &= 19 + 4 + 4 \cdot 0,4 \\ &= 23 + 1,6 \\ &= 24,6 \end{aligned}$$

Oder man suche den zu corrigirenden Grad für 6,4 Proc., also das 18te Glied in der Reihe, so ist  $(n - 1) = 18 - 1 = 17$ ,

$$\begin{aligned} \text{also } y &= 19 + 17 + 17 \cdot 0,4 \\ &= 36 + 6,8 \\ &= 42,8 \text{ Grad.} \end{aligned}$$

Nach dieser Regel, die man auch auf die Berechnung für noch geringere Procentgehalte\*) anwenden kann, wurde die *Tafel der Massengehalte* construir't, auf der überdiess noch die Aräometergrade für die dazwischen liegenden Procente als z. B. 3,1 . 3,3 . 3,5 u. s. f., durch Interpolation und die über 7,0! Procent hinausliegenden Grade bis zu 7,5 Procent Gehalt gesetzt sind.

Was man etwa gegen die Bestimmungen dieser Tafel einwenden kann, ist, dass die Beschaffenheit der verschiedenen Bierextracte überall nicht gleich sei, weder in dem Verhältniss ihrer Bestandtheile, noch in ihrem specifischen Gewicht, und dass man daher aus dem specifischen Gewicht oder den Aräometergraden vermittelst einer solchen Tafel, die nur auf die Natur irgend eines gewissen Extracts gebaut sei, auch nicht auf den Massengehalt der gewogenen Bierflüssigkeit richtig schliessen könne. Allein da die Verhältnisse, in denen die zur Fabrication unserer Biere genommenen Stoffe (Malz und Hopfen) angewandt werden, nicht bedeutend von einander abweichen und die Verschiedenheit der Biere selbst mehr auf einer Verschiedenheit in dem Verhältniss dieser Stoffe zum Wasser beruht, so können jene Massenbestimmungen nicht sehr von der Wahrheit selbst abweichen.

\*) Will man zum Beispiel finden, wie viel Grade eine Bierflüssigkeit 2,0 Procent haben würde, so wäre der entsprechende Aräometergrad das 6te Glied hinaufwärts, also  $n = - 6$  und  $- n + 1 = - 5$ , folglich  $y = 19 - 5 - 5 \cdot 0,4 = 14 - 2,0 = 12$  Grade.

III. Vergleichende Experimente über das Verhalten d.: Bierbestandtheile zu Kalkwasser, Zinnauflösung und Bleizucker.

	Kalkwasser.	Salzsaures Zinnoxydul.	Bleizuckerlösung.
a) Zuckerwasser.	Bei 2° Aräometer kein Niederschlag noch Trübung.	Trübung ohne Niederschlag.	Weder Niederschlag noch Trübung.
b) Gummiwasser.	Bei 2° Aräometer weder Niederschlag noch Trübung.	Trübung und deutlicher Niederschlag.	Kaum Trübung u. späterhin etwas Niederschlag.
c) Malzwasser.	Bei 5° Aräometer, noch bei 29° — Trübung.	Bei 5° Aräometer weisse Trübung. Bei 29° Aräom. schmutzige weisse Trübung und dichter Niederschlag.	Bei 5° Aräometer weisse Trübung. Bei 29° Aräometer graugelbliche Trübung und Niederschlag.

	Kalkwasser.	Salzsaures Zinnoxydul.	Bleizuckerlösung.
d) Bierextractwasser.	Bei 10° Aräometer Trübung.	Bei 250 Trübung und alsbald schmutziggelber Niederschlag.	Bei 10° Aräometerstärke Trübung und Niederschlag.
e) Hopfenextractwasser.	Gelbwerdend und gelbe Flocken niederschlagend.	Gelbe Trübung und Niederschlag gelber Flocken.	Starke weissgelbe Trübung u. Niederschlag.
f) Malzwasser mit Hopfenim Raumverhältniss von 12 : 1.		Bei 50 Aräometer Niederschlag gelblicher Flocken.	Bei 5° Aräometer gelbweisse Trübung und Niederschlag. Bei 29° Niederschlag noch einmal so stark.

Anmerkungen. 1) Die Flüssigkeiten a b etc. wurden mit dem Reagens nach demselben Volumen im Verhältniss von 1 Cubic-zoll zu  $\frac{1}{12}$  zusammengebracht.

- 2) Das Malzwasser (c) war aus der Maischstande genommen und enthielt also noch keinen Hopfen; sein specifisches Gewicht war = 70° Aräometer vor seiner Mischung mit Wasser.
- 3) Das Bierextractwasser (d) war eine Auflösung von eingetrocknetem Bier.
- 4) Das Hopfenextractwasser (e) war eine kalte vermittelt einer kleinen Pumpe bewirkte Extraction von Hopfen von specifischem Gewicht = 12° Aräometer.
- 5) 1 Volumen Hopfenextract mit 3 Volumen Wasser und 1 Volumen Bleiauflösung gemischt gab  $\frac{1}{3}$  kleinern Niederschlag als 2 Volumen Hopfenextract mit 2 Volumen Wasser gemischt. Dasselbe Volumen Bier gab für sich mit  $\frac{1}{12}$  Volumen Bleiauflösung einen kleinern Niederschlag als nach der Mischung mit  $\frac{1}{12}$  Volumen Hopfenextract.

#### IV. Gährungsversuche.

- 1) Hindert der Schleim die Gährung des Zuckers in einer Flüssigkeit? —

*Versuch:* 10 Gr. Tragantschleim und 10 Gr. Gummi wurden mit 5 Gr. Zucker und 6 Cubiczoll Wasser digerirt und in Verbindung mit dem Gasometer durch hinreichende gute Hefe zur Gährung gebracht; ich bekam aber nur innerhalb 10 — 12 Stunden 3 Cubiczoll Kohlensäure statt  $5 \times 0,9 = 4,5$ .

- 2) Geht die Gährung eines Bierextractwassers (eines entkohlengesäuerten und entgeisteten Biers) besser von Statten, wenn diese Flüssigkeit vorher mit Bleioxyd behandelt worden ist? —

a) *Versuch:* 5 Cubiczoll Flüssigkeit von 10° Aräometer (essigsauerm Wasser) gaben für sich bei Hefenzusatz 0,7 Cubiczoll Kohlensäure.

b) *Versuch:* 5 Cubiczoll derselben Flüssigkeit, die nach der Digestion mit Bleioxyd auf 10° Aräometer gebracht wurden, gaben bei Hefenzusatz unter denselben Umständen 1,25 Cubiczoll Kohlensäure.

c) *Versuch:* 5 Cubiczoll derselben Flüssigkeit auf 30° Aräometer gebracht, gaben bei Hefenzusatz ohne vorangegangene Behandlung mit Bleioxyd 1,5 Cubiczoll Kohlensäure, während 5 Cubiczoll derselben Flüssigkeit nach der Behandlung mit Bleioxyd auf 30° Aräometer gebracht, 3 Cubiczoll Kohlensäure lieferten.

Anmerkung. Das bei diesen Versuchen auf dem Filter geblie-

bene Bleioxyd (Mennige) sah bräunlich roth aus und ertheilte dem kohlensauren Kali, das damit digerirt wurde, eine braune Farbe (Extractsäure?), welche durch Schwefelsäure sich in braunen Flocken niederschlug.

- 3) Wie viel Kohlensäure entwickelt ein Bier bei der Nachgährung in geschlossenem Gefäss? —

*Versuch:* 10 Cubiczoll Bier von No. VIII. (Tabelle der Bieruntersuchung), durch messingenen Hahn geschlossen und ohne Hefenzusatz in der Zimmerecke den 5. Januar hingestellt, lieferten bei Austreibung ihrer Kohlensäure den 23. Januar 7 Cubiczoll, nicht Wiederverschliessung und Wiederöffnung den 7. Februar 11 Cubiczoll, ebenso den 28. Februar 12 Cubiczoll, den 30. März aber keine Kohlensäure mehr, überhaupt also 30 Cubiczoll Kohlensäure. Das Bier hatte indessen Hefe abgesetzt, 15° Aräometer und nach dem Entgeisten 25° Aräometer, also Weingeist = 10° Aräometer; es kam bei Zusatz von Zucker, nach zwei Tagen in Gährung, und es war also vorher aller Zucker, den das Bier in sich hatte, erschöpft.

- 4) Wie viel *kohlensaures Gas* entwickelt die *Würze* bei der Gährung? —

Von getrockneter Würze wurden 20 Gr. in 1 rhein. Cubiczoll Wasser aufgelöst und mit ein Paar erbsengrossen Hefenstückchen im Gasometer zur Gährung gebracht; diese dauerte einen Tag und lieferte nach dem Normalaëroskop corrigirt \*) =  $\frac{9,67 + 8,7}{10}$   
 = 8,4 rhein. Cubiczoll Kohlensäure. Es entsprach also 1 Gr. getrockneter Würze  $\frac{8,4}{20} = 0,42$  rhein. Cubiczoll Kohlensäure.

- 5) *Wie verhält sich die Gährungskraft des Rohrzuckers zu der Gährungskraft des Stärkezuckers, der im Bier ist?*

a) 20 Gr. Rohrzucker in 1 rhein. Cubiczoll Wasser aufgelöst und mit zwei erbsengrossen Hefenstückchen zur Gährung gebracht, lieferten in 1½ Tagen

\*) Das gegebene Volumen des Aëroskops war = 10 Cubiclinien.  
 Das Normalvolumen desselben . . . = 9,67  
 Das Volumen der erhaltenen Kohlensäure = 8,7 Cubiczoll.



## Ueber die Untersuchung der Biere.

uncorrigirt = 18,7 rhein. Cubiczoll Kohlensäure, und

$$\text{corrigirt} = \frac{9,67 \times 18,7}{10} = 18,08 \text{ rhein. Cubiczoll.}$$

Es entsprach also 1 Gr. Rohrzucker  $\frac{9}{10}$  rhein. Cubiczoll Kohlensäure.

- b) 20 Gr. Stärkezucker, der aus (wahrscheinlich noch unreiner) Kartoffelstärke bereitet war, beim Eintrocknen zähe blieb und Feuchtigkeit aus der Luft einsog, und bei der Behandlung mit Alkohol (30° Beck) 25 Procent Unaufgelöstes zurückliess, lieferten bei gleicher Behandlung, wie bei der des Rohrzuckers in einem Tag uncorrigirt = 14 rhein. Cubicz. Kohlensäure, corrigirt
- $$= \frac{9,67 \cdot 14}{9,8} = 13,8 \text{ rhein. Cubicz. Kohlensäure. Die Gährungskraft des Rohrzuckers verhielt sich also zu der von diesem unvollkommenen Stärkezucker} = 18,08 : 13,8 \text{ oder} = 9 : 7 \text{ (beinahe).}$$

- c) 20 Gr. Stärkezucker, der, aus Weizenstärke bereitet, zwar etwas gelblich war, aber beim Eintrocknen körnig wurde, lieferten bei gleicher Gährungsbehandlung in einem halben Tag uncorrigirt = 18,6 rhein. Cubiczoll Kohlensäure und corrigirt
- $$= \frac{9,67 \times 18,6}{10,1} = 17,8 \text{ rhein. Cubiczoll.}$$

- d) 20 Gr. von dem vorigen Stärkezucker lieferten bei gleicher Behandlung uncorrigirt = 19,0 rhein. Cubiczoll Kohlensäure und corrigirt
- $$= \frac{9,67 \times 19,0}{10,3} = 17,8 \text{ rhein. Cubiczoll. Das Gährungsverhältniss des Rohrzuckers und dieses Stärkezuckers war also} = 18,08 : 17,8 \text{, und also beinahe dasselbe; es ist daher anzunehmen, dass ein raffinirter weisser Stärkezucker, wenn er auch weder dieselbe Krystallisationskraft, noch dieselbe Süßigkeit erlangen sollte, ganz dieselbe Gährungskraft besitzt und, statt als eine besondere Art von Zucker zu gelten, nur als metamorphischer Rohrzucker (wie die Traubensäure als metamorphische Weinsäure. S. Berz. J. Ber. 1832. S. 219) wird zu betrachten sein.}$$

# Elektrochemie.

## *Ueber die Wirkung der Voltaischen Elektricität auf Alkohol, Aether und wässerige Auflösungen,*

VON

ARTHUR CONNELL.

(Aus the Transactions of the royal society of  
Edinburgh Vol. XIII.)

Ich wurde zu diesen Untersuchungen durch die Bemerkung veranlasst, dass, wenn ich kleine Quantitäten gewisser Substanzen in Alkohol auflöste und die Voltaische Elektricität mit mässiger Kraft auf die Auflösungen wirken liess, deutliche Wirkungen von Zersetzung durch die Entwicklung elastischer Flüssigkeit am negativen Pole hervortraten. Die Erforschung der Natur der hervorgebrachten Veränderungen führte mich zu einer weitem Untersuchung über die Wirkung der Voltaischen Elektricität auf verschiedene Auflösungen in Alkohol, und auch über die Wirkung stärkerer galvanischer Batterien auf reinen Alkohol und Aether. Endlich wurde ich dadurch in ein Feld von Untersuchungen geführt, das ich nicht von selbst betreten haben würde, nämlich die Zersetzung wässriger Auflösungen, vermittelt der Voltaischen Elektricität, über die kürzlich ein ausgezeichnetes Gelehrter mit so viel Erfolg Untersuchungen angestellt hat. Ich will in dieser Abhandlung die Versuche beschreiben, die ich über diese verschiedenen Gegenstände angestellt habe, und die Resultate und Ansichten, auf die ich dadurch gekommen bin. Ich werde mit der Wirkung der Voltaischen Elektricität auf Alkohol und Aether beginnen, und da ich im Stande zu sein hoffe, einige Folgerungen, in Bezug auf die verschiedenen Theorien, die man in neuerer Zeit über die Zusammensetzung dieser Flüssigkeiten

aufgestellt hat, abzuleiten, so muss ich bei Beschreibung der darüber angestellten Versuche in das kleinste Detail eingehen. Denn nur durch eine sehr sorgfältige Betrachtung der aus den Versuchen hervorgehenden Resultate kann man zu einem Urtheile über die Gültigkeit der Schlüsse gelangen.

### *I. Wirkung der Voltaischen Elektrizität auf Alkohol.*

Ich fand, dass, wenn die Voltaische Säule auf Alkohol von 0,83 spec. Gew., worin  $\frac{1}{500}$  reines ätzendes Kali aufgelöst war, wirkte, wobei die Pole aus Platinblech bestanden und einander in einem offenen Gefässe nahe gebracht worden waren, sich am negativen Pole Gas entwickelte, während am positiven ganz und gar keines sich zeigte. Ein mässiger Voltaischer Strom, wie der einer kleinen Batterie von fünfzig Paaren zweizölliger Platten, war völlig hinreichend diese Wirkung hervorzubringen. Dieser Versuch erinnerte mich sogleich an eine von Dr. Ritchie\*) vor ein oder zwei Jahren aufgestellte Behauptung, dass, wenn auf Alkohol, worin keine Substanz aufgelöst ist, vermittelt einer starken galvanischen Batterie gewirkt würde, sich am negativen Pole Gas entwickle, während sich keins am positiven zeige und dass das auf diese Weise entwickelte Gas ölbildendes sei; woraus Dr. Ritchie schloss, dass der Alkohol in ölbildendes Gas und Wasser zersetzt worden sei. Da nun zwischen den beiden Beobachtungen augenscheinlich eine grosse Analogie Statt fand, so kam ich dadurch von selbst auf die Vermuthung, dass das bei meinem Versuche am negativen Pole entwickelte Gas ölbildendes sei. Aber eine Untersuchung desselben überzeugte mich bald, dass diess nicht der Fall war. Das Gas wurde ganz einfach dadurch gesammelt, dass das negative Blech unter eine mit Alkohol, worin ungefähr  $\frac{1}{400}$  Kali aufgelöst war, gefüllte Röhre gebracht wurde, die in eine dieselbe Flüssigkeit enthaltende Abdampfschale gestellt war. Der dabei angewendete elektrische Strom wurde zuweilen durch fünfzig Paar zweizölliger und in anderen Fällen durch siebenzig Paar vierzölliger Platten entwickelt. Es entwickelte sich kein Gas am positiven Pole. Ein wenig am negativen Pole entwickeltes Gas wurde mit dreimal soviel Chlor gemischt und die Mischung in einem dunklen Zimmer über Wasser gelassen. Binnen einigen Stunden war das ganze dazu verwendete Chlor

absorbirt, ohne dass sich die geringste Spur von Bildung einer öligen Substanz zeigte; und in vierundzwanzig Stunden kam keine weitere Absorption vor. Das zurückbleibende Gas war entzündlich. Kurz das Chlor hatte das ursprüngliche Gas nicht verändert, und es war daher kein ölbidendes. Ich untersuchte darauf dasselbe auf die gewöhnliche Weise, vermittelst des Voltaschen Eudiometers, und überzeugte mich nach wiederholten Versuchen, dass es aus veränderlichen Mengen von Wasserstoff und atmosphärischer Luft, oder vielmehr aus den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft in auch etwas veränderlichen relativen Quantitäten bestehe. Aus diesem Resultate zog ich den Schluss, dass das am negativen Pole unter dem angemessenen galvanischen Einflusse gebildete Gas reines Wasserstoffgas sei, und dass der Sauerstoff und Stickstoff bloß von Alkohol in Auflösung gehalten wurde und mit dem Wasserstoffgas auf die Weise frei geworden war, wie es bekanntlich der Fall ist, wenn ein Gas durch eine Flüssigkeit geht, in der eine andre elastische Flüssigkeit aufgelöst ist.

Als daher der Versuch ohne Zutritt atmosphärischer Luft in einer verschlossenen Röhre, wie Fig. 1., angestellt wurde, so war das Verhältniss der mit dem Wasserstoffgas gemischten atmosphärischen Luft sehr vermindert; und wenn ich die Voltasche Elektrizität bloß auf anderthalb Drachmen der in einer kleinen Röhre, Fig. 2., eingeschlossenen Flüssigkeit wirken liess, und die Flüssigkeit, ehe die galvanische Wirkung begann, um die gemeine Luft davon abzusondern, in den luftleeren Raum einer Luftpumpe setzte: so erhielt ich ein Gas, das nach seiner Vermischung mit halb so viel Sauerstoff und nach seiner Entzündung durch den elektrischen Funken, nach der Explosion keinen merklichen Rückstand übrig liess, und daher reines Wasserstoffgas war. Legte ich die Bleche auf die Art, wie es bei diesem letzten Versuche geschehen war, mit ihren Seiten neben einander, so vermehrte sich die Menge des frei gewordenen Gases beträchtlich.

Als ich Alkohol von 0,7928 specifischem Gewichte bei 66° F. gebrauchte, erhielt ich gerade dasselbe Resultat, das sich mit Alkohol von 0,830 specifischem Gewichte ergeben hatte. Anderthalb Drachmen Alkohol von 0,7928 spec. Gewicht worin von

## 170 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

$\frac{1}{200}$  bis  $\frac{1}{250}$  Kali aufgelöst waren, gaben, wenn auf sie in der Röhre Fig. 2. von siebenzig Paar vierzölliger Platten, mit Polen von Platinblech, welche mit ihren Seiten nicht weit von einander gelegt waren, gewirkt wurde, in weniger als einer Viertelstunde am negativen Pole einen Cubiczoll Gas und  $2\frac{1}{2}$  Cubiczoll in  $2\frac{1}{4}$  Stunde. Die Wirkung war so stark, dass obgleich der untere Theil der Röhre in kaltes Wasser gehalten wurde, doch die Flüssigkeit in kurzer Zeit kochte. Auch nahm die Flüssigkeit bald nach dem Anfange der Wirkung eine röthliche Farbe an, und es sammelte sich allmählig auf dem Boden der Röhre eine weissliche Substanz, von der es sich ergab, dass es kohlen-saures Kali war. Das Gas war reines Wasserstoffgas. Die Röhung der Auflösung rührte von der Bildung einer harzigen Substanz her, die man erhält, wenn die Flüssigkeit nachher mit ein wenig Wasser gemischt und durch Verdunstung concentrirt wird.

Gleich anfangs ergab sich bei diesen Untersuchungen aus mehreren Umständen, dass die wahre Natur dieser Wirkung in der Zersetzung des in dem Alkohol enthaltenen Wassers bestehe, welches offenbar einen Bildungstheil desselben ausmache, wenn auf absoluten Alkohol gewirkt werde; da sich das Wasserstoffgas am negativen Pole entwickelte, und sich kein Sauerstoffgas zeigte, weil es auf secundäre Wirkungen verwendet wurde. Ich fand, dass man auf verschiedenerelei Weise auch am positiven Pole Gas sich entwickeln lassen könnte. Lässt man auf sehr verdünnten Alkohol, wie z. B. mit eben so viel oder etwas mehr Wasser verdünnten, wirken, so bemerkt man am positiven Pole eine sehr schwache Gasentwicklung, die aber in Vergleich mit der am negativen Pole ganz unbedeutend ist. Ist der Alkohol stärker, etwa 0,835 oder 0,840 und das Verhältniss des Kali etwas grösser, wie z. B. wenn ungefähr  $\frac{1}{100}$  Kali aufgelöst wird, alsdann erfolgt am positiven Pole ein geringes Aufbrausen; und im Allgemeinen zeigt sich eine grössere Neigung zur Gasentwicklung, wenn Platindräthe als wenn Platinbleche als Pole gebraucht werden. Auch äussert die Beschaffenheit des die Auflösung enthaltenden Gefässes einen sonderbaren Einfluss auf das Resultat. Lässt man nämlich auf Alkohol von 0,830 specifischem Gewicht, worin  $\frac{1}{500}$  Kali aufgelöst ist, und das sich in einem Gefässe von Glas oder Por-

cellan befindet, durch Pole aus Platinblechen wirken, so zeigt sich, wie gewöhnlich, das Aufbrausen am negativen Pole und keins am positiven. Geschieht aber der Versuch in einem Platingefässe, so steigt auch am positiven Pole ein schwacher Strom von Blasen auf, der aber, in Vergleich mit dem am negativen Pole aufsteigenden, ganz unbedeutend ist. Dieselbe Wirkung erfolgte bei den andern metallenen Gefässen, in denen ich den Versuch machte, nämlich bei silbernen, bleiernen, eisernen und kupfernen. Eine ähnliche Erscheinung wurde unter gewissen andern, eben so sonderbaren Umständen, bemerkt. Wenn die Wirkung, bei Polen aus Platinblech, einige Minuten in einem Glas- oder Porcellengefässe gedauert hatte, die Wirkung der Säule dann durch Entfernung eines der Dräthe unterbrochen wurde, und die Pole nach Aufhörung der Gasentwicklung umgekehrt wurden, so dass der negative Pol positiv und der positive negativ geworden war; so stiegen alsdann eine oder zwei Minuten lang am positiven Pole Blasen auf, und am negativen Pole erfolgte das gewöhnliche Aufbrausen. Diess konnte man nach einer hinklinglichen Zwischenzeit, so oft als man wolte, wiederholen. Die einzige Erklärung, die ich von diesen sonderbaren Erscheinungen geben kann, ist, dass, wenn das negative Blech plötzlich positiv geworden ist, es immer noch einige Zeit Etwas von seiner vorigen negativen Beschaffenheit behält, und daher auf die negativ-elektrische Substanz eine Art von abstossender Wirkung gerade zu der Zeit äussert, wenn der elektrische Strom seinen Weg auf die positive Seite der Säule nimmt. Die Wirkung metallischer Gefässe ist schwerer zu erklären, da sowohl positiv- als negativ-elektrische Metalle die oben erwähnte Eigenheit besitzen; aber wahrscheinlich hängt sie von irgend einem besondern, auf die Bestandtheile des Alkohols ausgeübten elektrischen Einflusse ab, durch welchen dieselben zu einer Verbindung mit dem entstehenden Sauerstoffgas weniger geneigt werden.

Diese verschiedenen Modificationen der Phänomene haben indessen auf die constante Natur der Wirkung keinen Einfluss. Die Entwicklung des Wasserstoffgases am negativen Pole ist unveränderlich, und die Bestimmung des Sauerstoffgases für den positiven Pol ist es ebenfalls; die einzige Veränderung besteht darin, dass es entweder sichtbar ist oder nicht.

## 178 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

Ehe ich indessen diese Ansicht weiter zu entwickeln versuche, will ich die elektrische Wirkung auf Alkohol, worin kleine Quantitäten von andern Körpern als Kali aufgelöst sind, und auf reinen Alkohol angeben.

Ich bemerkte, dass ähnliche Quantitäten mehrerer anderer in Alkohol auflösbarer Substanzen analoge Wirkungen wie die des Kalis hervorbrachten. So, wenn kleine Quantitäten von Chlorcalcium, von salpetersaurem Kalk, von Jodkalium, von Borsäure, Arsensäure und einigen andern Körpern in Alkohol aufgelöst wurden, entwickelte sich, wie bei Kali, Wasserstoffgas am negativen Pole, während keins am positiven Pole sich zeigte. In diesen Fällen aber war die Wirkung nicht so stark als bei Kali. So wurde von  $1\frac{1}{3}$  Drachmen Alkohol, der ungefähr  $\frac{1}{300}$  frisch geglühtes Chlorcalcium enthielt und worauf in der Röhre Fig. 2. von siebenzig Paar vierzölliger Platten gewirkt wurde, ungefähr ein Drittel Cubiczoll Gas in einer halben Stunde erhalten. Das negative Blech überzog sich alsdann mit Kalk und die Wirkung wurde beinahe ganz unterbrochen. Es erneuerte sich eben dasselbe nach Entfernung der Bedeckung von dem Bleche wieder, und noch ein Sechstel Cubiczoll Gas wurde in zwei bis drei Stunden erhalten. Ich werde nachher noch umständlicher die Natur der auf die aufgelösten Substanzen hervorgebrachten Veränderungen betrachten, wenn es sich zeigt, dass dieselben zersetzt werden.

Alkohol, worin ein wenig Jod aufgelöst war, zeigte an keinem von beiden Polen ein Aufbrausen, wenn mit funfzig Paar zweizölliger Platten darauf gewirkt wurde, was bei den andern Substanzen völlig hinreichend war, um die Wirkung zu äussern.

Zunächst bemühte ich mich, eine Wirkung auf Alkohol, worin kein fremder Körper aufgelöst war, zu erhalten. Der stärkste galvanische Apparat, der mir zu Gebote stand, bestand aus 216 Paaren vierzölliger Platten, \*) und diese Kraft fand ich für meinen Zweck zureichend. Den Alkohol, auf

\*) Alle bei den in dieser Abhandlung umständlich beschriebenen Versuchen gebrauchten galvanischen Batterien waren auf die gewöhnliche Weise in Trögen von Mahagoniholz befestigt. Die dazu gebrauchte Füllung bestand aus zwei Theilen Schwefelsäure, einem Theile Salpetersäure und ungefähr 100 Theilen Wasser.

welchen gewirkt wurde, that ich in die Röhre Fig. 2., die  $1\frac{1}{3}$  Drachme fasst. Die Platinblechpole waren ungefähr einen Zoll lang, dabei  $\frac{1}{5}$  Zoll breit, und mit Gold an Platindräthe von etwa  $\frac{1}{40}$  Zoll Durchmesser, welche durch den Kork gingen, gelöthet. Die gekrümmte Röhre diente zur Sammlung des Gases. Der Alkohol, auf den gewirkt wurde, hatte bei  $66^{\circ}$  F. 0,7928 specif. Gewicht. \*) Um eine gehörige Wirkung hervorzubringen, war es meistens nöthig, die Bleche bis auf  $\frac{1}{30}$  oder  $\frac{1}{30}$  Zoll einander zu nähern, obgleich zuweilen die Wirkung schon bei einer Entfernung von  $\frac{1}{10}$  Zoll Statt fand. Gas fing zuweilen beinahe sogleich sich zu entwickeln an, und in andern Fällen nach ein oder zwei Minuten. Die Differenz, die sich sowohl in diesem Punkte, als auch in Hinsicht der erforderlichen Nähe der Bleche ergibt, hängt von der Wirkung der Batterie und der Vollkommenheit der verschiedenen metallischen Verbindungen ab.

Erhielt man mit den Blechen in einer Entfernung von  $\frac{1}{10}$  Zoll eine Wirkung, so konnte man leicht bemerken, dass sich das Gas am negativen Pole entwickelte, und keins am positiven frei wurde. Die Wirkung war so stark, dass die Flüssigkeit bald zu kochen anfang, und diese Zunahme der Temperatur trägt wesentlich zu der darauf folgenden Zersetzung bei. Das Gas wurde zuweilen über Wasser, zuweilen über Quecksilber gesammelt, während der verflüchtigte Alkohol zugleich

\*) Ich erhielt den Alkohol von diesem specifischen Gewichte nach Herrn Graham's Verfahren, indem Alkohol von 0,830 mit Kalk in luftleeren Raum gebracht wird. Ich konnte keinen von geringerem specifischen Gewichte erhalten. Das specifische Gewicht 0,7928 bei  $66^{\circ}$  F. scheint nach Meissner's Tabelle dem von 0,795 bei  $60^{\circ}$  F. und dem von 0,792 bei  $68^{\circ}$  F. oder  $20^{\circ}$  C. zu entsprechen. In England nimmt man gewöhnlich an, dass absoluter Alkohol ein specifisches Gewicht von 0,796 bei  $60^{\circ}$  F. hat; auf dem Continente aber wird das specifische Gewicht desselben zu 0,791 bei  $20^{\circ}$  C. angenommen. Meissner giebt diese letztere Zahl als das specifische Gewicht des absoluten Alkohols an und äussert zugleich dabei, dass der Alkohol von Korn, der in diesem Lande gebraucht wird, nicht unter 0,792 oder 0,798 gebracht werden kann. — Gmelin's Handbuch II. 276. Aller Wahrscheinlichkeit nach rührt die Differenz von einer geringen Quantität flüchtigen Oeles her, das in Korn- und Kartoffelspiritus enthalten ist.



## 174 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

mit überging und sich verdichtete. Nur eine geringe Quantität permanenten Gases wurde frei, denn in etwa einer Stunde wurden von 0,2 bis 0,3 Cubiczoll gesammelt. In Betreff der Quantität gab es dabei eine Grenze, die sowohl durch das Kochen des Alkohols, der die Bleche zum Theil unbedeckt liess, als durch die verminderte Wirkung der Batterie bestimmt wurde.

Das am negativen Pole auf diese Weise gesammelte Gas wurde sowohl vermittelst Chlors als auch des Voltaischen Eudiometers untersucht, und nach wiederholten Versuchen als Wasserstoffgas befunden. Gewöhnlich war mit demselben etwa  $\frac{1}{9}$  gemeiner Luft oder ihrer Bestandtheile gemischt, die wie im erstern Falle von der Flüssigkeit und zum Theil auch vielleicht von dem Wasser herrührten, über welchem dasselbe gesammelt wurde.

Der Alkohol, auf den gewirkt wurde, bekam einen besondern ätherischen Geruch. Ich konnte aber nicht finden, dass noch irgend eine Veränderung in demselben hervorgebracht wurde, als die Beimischung einer kleinen Menge von einer gelben harzigen Substanz, die man durch Vermischung derselben mit ein wenig Wasser und durch Verdampfen bis beinahe zur Trockenheit bemerkte.

Ogleich eine Batterie von beträchtlicher Kraft erfordert wird, wenn man das aus dem reinen Alkohol sich entwickelnde Gas sammeln will, so kann man doch die Wirkung immer noch bei geringen Kräften bemerken. So, wenn auf Alkohol von 0,7928 specifischem Gewicht von zweiundsiebenzig Paaren vierzölliger Platten in der Röhre Fig. 2. auf die Art gewirkt wurde, dass die Bleche in einer Entfernung von  $\frac{1}{20}$  bis  $\frac{1}{30}$  Zoll einander parallel waren, so stieg in ein oder zwei Minuten Gas auf; die Quantität war aber viel geringer als bei der grössern Kraft und die Flüssigkeit wurde blos mässig warm und kam niemals zum Sieden. Sogar bei funfzig Paaren zweizölliger Platten, wenn die Bleche so weit wie oben von einander entfernt waren, konnte man mit einem Linsenglase, nach der Wirkung, eine oder zwei Minuten lang zuweilen einen kleinen Strom von Blasen bemerken. Waren die Bleche  $\frac{1}{10}$  Zoll von einander entfernt, so zeigte Alkohol von 0,830 specifischem Gewicht, wenn er kalt war, bei dieser Kraft keine Wirkung, wurde er

aber bis zum Sieden erhitzt, so zeigte sich dann am negativen Pole ein geringes Aufbrausen.

Indessen ist es hierbei wesentlich, dass die Bleche einander parallel gestellt werden, wie es bei diesen Versuchen beschrieben worden ist. Wurden sie einander blos in horizontaler Richtung in einem offenen Gefässe genähert, so bemerkte ich sogar bei der Kraft von 216 Paaren keine Wirkung auf reinen Alkohol.

Es ist jetzt Zeit, auf die Natur der Veränderungen zurückzukommen, die, meiner Meinung nach, während dieser Wirkung Statt finden; und ich werde mich um so eifriger bemühen, die Ansicht völlig zu begründen, die ich von der Natur der Wirkung aufgefasst habe, weil dadurch offenbar die innere Beschaffenheit des Alkohols aufgeklärt wird. Die wesentliche Wirkung scheint, wie bereits gesagt worden ist, in der durch die directe Wirkung des Voltaischen Stromes bewirkten Zersetzung des in dem Alkohol enthaltenen Wassers, das offenbar als Bestandtheil in denselben eingeht, wenn auf absoluten Alkohol gewirkt wird, zu bestehen, indem das Wasserstoffgas am negativen Pole frei wird, und der Sauerstoff, um gewisse secundäre Wirkungen in der Flüssigkeit hervorzubringen, verwendet wird, und sich daher an seiner gehörigen Stelle nicht zeigt. Um den Weg zum Verständniss dieser Ansicht zu bahnen, muss ich an die starke Verwandtschaft erinnern, welche Alkohol oder seine Bestandtheile zu Sauerstoff haben, so wie an die verschiedenen Umstände sowohl, unter denen bekanntlich eine Oxydation des Alkohols erfolgt, als an die Verschiedenheit der Producte, je nach der Wirksamkeit der Umstände, die auf die Oxydation einwirken. Das bekannteste Beispiel ist das bei der Essigbildung, mag sie nun unter den gewöhnlichen Umständen Statt finden, oder durch Platinstaub beschleunigt werden, wie in Döbereiner's Prozesse, wobei die Wirkung eine Absorption von Sauerstoff und darauf folgende Bildung von Wasser und Essigsäure ist, durch Oxydation der Bestandtheile des Alkohols. Ein andres Beispiel bietet die Wirkung des im Entstehungsmomente begriffenen Sauerstoffs dar, der von Manganoxyd und Schwefelsäure entwickelt wird. In diesem Falle ist die Oxydation kräftiger, und es entsteht eine höher oxygenirte Säure, die Ameisensäure, gleichzeitig mit der Essigsäure. Ein drit-

tes Beispiel hatte ich Gelegenheit vor ein oder zwei Jahren\*) nachzuweisen, bei welchem die prädisponirende Verwandtschaft des Kalis zureichend war, die Absorption von Sauerstoff aus der Atmosphäre vermittelst Auflösungen von Kali in Alkohol, und eine Oxydation herbeizuführen, die stark genug war, um die Bildung von Ameisensäure sowohl, als Essigsäure und etwas harziger Substanz zu veranlassen. Durch die Wirkung glühenden Platins werden auch beim Zutritte von Luft Aether und Alkohol oxydirt, und es entsteht eine Flüssigkeit, welche Lampensäure genannt worden ist, und die nebst Essigsäure, wie ich Gelegenheit hatte zu zeigen, Ameisensäure enthält, von welcher ihre reducirenden Eigenschaften herrühren.\*\*)

Nun habe ich bei der Wirkung Voltaischer Electricität auf absoluten Alkohol, worin  $\frac{1}{250}$  Theil Kali aufgelöst war, gesagt, dass Wasserstoff am negativen Pole entwickelt wird und dass eine gelbe harzige Substanz entsteht und ein Niederschlagen von kohlenurem Kali erfolgt.\*\*\*) Diese Veränderungen scheinen von derselben Beschaffenheit zu sein, wie die, welche bei der freiwilligen Absorption von Sauerstoff vermittelst einer starken Auflösung von Kali in Alkohol entsteht, und der Unterschied besteht nur darin, dass im letztern Falle der Sauerstoff von Aussen her kommt und dass die Producte der Oxydation, ausser der harzigen Substanz, Essig- und Ameisensäure sind; während im erstern Falle der Sauerstoff von der Flüssigkeit selbst herkommt, durch die unter der elektrischen Wirkung erfolgte Zersetzung des Wassers, und die Producte der Oxydation sind die harzige Substanz, Kohlensäure und wahrscheinlich Wasser. Kurz die letztere ist eine noch stärkere Oxydation, als die erstere, denn Kohlensäure ist ein höher oxydirter Körper als Essigsäure und Ameisensäure, und wenn Alkohol oder Aether bis auf den allerhöchsten Grad oxydirt würden, so würden die Producte Kohlensäure und Wasser sein. Die oxydirende Kraft ist hier nicht allein die prädisponirende

\*) New Edinb. Jour. April 1833. vol. XXVIII. S. 231.

\*\*\*) New Edinb. Philos. Journ. April 1833. vol. XXVIII. S. 231.

\*\*\*\*) Eine so schwache Auflösung leidet, sogar beim Zutritt von Luft, in derselben Zeit keine von selbst erfolgende Veränderung.

Verwandtschaft des Kalis, sondern das Vorhandensein von sich entwickelndem Sauerstoffe, der von der Zersetzung des Wassers herrührt, und die Wirkung dieser Ursachen wird durch die starke Erhöhung der bei der Wirkung Statt findenden Temperatur sehr befördert.

Ich bin demnach nicht im Stande gewesen, mich darüber in Gewissheit zu setzen, ob Kohlensäure in den andern erwähnten Fällen ein Product elektrischer Wirkung ist, wo keine so kräftige prädisponirende Verwandtschaft im Spiele ist, als wenn Kali gegenwärtig ist. Ich untersuchte das aus reinem Alkohol unter kräftiger galvanischer Wirkung frei gewordene und über Quecksilber gesammelte Gas, ohne Kohlensäure darin zu finden. Das einzige secundäre Product, das ich in diesem Falle bemerkte, war eine geringe Quantität harziger Substanz.

Uebrigens ist es nicht immer leicht, die Bildung von Kohlensäure zu bemerken, sogar wenn Kali dabei ist, wenn die galvanische Wirkung weniger stark ist, wie diess Statt findet, wenn die Seiten der Bleche nicht neben einander gestellt werden oder wenn man eine geringere Kraft gebraucht. So z. B. wenn man auf Alkohol von 0,802 specifischem Gewicht, worin  $\frac{1}{250}$  Kali aufgelöst war, vermittelst 36 Paaren vierzölliger Platten in der Röhre Fig. 3. gewirkt wurde, so erhielt ich erst nach einer vierstündigen Wirkung Spuren von kohlen saurem Kali, und die Flüssigkeit bekam von einer sich bildenden harzigen Substanz eine blassgelbe Farbe. Bei so kräftiger Wirkung, wie die vorher erwähnte, erkennt man die wahre Natur der Wirkung am besten. Ich erwähnte vorher die zufällige Entwicklung von Gas am positiven Pole, entweder wenn auf sehr verdünnten Alkohol gewirkt wurde, oder unter besondern Umständen, wenn Alkohol von grösserer Stärke dabei gebraucht wurde. Ich nahm an, dass dieses Gas Sauerstoffgas sei, wegen des Umstandes, dass sich dasselbe am leichtesten zeigt, wenn der Alkohol am schwächsten ist, und wegen der ganzen Beschaffenheit der Erscheinungen, die zu dem Schlusse führten, dass Wasser der unmittelbare Gegenstand der Voltaschen Zersetzung sei. Meine Versuche, dieses Gas zu sammeln, misslangen alle. Obgleich ein wenig Gas, wie bereits gesagt ist, sich am positiven Pole in einem Platingefässe entwickelte, so wurde doch, als ich versuchte, dasselbe in einer Röhre hin-

aufsteigen zu lassen, der sehr feine Strom nach und nach von der Flüssigkeit absorbirt und nichts gesammelt. Ich hoffte glücklicher zu sein, wenn ich auf Alkohol von mässiger Stärke wirken liess, worin Kali in noch grösserm Verhältnisse aufgelöst war. Auf Alkohol von 0,838 specifischem Gewicht bei 60° F., worin  $\frac{1}{100}$  Kali aufgelöst war, wurde in der Röhre Fig. 4 gewirkt, vermittelt einer Säule, deren Pole aus Platindrath bestanden, und es wurde der Drath A positiv gemacht von einer Kraft, die, bei einem Versuche, von funfzig Paaren, und, bei einem andern, von 100 Paar zweizölliger Platten hervorgebracht wurde. Das vom positiven Drathe aufsteigende Gas bestand zum Theil aus einem sehr feinen Gasstrome, der von dem obern Theile des Drathes kam und zum Theil aus noch grössern Blasen, die am untersten Theile des Drathes entstanden, und indem sie beim Aufsteigen sich vereinigten, an Grösse ein wenig zunahm. Der feine Strom erreichte niemals den obersten Theil der Röhre, sondern er wurde nach und nach von der Flüssigkeit absorbirt. Die grössern Blasen wurden allmählig gesammelt; ob aber gleich mit der Wirkung über eine Stunde fortgeföhren wurde, so war doch die Menge beständigen Gases, welche erhalten wurde, blos 0,01 Cubic Zoll, und nach Untersuchung ergab es sich, dass es Stickstoffgas sei. Die Entstehung ist sehr einleuchtend. Die kleine Quantität am positiven Pole sich entwickelnden Sauerstoffs machte mit sich, wie gewöhnlich, etwas in der Flüssigkeit aufgelöst gehaltene gemeine Luft frei; und beim Aufsteigen und wahrscheinlich auch zum Theil wenn es hinaufgekommen war, wurde das Sauerstoffgas von der Flüssigkeit absorbirt und es blieb blos das Stickstoffgas zurück. Ich versuchte auch das positive Gas aus Auflösungen von Chlorcalcium und Borsäure in Alkohol von 0,838 specifischem Gewicht abzusondern, in der Meinung, dass solche Auflösungen eine nicht so kräftige, absorbirende Wirkung auf Sauerstoffgas äussern würden; aber es war in solchen Fällen die ganze Wirkung so vermindert, dass bei Chlorcalcium, das sich bei verschiedenen Versuchen auf  $\frac{1}{50}$  und  $\frac{1}{25}$  belief, blos ein sehr schwacher Strom sich vom positiven Drathe aus zeigte, und bei Borsäure, die sich auf  $\frac{1}{50}$  belief, sich durchaus kein positives Gas entwickelte.

Indessen scheint mir aus allen bei den verschiedenen umständlich beschriebenen Versuchen sich ergebenden Phänome-

nen hinreichend hervorzugehn, dass die Wirkung ihrem Wesen nach in Zersetzung von Wasser durch die unmittelbare elektrische Wirkung besteht und ich hatte mich vor dem Erscheinen von Herrn Faraday's Abhandlung, worin der Voltaische Apparat beschrieben wird, dem er den Namen Voltaischer Elektrometer gegeben hat, völlig davon überzeugt, dass diess die Natur der Wirkung war. Es fiel mir alsdann natürlich sogleich ein, dass dieser Apparat die Mittel darbot, die Ansicht, welche ich gefasst hatte, noch in ein helleres Licht zu setzen. Ehe ich ihn zu diesem Zwecke gebrauchte, fand ich für gut die Principien zu erforschen, worauf derselbe gegründet war, und den Grad von Vertrauen, den man auf seine Anzeige setzen könnte, und ich werde nachher Gelegenheit haben, diesen Gegenstand umständlicher zu erörtern. Unterdessen bemerke ich blos, dass ich mich völlig von der Richtigkeit der Ansicht des Herrn Faraday überzeugt habe, dass, wenn derselbe elektrische Strom durch zwei verschiedene wässrige Auflösungen geht und eine zersetzende Wirkung auf das Wasser dieser Auflösungen äussert, die Quantität dieser zersetzten Flüssigkeit bei jeder Auflösung genau dieselbe sein wird; und dass daher umgekehrt, wenn dieselbe Quantität Wasserstoffgas und Sauerstoffgas oder von der einen oder der andern dieser Gasarten sich aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten beim Durchgange desselben elektrischen Stromes durch dieselben entwickelt, wir starke Gründe haben zu schliessen, dass in beiden Fällen Wasser der Gegenstand der Zersetzung ist.

Indem ich diese Principien auf den gegenwärtigen Fall anwendete, gebrauchte ich Röhren, in welche vermittelst des Löthrores Platindräthe geschmolzen waren, an deren Enden einen Zoll lange und  $\frac{1}{3}$  Zoll breite Stücke von Platinblech mit Gold angelöthet waren. Zwei von diesen Röhren wurden mit dem zu untersuchenden Alkohol gefüllt und in eine kleine Abdampfschale umgestürzt, während zwei andere mit den wässrigen Flüssigkeiten gefüllt waren, mit welchen die alkoholische Flüssigkeit verglichen werden sollte, und ebenfalls in eine Schale umgestürzt wurden. Diese Röhren wurden alsdann wie bei Fig. 5. verbunden. Bei dieser Gelegenheit wurde auch die alkoholische Flüssigkeit in die Röhre A von Fig. 6. geschüttet, woran bei N ein Drath gelöthet war, während ein anderer durch einen Kork bei P

## 180 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

ging; und diese Röhre wurde mit denen verbunden, worin die wässrige Flüssigkeit enthalten war, wie bei Fig. 6.

Die Versuche wurden mit Alkohol von 0,802 spec. Gew. und auch mit solohem von 0,796 spec. Gewicht gemacht. Das Gefäss A, Fig. 5, nebst seinen Röhren wurde mit Alkohol von dem erstern specifischen Gewichte, worin  $\frac{1}{200}$  Kali aufgelöst war, gefüllt; und mit  $\frac{1}{12}$  Schwefelsäure angesäuertes Wasser wurde in B gethan. Die Röhre P des Gefässes B wurde mit dem positiven Pole einer Batterie von 36 Paar vierzölliger Platten verbunden; und die Röhre N des Gefässes A wurde mit dem negativen Pole derselben Batterie verbunden; die andern beiden Röhren waren mit einander durch einen kurzen Kupferdrath verbunden. Derselbe elektrische Strom ging so durch beide Auflösungen. Es wurde langsam in allen Röhren Gas gesammelt, mit Ausnahme der positiven Röhre des Gefässes A, das die alkoholische Flüssigkeit enthielt, und nach einer Wirkung von  $1\frac{3}{4}$  Stunden enthielt die negative Röhre von A 0,3 und die negative Röhre von B 0,35 Cubiczoll.

Der Versuch wurde so wiederholt, dass Alkohol von 0,802 specifischem Gewicht, worin  $\frac{1}{230}$  Kali aufgelöst war, in A, und Wasser, worin  $\frac{1}{230}$  Kali aufgelöst war, in B gebracht, und derselbe galvanische Strom angewendet wurde. Das Gas in den beiden negativen Röhren nahm sehr gleichförmig zu, und in einer Stunde und funfzig Minuten wurde in der negativen Röhre von A 0,32 und in der von B 0,34 gefunden. Beide Gase wurden mittelst des elektrischen Funkens analysirt, und es fand sich, dass es Wasserstoffgas war. Das aus dem Alkohol entstandene enthielt, wie ich nach dem Resultate früherer Versuche wohl erwarten konnte, von  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{6}$  gemeiner Luft oder vielmehr Stickstoffgas beigemischt, das von der alkoholischen Flüssigkeit herrührte, während ohne Zweifel ein entsprechender Theil Wasserstoffgas von der Flüssigkeit absorhirt worden war.

So sehen wir also, dass fast ganz dieselbe Quantität Wasserstoffgas durch die Wirkung desselben elektrischen Stromes sich entwickelte, mochte nun die Flüssigkeit, auf welche gewirkt wurde, Alkohol oder Wasser sein; und ich schloss daher, nach den Principien des Voltaischen Elektrometers, dass in beiden Fällen Wasser der Gegenstand der Zersetzung sei,

da ein gleicher Theil desselben in beiden Gefässen in seine Elemente zerlegt wurde.

Aehnliche Resultate wurden bei Alkohol von 0,796 specifischem Gewicht bei 60° F. erhalten, worin bei verschiedenen Versuchen kleine Quantitäten von Kali, Jodkalium und geschmolzenem Chlorcalcium aufgelöst waren. Diese verschiedenen Auflösungen wurden immer mit Wasser verglichen, worin die gleiche Menge derselben Substanz enthalten war, und die alkoholische Auflösung wurde zuweilen in die Röhren eines der Gefässe von Fig. 5., zuweilen in die gekrümmte Röhre A von Fig. 6. hineingebracht, wobei gewöhnlich eine Kraft von 36 Paar vierzölliger Platten gebraucht wurde. Bei der ersten Einwirkung des elektrischen Stromes nahm das negative Gas aus der wässrigen Auflösung zuweilen etwas schneller zu, als das aus Alkohol, aber es dauerte nicht lange, so wurden die Quantitäten einander wieder gleich. Liess man denselben Strom durch Alkohol von 0,796 specifischem Gewicht gehen, worin  $\frac{1}{100}$  Jodkalium aufgelöst war, und durch Wasser, worin dieselbe Quantität von dieser Substanz aufgelöst war, so enthielt die negative Röhre der erstern Flüssigkeit in  $\frac{3}{4}$  Stunden 0,11 Gas und die negative Röhre der letztern 0,13. Bei einem ähnlichen Versuche, wobei  $\frac{1}{50}$  Chlorcalcium der aufgelöste Körper war, enthielt jede negative Röhre 0,037 Gas in derselben Zeit. Die Resultate mit  $\frac{1}{230}$  Kali entsprechen genau denen, die bereits in Bezug auf Alkohol von 0,802 specifischem Gewicht angegeben worden sind, da das negative Gas der Auflösung in Alkohol, welches in der Röhre A von Fig. 6. gesammelt wurde, in einer Stunde und 50 Minuten 0,33 und das von der wässrigen Auflösung in derselben Zeit 0,37 betrug; bei einem andern Versuche waren die Verhältnisse fast ganz dieselben. Die negativen Gase wurden bei der Untersuchung immer als Wasserstoffgas befunden, während das vom Alkohol wie gewöhnlich mit etwas gemeiner Luft oder Stickstoffgase in verschiedenem Verhältnisse gemischt war. In einem einzigen Falle belief sich diese Mischung auf etwa ein Viertel; so dass ohne Zweifel eine äquivalente Absorption von Wasserstoffgas Statt gefunden hatte.

Diese Experimente lassen meiner Meinung nach keinen Zweifel übrig, dass Wasser der wirkliche Gegenstand der di-



## 182 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

recten Wirkung des durch Alkohol durchgelassenen Voltaschen Stromes sei. Wenn der Alkohol concentrirt und keine fremdartige Substanz darin aufgelöst ist, so ist die Quantität zersetzten Wassers sogar bei einem starken Strome wegen des geringen Leitungsvermögens der Flüssigkeit klein. Die Wirkung auf die Nadel des galvanischen Multiplikators, wenn ein Strom von mässiger Kraft, wie z. B. von fünfzig Paar zweizölliger Platten durch absoluten Alkohol geleitet wurde, war sehr unbedeutend, aber immer noch bemerkbar. Das dabei angewendete Galvanometer, hatte die ursprüngliche einfache Einrichtung, und bestand aus einer einfachen, sieben Zoll langen Magnetnadel, die an seidenen Fäden im Mittelpuncte eines Gewindes von etwa dreissig Umgängen isolirten Kupferdrathes aufgehängt war; \*) und seine Anzeigen waren völlig zu meinem Zwecke zureichend, da es mir vorzüglich darauf ankam, solche elektrische Strömungen zu entdecken, welche noch chemische Wirkung hervorbringen könnten. Wenn der Strom stark war, wie von 216 Paaren vierzölliger Platten, so war die Wirkung weit auffallender, obgleich immer noch in beschränkter Masse. Wurden jedoch kleine Quantitäten gewisser auflöslicher fremdartiger Körper, besonders Kali, hinzugesetzt, so verkehrte sich das Leitungsvermögen sehr, wie sich aus der zunehmenden Wirkung des Galvanometers und aus der grossen Zunahme der zersetzenden Wirkung ergab. Ich habe bereits gezeigt, dass  $1\frac{1}{3}$  Drachme absoluten Alkohols kaum 0,2 oder 0,3 Cubiczoll Wasserstoffgas bei der einstündigen Wirkung einer Kraft von 216 Paaren gab; während derselbe Alkohol, wenn blos  $\frac{1}{250}$  Kali darin aufgelöst war und bei einer Kraft von zwei und siebenzig Paaren in dem vierten Theil dieser Zeit einen Cubiczoll Gas gab.

Es ist merkwürdig, welche kleine Menge Kali im Stande ist, Symptome von Zersetzung bei Alkohol zu zeigen, unter Umständen, bei denen sonst dieselbe nicht bemerkt werden kann. So, wenn auf absoluten Alkohol in einem Uhrglase mittelst

\*) Ich verglich die Anzeigen dieses Galvanometers mit denen zweier astatischen Nähadeln, die zwei Zoll lang waren, und von denen die eine in den Mittelpunct eines Gewindes von zwanzig Umgängen aufgestellt war, und fand, dass die Anzeigen der langen Nadel weit empfindlicher waren.

einer Kraft von fünfzig Paar zweizölliger Platten durch blosses horizontales Annähern der Platinblechpole gegen einander gewirkt wurde, so wurde nicht die geringste Wirkung bemerkt, wenn im Alkohol nichts aufgelöst war; aber, wenn sogar nur  $\frac{1}{8000}$  Theil Kali darin enthalten ist, so zeigt sich ein geringer Strom von Blasen am negativen Pole.

Ich habe vorher erwähnt, dass, wenn auf eine Auflösung von Jod in Alkohol durch eine mässige Kraft gewirkt wird, man keine Symptome von Zersetzung bemerkt. Die Wirkung auf das Galvanometer wird indessen durch Anwesenheit des Jods vermehrt.

## II. *Wirkung der Voltaschen Electricität auf Aether.*

Ich habe den mit Aether angestellten Experimenten diese Ueberschrift gegeben, obgleich die Resultate, welche dieselben fast alle gaben, negativ waren. Der Aether, auf den gewirkt wurde, war rectificirt, zuerst durch Schütteln mit Wasser und dann durch sorgfältige Destillation über Chlorcalcium und besass alle Eigenschaften reinen Aethers. Da die auflösende Kraft des Aethers bei weitem beschränkter ist als die des Alkohols, so bietet der erstere viel weniger Gelegenheit dar, den Einfluss der Auflösung fremdartiger Körper auf die Wirkung der Voltaschen Electricität zu erforschen. Man nimmt gewöhnlich an, dass Aether fähig ist, eine kleine Quantität Kali aufzulösen; ich fand aber, dass die aufgenommene Menge sehr unbedeutend sei. Es wurde auf den, diese kaum merkliche Quantität enthaltenden Aether von fünfzig Paar zweizölliger Platten gewirkt, aber man bemerkte keine Symptome von Veränderung. Eben so negative Resultate wurden mit einer mässig starken Auflösung des ätzenden Sublimates in Aether erhalten, so wie auch mit Aether, worin soviel trocknes Chlorplatin und so viel trockne Chromsäure, als derselbe auflösen konnte, enthalten war. Auch wurde keine Wirkung auf das Galvanometer bei diesen Flüssigkeiten bemerkt, wenn auf sie durch die Kraft von fünfzig Paar zweizölliger Platten gewirkt wurde. Eine Drachme Aether, worin einige Tropfen Brom aufgelöst waren, verursachte bei dieser Kraft eine geringe Abweichung der Nadel; es wurde aber keine Gasentwicklung an

einem von beiden Polen, noch ein andres Symptom von Zersetzung bemerkt.

Die Wirkung der Kraft von 216 Paar vierzölliger Platten auf reinen Aether, wurde nun zunächst in der Röhre Fig. 2. versucht, sowohl in kaltem, als in fast zu seinem Siedpuncte erhitzten Zustande; man bemerkte aber keine Gasentwicklung noch das geringste andre Symptom von Zersetzung, obgleich mit der Wirkung sechs oder sieben Minuten fortgefahren wurde; auch wurde das Galvanometer nicht afficirt. \*)

Es zeigten sich daher bei keinem dieser Versuche, auch nur im geringsten diejenigen Anzeichen, welche früher zu dem Schlusse führten, dass im Alkohol Wasser vorhanden sei, und es erhellt, dass, wenn die Resultate in dem einen Falle hinreichend waren, um die Richtigkeit dieses Schlusses zu verbürgen, die mit Aether vorgenommenen Experimente gleichfalls die entgegengesetzte Folgerung rechtfertigen, dass Wasser nicht als Bestandtheil in die letztere Flüssigkeit eingeht. Wäre Wasser als solches im Aether vorhanden, so würde dasselbe ohne Zweifel, so wie bei dem Alkohol, dem zersetzenden Einflusse der Säule nicht widerstanden haben, so dass wir die Entwicklung zum wenigsten von einem seiner Bestandtheile bemerkt haben würden. Aber bei keinem der analogen Umstände wurde ein solches Anzeichen bemerkt.

### III. *Einige allgemeine Betrachtungen über die Grundmischung des Alkohols und Aethers.*

Es ist bekannt, dass die Elemente des Alkohols in solchen Verhältnissen stehen, dass, wenn dieselben mit dem specifischen Gewichte seines Dampfes verglichen werden, derselbe als bestehend aus einem Raumtheile ölbildendem Gase und einem Raumtheile Wasserdampf, auf einen Raumtheil condensirt, dargestellt werden kann, und dass Aether auf gleiche Weise durch zwei Raumtheile ölbildenden Gases und einen Raumtheil Wasserdampf, zu einem Raumtheile condensirt, bezeichnet werden kann. Aber es ist etwas Andres zu sagen, diese Flüssigkeiten können so

\*) Dieser Versuch wurde mit der vorher erwähnten langen Nadel gemacht. Welche Wirkung bei einem empfindlichern Instrumente Statt gefunden haben würde, das vermag ich nicht zu sagen.

repräsentirt werden, als zu glauben, dass dieses ölbildende Gas und Wasser wirklich als solche in die Zusammensetzung eingehen. Wir wissen jetzt noch so wenig von der Art, in welcher die entfernten Bestandtheile derjenigen Substanzen, die in der organischen Natur vorkommen oder von derselben herführen, vereinigt sind, dass nur mit grosser Vorsicht diese besonderen Ansichten über die Art ihrer Verbindung aufgenommen werden sollten. Seit Kurzem hat sich besonders auf dem Continente eine grosse Neigung, solche besondere Ansichten anzunehmen, gezeigt, und die Constitution dieser, mit den organischen Körpern inniger verbundenen Substanzen, durch sogenannte rationale Formeln auszudrücken. Diese Methode empfiehlt sich vornehmlich dadurch, dass in unsre Vorstellungen von der relativen Beschaffenheit solcher Substanzen eine grössere Klarheit gebracht wird; man hat aber sehr zu befürchten, dass, wenn diese rationalen Formeln sich nicht auf genaue Experimente gründen, sie nicht genau das bezeichnen, was wirklich existirt. Die berühmtesten Männer wendeten solche Ansichten auf Alkohol und Aether an; aber merkwürdig ist es, dass, obgleich ihre Ansichten auf dasselbe Princip sich gründen, sie doch in den Einzelheiten beträchtlich von einander abweichen. Gay-Lussac scheint die oben erwähnte Ansicht angenommen zu haben, dass Alkohol aus Wasser und ölbildendem Gase, und Aether aus Wasser und aus ölbildendem Gase in grösserer Menge besteht \*). Berzelius modificirte diese Meinung \*\*) durch die Annahme, dass ein besonderer Kohlenwasserstoff  $C^4 H^8$ , welchen er Aetherin (Ae) nannte, und welcher aus gleichen Bestandtheilen wie das ölbildende Gas, aber aus einer grössern absoluten Atomenzahl bestehn soll, in die Zusammensetzung von Alkohol und Aether eingehe, welche beide als Hydrate dieser Substanz betrachtet werden, so dass Alkohol durch  $Ae + 2H$  und Aether durch  $Ae + H$  bezeichnet wird. Er fand nachher Ursache seine Ansicht zu ändern und anzunehmen, dass Alkohol und Aether Oxyde verschiedener Radicale wären, der erstere  $C^2 H^6 + O$ , und der letztere  $C^4 H^{10} + O$ . \*\*\*)

\*) Annales de Chim. tom. XCV.

\*\*) Annales de Chim. et de Phys. tom. II. p. 313.

\*\*\*) Poggendorff's Annalen XXVIII. 697.

Journ. f. prakt. Chemie. V. 3.

Liebig hat diese letztere Meinung in Ansehung des Aethers angenommen, hat sie aber mit Rücksicht auf Alkohol verworfen.\*) Er betrachtet Aether als das Oxyd von einem Kohlenwasserstoff (E), verschieden von ölbildendem Gase und repräsentirt durch  $C^4 H^{10}$ , den Alkohol aber als das Hydrat dieses Oxydes, d. h. als Hydrat von Aether. Aether ist daher E, und Alkohol  $E + H$ ; und er hat eine Uebersicht von der Zusammensetzung aller zusammengesetzten Aetherarten und verwandten Substanzen gegeben, welche wegen ihrer Consequenz und ihrer grossen Analogie mit den Gesetzen der unorganischen Verbindungen, merkwürdig ist. Indessen sind diese verschiedenen Ansichten nur als mehr oder weniger wahrscheinliche Folgerungen aus den Resultaten von Experimenten zu betrachten, als dass man sie als solche Resultate der Experimente selbst ansehen könnte. Die Thatsache sogar, welche sie fast alle annehmen, dass Alkohol ein Hydrat sei, ist, wie die übrigen, blos eine Folgerung. Denn wenn bei dem Prozesse der Aetherbildung das letzte Resultat ist, dass Schwefelsäure dem Alkohol Wasser entzieht, so können wir nicht sagen, ob dieses Wasser als solches im Aether existirte, oder ob es durch eine neue Anordnung seiner Elemente durch die dabei ins Spiel gebrachten Verwandtschaften entstand.

Wir werden daher zu der Frage veranlasst, in wie weit die im ersten Theile dieser Abhandlung umständlich dargestellten Untersuchungen im Stande sind, die Wahrscheinlichkeit dieser Folgerung zu erhöhen, oder einen directen Experimentalbeweis von der Existenz des Wassers in Alkohol darzubieten. Ich gestehe, dass ich nicht einsehe, wie es möglich sei nicht zuzugeben, dass Wasser der unmittelbare Gegenstand Voltaischer Zersetzung bei den beschriebenen Experimenten sei. Das Wasserstoffgas entwickelte sich am negativen Pole in demselben Verhältnisse wie aus Wasser; das Verschwinden des Sauerstoffes wurde erklärt, und vermittelt besonderer Einrichtungen konnten diese Elemente sogar sichtbar gemacht werden. Der einzige Punct daher, der noch zu erörtern übrig bleibt, ist der, ob dieses Wasser ein Bestandtheil des dazu verwendeten Alkohols, oder ob seine Anwesenheit zufällig ist. Diesen Punct

\*) Annales de Chim. et de Phys. tom. II. p. 152.

habe ich so genau als ich konnte, untersucht. Der Alkohol, auf den gewirkt wurde, hatte, wie ich Gründe habe zu glauben, ein so geringes specifisches Gewicht, als Alkohol von Korn haben kann, ohne zersetzt zu werden, und doch gab er immer noch am negativen Pole bei einer starken Wirkung Voltaischer Elektricität Wasserstoffgas, und er gab dasselbe noch reichlicher, wenn sein Leitungsvermögen durch eine unbedeutende Menge Kali verstärkt wurde. Man scheint daher mit Recht daraus schliessen zu können, dass das zersetzte Wasser als solches in den Alkohol, auf den gewirkt wurde, einging. Jedoch habe ich nicht im geringsten den Wunsch, diese letztere Ansicht weiter auszudehnen, als man glauben kann, dass die Umstände dieselbe verbürgen, und wenn es später möglich sein sollte, Alkohol zu bereiten, welcher nicht dieselben Erscheinungen bei starken Batterien zeigte, welche diese Wirkungen auf solchen Alkohol, wie ich gebrauchte, hervorbringen können, so werde ich gern zugeben, dass die Untersuchung in Betreff der Natur des Alkohols sich noch auf ihrem vorigen Standpunkte befindet.

Nehmen wir jedoch inzwischen an, dass wir einen directen, auf Experimente sich stützenden Beweis von dem Vorhandensein des Wassers als eines Bestandtheiles im Alkohol, haben, so ist die nächste Frage die, womit dasselbe verbunden sei. Ist Alkohol ein Hydrat von ölbildendem Gase, wie Gay-Lussac, oder von Aether, wie Liebig behauptet? Hier müssen wir uns daher noch einmal auf Folgerungen einlassen, mit dem Unterschiede jedoch, dass unsere Speculationen nicht mehr willkürlich sind. Denn wenn sich ergibt, dass Alkohol ein Hydrat ist, so muss es nothwendig das Hydrat von dem einen oder dem andern Körper sein. Im Ganzen bin ich geneigt Liebig's Ansicht aus folgenden Gründen den Vorzug zu geben.

Die Experimente mit Aether führen zu dem Schlusse, dass dieser letztere Körper kein Wasser enthält. Der reinste Aether widerstand nicht allein der stärksten Voltaischen Kraft, die man auf denselben wirken liess, sondern ich konnte auch keine Substanz finden, die demselben ein solches Leitungsvermögen gegeben hätte, dass es möglich gewesen wäre, eine Wirkung zu verursachen, wodurch die Annahme begründet wür-

de, dass derselbe Wasser enthielte. Nun ist die Ansicht, dass Alkohol ein Hydrat von ölbildendem Gase sei, immer in Verbindung mit der Vorstellung angenommen worden, dass Aether auch ein Hydrat desselben Körpers sei, worin Wasser in geringerer Menge sich befinde, und ich glaube, dass die Vertheidiger dieser beiden Ansichten ohne Zweifel nicht sehr geneigt sein werden eine von ihnen anzunehmen, wenn die andere verworfen wird. Das specifische Gewicht des Aetherdampfes, das arithmetische Mittel zwischen den specifischen Gewichten des Alkohol- und Wasserdampfes begünstigt offenbar, wie Liebig bemerkt hat, die Vorstellung von einer nicht so innigen Vereinigung, wie die eines Hydrates ist.

Die Theorie von der Aetherbildung wird auch sehr vereinfacht, wenn man Alkohol für ein Hydrat des Aethers hält. Denn wir haben nur nöthig, ein Atom Wasser zu entziehen und der Aether bleibt ohne alle Veränderung der Elemente fertig gebildet zurück, und die vorausgehende Bildung von Schwefelweinsäure, von der man jetzt annimmt, dass sie aus Schwefelsäure und Alkohol besteht, steht mit der Einfachheit dieser Ansicht kaum in Widerstreit. Es würden ohne Zweifel starke Gründe aus der Analogie für dieselbe Meinung sich anführen lassen, die von der Mischung der zusammengesetzten Aetherarten hergenommen werden könnten, wenn wir mit Liebig guten Grund hätten anzunehmen, dass Aether das Oxyd eines unbekanntes Radicals sei. Aber die galvanischen Experimente mit Aether scheinen mir vielmehr gegen diese Ansicht zu sein, denn es ist aus elektrisch-chemischen Gründen einleuchtend, dass ein solches Oxyd bei der Wirkung der Voltaschen Elektricität durch Absonderung seiner elektrisch-positiven und elektrisch-negativen Elemente zerfallen müsste. Von einer solchen Absonderung erhielt ich jedoch nicht das geringste Anzeichen.

Es wird daher vielleicht richtiger sein, ganz einfach Aether als eine ternäre Verbindung seiner Elemente zu betrachten und seine Beschaffenheit durch eine empirische Formel  $C^4 H^{10} O$  auszudrücken. Andreerseits kann Alkohol als ein Hydrat von Aether betrachtet werden und seine Formel wird dann sein  $C_4 H_{10} O + H$ .

IV. *Wirkung Voltaischer Electricität auf wässrige Auflösungen.*

Im Laufe der vorhergehenden Untersuchungen wurde ich von selbst auf eine Untersuchung über die Natur der Voltaischen Wirkung auf Auflösungen verschiedener Säuren, Alkalien und Salze im Wasser geführt; und es war dabei mein hauptsächlichster Zweck, einen Unterschied zwischen denjenigen Fällen aufzufinden, in welchen das Auflösungsmittel, und denen, in welchen der aufgelöste Körper der unmittelbare Gegenstand der Voltaischen Wirkung war, um so besser im Stande zu sein, eine ähnliche Unterscheidung bei Auflösungen in Alkohol zu machen. Bei dieser Forschung wurde ich nothwendig zur Untersuchung vieler von denjenigen durch Experimente erhaltenen Resultaten und Schlüssen veranlasst, die Herr Faraday in einer Reihe anziehender elektrischer Untersuchungen entwickelt hat, und man wird mir daher verzeihen, wenn ich die Ansichten aufstelle, welche mir über diesen Theil des Gegenstandes beigefallen sind, da ich nicht willkürlich mich darauf verließ, sondern nothwendig durch eine Reihe von Forschungen dazu geführt wurde, die ihrem Ursprunge nach keine Beziehung auf diesen besondern Theil der Untersuchung hatte.

Wegen der wichtigen Hülfe, die Herrn Faraday's Princip, in Bezug auf den directen Zusammenhang zwischen der Quantität und chemischen Wirkung eines elektrischen Stromes, sobald dasselbe wohl begründet ist, bei Entscheidung solcher Fragen, wie mir vorlagen, gewähren musste, war natürlich dasselbe einer der vornehmsten Gegenstände meiner Untersuchung und ich fand es für nöthig, mich, in soweit es Auflösungen betraf, so sehr als möglich zu überzeugen, wie weit der Angesehein zureichte, zu bestimmen, dass die chemische Wirkung eines elektrischen Stromes der absoluten Quantität der durchgeleiteten Electricität proportional sei und dass eine gegebene Quantität Electricität ein chemisches Aequivalent der Substanzen, auf welche dieselbe wirkt, zu zersetzen im Stande sei.

Um diese Principien durch Experimente zu erproben, hat Herr Faraday eine Einrichtung angewendet, der er den Namen Voltaischer Elektrometer giebt, woran es verschiedene



## 190 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

Abänderungen giebt, die aber alle auf dem Principe beruhen, dass das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, dass sich aus Wasser bei Zersetzung durch einen gegebenen elektrischen Strom entwickelt, gesammelt, gemessen, und mit denselben oder verschiedenen Elementen, je nachdem es nöthig ist, verglichen wird, die von derselben oder einer andern Substanz, welche von demselben elektrischen Strome zersetzt wird, abgesondert sind.\*) Nun habe ich viele Gelegenheiten gehabt die Richtigkeit des obigen Gesetzes, in soweit es Wasser betrifft, durch Experimente zu bestätigen, und ich hege nicht den geringsten Zweifel, dass derselbe elektrische Strom immer dieselbe absolute Quantität Wasser zersetze, wenn derselbe seinen zersetzenden Einfluss auf diesen Körper äussert. Ich habe verdünnte Schwefelsäure von einer gegebenen Stärke mit derselben Säure von verschiedener Stärke, mit alkalischen Auflösungen und mit Auflösungen von alkalischen schwefelsauren Salzen verglichen, indem ich denselben elektrischen Strom durch sie hindurch leitete, und habe gefunden, dass die Quantität Wasserstoff, die sich am negativen Pole entwickelte, immer, mit unbedeutenden Abweichungen, eine fast bestimmte Quantität bei demselben Strome ausmacht. Die Quantität des Sauerstoffgases, das sich am positiven Pole absonderte, war wegen der Absorption der Flüssigkeit denjenigen Veränderungen unterworfen, die Herr Faraday angegeben hat, aber die Quantität bei einem Experimente, in Vergleich mit der bei einem andern entsprach augenscheinlich, nach Abzug für die Absorption, dem entwickelten Wasserstoffgase.

Es ist einleuchtend, welche wichtige Hälfte dieses Princip uns bei der Auseinandersetzung dessen darbietet, was während der elektrischen Zersetzung der wässrigen Auflösungen vorgeht; denn wenn bei Vergleichung der Auflösung von Substanzen von verschiedener Zusammensetzung mit einander wir Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas oder beides in den

\*) Man erweist blos den Herren Gay-Lussac und Thenard Gerechtigkeit, wenn man erwähnt, dass sie lange vorher die Quantität der aus Wasser bei der Wirkung des Voltaschen Stromes entwickelten Gase als ein Maass seiner chemischen Wirkungen gebrauchten (*Recherch. Phys. Chim. Th. I.*). Jedoch verglichen sie diese Quantität nicht mit andern von demselben Strome zugleich hervorgebrachten Wirkungen.

im Wasser enthaltenen Verhältnissen erhalten, so haben wir starken Grund zu schliessen, dass das Auflösungsmittel und nicht der aufgelöste Körper der Gegenstand der Zersetzung gewesen sei.

Auf diese Weise sind wir daher befähigt, mit der grössten Wahrscheinlichkeit zu entscheiden, dass in sehr vielen, vielleicht in allen Fällen der Auflösungen von Sauerstoffsäuren bloß Wasser der Gegenstand directer Voltaischer Zersetzung sei. So wurde derselbe Voltaische Strom durch verdünnte Schwefelsäure und eine Auflösung von Borsäure geleitet, und es fand sich, dass fast ganz dieselben relativen Quantitäten von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas sich aus beiden Auflösungen zu gleicher Zeit entwickelten, ungeachtet der Verschiedenheit in der Atomenzusammensetzung der beiden Säuren. Es war daher fast nicht zu zweifeln, dass in beiden Auflösungen das Wasser und nicht die Säure Zersetzung erlitten hatte. Jodsäure schien mir ganz besonders zu einem solchen Experimente geeignet zu sein, da die schwache Verwandtschaft, durch welche ihre Elemente zusammengehalten werden, die günstigsten Umstände für eine directe Zersetzung einer aufgelösten Sauerstoffsäure darboten, wenn eine solche Zersetzung etwa vorkommen sollte. Zwei von den vorher beschriebenen Röhren (Fig. 5.) wurden mit einer Auflösung von einem Theile Jodsäure in etwa 10 Theilen Wasser gefüllt und in einer Abdampfschale umgekehrt. Zwei andere wurden mit Schwefelsäure gefüllt, die mit zwölf Theilen Wasser verdünnt war und ebenfalls umgekehrt. Als dieselben mit einander auf die vorher beschriebene Weise verbunden waren, so wurde der Strom von 50 Paar zweizölligen Platten hindurch geleitet. Es sonderte sich am negativen Pole der Jodauflösung Jod ab, ohne dass sich an diesem Pole irgend eine elastische Flüssigkeit entwickelte. An allen andern Polen wurde Gas frei. In einer Viertelstunde wurden folgende Quantitäten Gas erhalten:

	Cubiczoll.
In der positiven Röhre der Jodauflösung . . .	0,14
— — — — — der Schwefelsäureauflösung	0,12
In der negativen Röhre der — — — — —	0,33.

Nun kann hier schwerlich ein Zweifel Statt finden, dass bei der Jodauflösung das Wasser bloß direct zersetzt wurde und das Jod ein secundäres Product war, das von der reducirenden

Wirkung des Wasserstoffgases herrührte. Wäre die Jodsäure direct zersetzt worden, so hätte die Quantität frei gewordenen Sauerstoffs fünfmal grösser sein müssen, als die von der verdünnten Schwefelsäure erhaltene, in welcher, wie wir bereits wissen, nur Wasser der Gegenstand directer Zersetzung ist.

Zunächst ist nun zu untersuchen, ob bei Wasserstoffsäuren das Wasser oder die Säure der Gegenstand directer elektrischer Zersetzung ist, und diese Frage erlangt eine besondere Wichtigkeit, weil, wenn die Säure direct zersetzt wird, die durch Experimente erhaltenen Resultate ein Beispiel von Anwendung des Principes einer bestimmten Wirkung Voltaischer Elektricität auf eine andere Substanz als Wasser liefern, während, wenn das Wasser zersetzt wird, es blos ein anderes auf diese Flüssigkeit anwendbares Beispiel ist. Ich habe mich nur höchst ungern entschliessen können in Betreff dieses Punctes von einer so hohen Autorität, wie die des ersten Begründers der Lehre von den bestimmten Wirkungen der Voltaischen Wirkungen ist, abzuweichen, und ich habe es blos gethan, nachdem ich einen, wie es mir schien, auf Experimente gestützten Beweis erlangt hatte, dass die Zersetzung der Wasserstoffsäuren ein secundäres Resultat sei. Es kann nicht der geringste Zweifel darüber sein, dass sich in solchen Fällen Wasserstoffgas in bestimmter Quantität entwickelt. Nach Vergleichung verdünnter Auflösungen von Salzsäure und Hydriodsäure mit verdünnter Schwefelsäure in dem Voltaischen Elektrometer habe ich wiederholentlich gefunden, dass sich aus allen diesen Auflösungen immer dieselbe Quantität Wasserstoffgas entwickelte. In Betreff der Frage aber, ob bei diesen Wasserstoffsäuren das Wasserstoffgas von der Säure oder vom Wasser herrühre, kann eine Meinungsverschiedenheit Statt finden. Herr Faraday behauptet, dass dasselbe von der Säure herkomme, und dass folglich die Wasserstoffsäuren ein anderes Beispiel von bestimmten Voltaischen Wirkungen darbieten. Seine höchstens blos auf Analogie sich stützenden Gründe sind erstens, dass Chlor und Jod sich mit Wasserstoff Atom mit Atom verbinden, wie es beim Sauerstoffe der Fall ist; und zweitens, dass Chlor direct von Blei, Kali etc., im trocknen Zustande durch elektrische Wirkung abgesondert werden könne. Der erste Beweisgrund kann in seiner vollen Ausdehnung blos

gegen englische Chemiker gebraucht werden und daher schwerlich von grossem Gewicht sein, und was den zweiten betrifft, so werde ich es bald zum wenigsten zweifelhaft machen, ob eine Substanz, namentlich Jodsäure, obgleich sie in aufgelöstem Zustande der Zersetzung widersteht, in trockenem oder geschmolzenem Zustande nicht sich zersetzen müsse. Es ist aber unnöthig, länger bei einem Beweisgrunde zu verweilen, der von einer blos vorausgesetzten Analogie hergenommen ist; denn ich glaube einige Experimente mit Wasserstoffsäuren selbst anführen zu können, welche direct zu dem Schlusse zu führen scheinen, dass die Entwicklung von Chlor und Jod während der Voltaschen Wirkung auf Auflösungen dieser Säuren ein secundäres Resultat sei, und dass das Wasserstoffgas von dem durch den elektrischen Strom direct zersetzten Wasser herrühre.

In eine anderthalb Drachmen fassende Röhre wurde mässig starke Salzsäure gegossen und eine andere Röhre von derselben Grösse wurde mit destillirtem Wasser gefüllt. Diese beiden Röhren wurden, wie in Fig. 7., durch Asbest, der mit destillirtem Wasser befeuchtet war, verbunden, nachdem der Asbest zuvor mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann durch Wasser von allen Spuren von Säure gänzlich befreit worden war. Die Salzsäure wurde alsdann mit der negativen Seite von fünfzig Paar zweizölliger Platten und das destillirte Wasser mit der positiven Seite verbunden. Es fand an beiden Polen ein leichtes Aufbrausen Statt. Nach einer viertelstündigen Wirkung konnte nicht die geringste Spur von Chlor in einer von beiden Röhren entdeckt werden, weder durch den Geruch, noch durch die bleichenden Wirkungen auf Lackmuspapier; in der positiven Röhre aber zeigte sich vermittelst des Lackmuspapiers eine schwache Spur von Säure. Nach einer Wirkung von ein und einer Viertelstunde war noch in keiner von beiden Röhren eine Spur von Chlor zu finden und die röthende Wirkung der positiven Flüssigkeit auf Lackmuspapier hatte etwas zugenommen. In neun Stunden war die röthende Wirkung des Wassers noch entschiedener, und es wurde ein sehr schwacher und zweifelhafter Chlorgeruch darin bemerkt. Welche Folgerung kann nun aus diesem Experimente gezogen werden? Nach meiner Meinung wird es auf folgende Weise

erklärt. Das geringe Aufbrausen, welches an beiden Polen Statt fand, rührte von der Zersetzung des Wassers her, indem seine Elemente an die ihnen entsprechenden Pole gingen. Die Salzsäure wurde nicht zersetzt. Wäre diess der Fall gewesen, so würde das Chlor sogleich nach dem positiven Pole zu übergegangen sein und sich in einer oder in beiden Röhren durch seine Eigenschaften, wie gewöhnlich, verrathen haben. Wenn erst nach einer neunstündigen Wirkung eine zweifelhafte Spur desselben in dem positiven Wasser bemerkt werden konnte, so rührte dasselbe von der secundären Wirkung des Sauerstoffes auf Salzsäure her, die zum Theil vermöge der natürlichen Neigung der Säure zur positiven Seite und zum Theil durch Capillarwirkung übergegangen war. Dass diess die richtige Erklärung sei, wird noch besser aus folgenden Experimenten erhellen. Salzsäure, mit zwei- oder dreimal soviel Wasser aufgelöst, wurde, wie zuvor in A. und mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuertes Wasser in B gebracht, mit welcher letztern Flüssigkeit der verbindende Asbest befeuchtet worden war. Die verdünnte Salzsäure wurde negativ gemacht und das gesäuerte Wasser positiv. Ein heftigeres Aufbrausen als zuvor fand an beiden Polen Statt, wegen der besser leitenden Kraft der positiven Flüssigkeit; aber immer noch wurde in zehn Minuten nicht eine Spur von Chlor in einer von beiden Röhren, weder durch den Geruch noch durch das Lackmuspapier, entdeckt. Die Batterie wurde alsdann umgekehrt, so dass die Salzsäure jetzt durch dasselbe Platinblech wie vorher mit der positiven Seite der Batterie und das gesäuerte Wasser mit der negativen verbunden war. Ein heftiges Aufbrausen fand, wie vorher, am negativen Pole Statt, ein geringes dagegen am positiven; in weniger als zwei Minuten entwickelte sich ein entschiedener Chlorgeruch aus der positiven Röhre, kurz nachher wurde Lackmuspapier, das dicht an das positive Blech gehalten wurde, gebleicht und die Salzsäureauflösung erhielt von dem sich auflösenden Chlor eine gelbe Farbe. Bei diesem Experimente ist es einleuchtend, dass vor der Umkehrung der Pole keine Zersetzung von Salzsäure Statt fand, und dass das ganze Sauerstoffgas oder der grössere Theil desselben, das sich vor der Umkehrung von dem positiven Drahthe aus entwickelte, nach dieser Veränderung zur Reduction der

Salzsäure durch Verbindung mit ihrem Wasserstoffe und Freilassung von Chlor, verwendet wurde. Wenn die verdünnte Salzsäure auf einmal mit dem positiven Pole der Batterie, wenn dieselbe eben zu wirken angefangen hatte, und das angesäuerte Wasser mit dem negativen Pole in Verbindung gesetzt wurde, so wurde der Chlorgeruch sogar noch eher und deutlicher bemerkt.

Bei einem andern Experimente untersuchte ich ganz besonders das am positiven Pole entwickelte Gas, wenn die Salzsäure positiv war, und fand, dass es Chlorgas war. Eine kleine Abdampfschale, die mit zweimal so viel Wasser verdünnte Salzsäure enthielt, wurde mit einer andern Abdampfschale, die mit fünf Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure enthielt, durch Asbest verbunden, der mit der letztern Flüssigkeit befeuchtet war. Das negative Blech wurde in die verdünnte Schwefelsäure, und das positive Blech unter eine mit der verdünnten Salzsäure gefüllte, und in einer mit letzterer Flüssigkeit angefüllte Schale umgekehrte Röhre gebracht. Dass das am positiven Pole sich entwickelnde Gas Chlorgas war, ergab sich daraus, dass es nach und nach ganz von der Flüssigkeit absorbirt wurde, und aus dem starken Chlorgeruche, den die Flüssigkeit bekam.

Die Experimente mit Hydrionsäure führten alle zu denselben Ansichten, und da die Phänomene mehr in die Sinne fielen, so waren sie sogar noch befriedigender.

Eine mässig starke Auflösung frisch bereiteter und farbloser Hydrionsäure wurde in A gebracht und mit der negativen Seite von fünfzig Paar zweizölliger Platten verbunden. Destillirtes Wasser wurde in B gebracht und mit der positiven Seite verbunden. Die Verbindung geschah durch Asbest, der mit destillirtem Wasser befeuchtet war. Ein geringes Aufbrausen erfolgte an beiden Polen. Während der ersten zehn Minuten zeigte sich in keiner von beiden Röhren Entfärbung der Flüssigkeit. Etwas gelbe Farbe zeigte sich alsdann in der positiven Flüssigkeit, keine Veränderung aber in der negativen, und kurz nachher wurde eine eben nur bemerkbare saure Reaction auf Lackmuspapier in der positiven Flüssigkeit beobachtet. In einer Viertelstunde wurde die Batterie auf die bereits in Bezug auf Salzsäure beschriebene Art umgekehrt. Ungeachtet der

verminderten Wirkung der Batterie nahm die Hydriodauflösung, die vorher farblos gewesen war, um den positiven Pol eine bräunliche Farbe an, und es entwickelte sich nicht eine Gasblase an diesem Pole, während Gas vom positiven Bleche aufstieg. Die braune Farbe verbreitete sich nach und nach durch die Flüssigkeit.

Dieses Experiment wurde jetzt wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass das destillierte Wasser etwa eine Linie höher stand, als die Hydriodauflösung, die vielleicht etwas schwächer als bei dem vorhergehenden Experimente war. Eine geringe Gasentwicklung entstand bald an beiden Polen, und in einer Viertelstunde war in keiner von beiden Röhren die geringste Entfärbung der Flüssigkeit zu bemerken, und eben so wenig zeigte das Wasser eine saure Reaction. Die Batterie wurde alsdann umgekehrt. Die Hydriodauflösung wurde sogleich um das positive Blech wie zuvor entfärbt, ohne dass elastische Flüssigkeit frei wurde, während am negativen Bleche ein geringes Aufbrausen Statt fand.

Dieses letzte Experiment wurde mit einer Kraft von sechs und dreissig Paar vierzölliger Platten wiederholt, und das Resultat war ganz dasselbe.

Diese Versuche lassen sich leicht erklären. Wenn die Hydriodsäureauflösung mit der negativen Seite in Verbindung ist und das Wasser mit der positiven, so wird Wasser in seine Elemente zersetzt, die Säure aber wird nicht zersetzt. Wäre diess der Fall, so würde sich Jod sogleich gezeigt haben. Wenn bei dem ersten Versuche nach zehn Minuten eine Spur in dem positiven Wasser sich zeigte, so rührte diess von einer kleinen Menge der Säure selbst her, welche übergegangen und von dem sich entwickelnden Sauerstoffe reducirt worden war, wie es aus der sauren Wirkung auf Lackmuspapier, die bald erfolgte, erhellte, so wie aus dem Umstande, dass in einer längern Zeit sich kein Jod entwickelte, wenn Vorsichtsmaassregeln genommen wurden, um die Menge der übergehenden Säure zu vermindern. Andererseits kam Jod den Augenblick, als die Säure positiv gemacht worden war, zum Vorschein und es verschwand Sauerstoff, da der letztere durch Verbindung mit dem Wasserstoffe der Säure zur Entstehung des erstern Veranlassung gab.

Durch diese Experimente halte ich mich zu dem Schlusse für berechtigt, dass, wenn Auflösungen von Salzsäure und Hydridsäure und ohne Zweifel auch anderer Wasserstoffsäuren im Wasser der Voltaschen Wirkung unterworfen werden, das Chlor, Jod oder ein anderer negativ-elektrischer Bestandtheil der Säure ein secundäres Product ist, und dass der Wasserstoff von dem durch die Voltasche Wirkung direct zersetzten Wasser herrührt. Diese Wirkung bietet folglich kein Beispiel von bestimmter Voltascher Wirkung auf die Wasserstoffsäure dar, sondern ist blös ein neues Beispiel von der Anwendung dieses Principes auf Wasser.

Fragen ähnlicher Art entstehen in Betreff der Zersetzung der Haloidsalze, und sind auch von Wichtigkeit, denn wenn Chlorverbindungen, Jodverbindungen u. s. w. als solche von dem elektrischen Strome direct zersetzt werden, so haben wir, wie zuvor, ein Beispiel bestimmter Wirkung in Rücksicht auf eine andere Classe von Substanzen, als Wasser. Herr Faraday ist geneigt dieser Meinung beizutreten, obgleich nicht mit demselben Vertrauen, wie bei den Wasserstoffsäuren. Die Thatsache ist bei diesem Beispiele eben so gewiss, dass sich Wasserstoff in einem fast bestimmten Verhältnisse entwickelt, wie ich dieselbe bei Chloralkalien und Jodalkalien dargethan habe; aber durch eine Reihe von Experimenten von derselben Art, wie die in Bezug auf die Wasserstoffsäuren beschriebenen bin ich zu dem Schlusse gelangt, dass das Chlor und Jod, welches sich bei Auflösungen von Haloidsalzen entwickelt, auch secundäre Producte sind, und dass der Wasserstoff durch die directe Zersetzung des Wassers entsteht.

Eine noch schwächere Auflösung von Chlorkalium wurde in eine Röhre von derselben Grösse wie zuvor gebracht und destillirtes Wasser in eine andre ähnliche Röhre, so dass letzteres etwas höher als die Salzauflösung stand und die Verbindung wurde durch befeuchteten Asbest bewirkt. Die Salzauflösung wurde alsdann durch eine Kraft von fünfzig Paar zwei-zölliger Platten negativ und das Wasser positiv gemacht. In ein oder zwei Minuten entwickelte sich an beiden Polen Gas. In einer halben Stunde konnte in keiner von beiden Röhren die geringste Spur von Chlor, durch Geruch oder einige bleichende Wirkung auf Lackmuspapier, entdeckt werden. Darauf wurde



die Batterie umgekehrt. Ein Aufbrausen fand am negativen Pole Statt, aber keins am positiven, und in noch einer halben Stunde bemerkte man ungeachtet der verminderten Wirkung der Batterie einen schwachen Chlorgeruch.

Als bei einer Wiederholung des Experimentes die Auflösung von Chlorkalium mit der negativen Seite und das Wasser mit der positiven verbunden wurde, entwickelte sich bald wie zuvor an beiden Polen Gas, und es wurde sehr bald nachher nach Berührung des negativen Bleches mit Lackmuspapier Alkali, und nach Berührung des Asbestes auf der positiven Seite der negativen Röhre Säure entdeckt; woraus erhellt, dass Säure nach dem Wasser in der positiven Röhre hin ging; es wurde aber kein Chlorgeruch bemerkt. In zwanzig Minuten fand sich eine zweifelhafte Spur von Säure in der positiven Flüssigkeit, aber noch immer keine Spur von Chlor. In zwei und einer halben Stunde war in der positiven Röhre immer noch eine schwache Spur von Säure vorhanden, und es wurde eine sehr zweifelhafte Spur von Chlorgeruch beobachtet. In sieben Stunden zeigte sich in der positiven Flüssigkeit eine saure Reaction und ein schwacher Chlorgeruch ganz deutlich, aber nicht die geringste Spur von Chlor in der negativen Röhre.

Aus diesen Experimenten erhellt, dass, wenn die Salzauflösung negativ und das Wasser positiv war, Chlor nicht eher frei wurde, bis Säure in die positive Röhre übergegangen war, so dass dieselbe den daselbst entwickelten Sauerstoff befähigte, die Chlorentwicklung durch eine secundäre Wirkung zu veranlassen. Wenn die Salzauflösung positiv war und das Wasser negativ, so entwickelte sich kein Sauerstoff, sondern er wurde auf die secundäre Chlorentwicklung verwendet, die weit früher Statt fand, als es bei der umgekehrten Anordnung der Fall war.

Wenn mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser statt reinen Wassers gebraucht und zur Befeuchtung des Asbestes angewendet wurde, so bemerkte man die Wirkungen noch weit mehr. Die Salzauflösung wurde positiv und das angesäuerte Wasser negativ gemacht. An beiden Polen erfolgte Aufbrausen, es zeigte sich aber in dreizehn oder vierzehn Minuten kein Chlorgeruch noch bleichende Wirkung. Darauf wurde die Batterie umgekehrt, und in noch nicht einer Minute wurde ein

deutlicher Chlorgeruch beobachtet, am positiven Pole erfolgte ein geringes Aufbrausen, und ein stärkeres am negativen, und in einigen Minuten darauf wurde Lackmuspapier in der Nähe des positiven Bleches gebleicht.

Eine noch schwächere Auflösung von Jodkalium wurde darauf negativ und destillirtes Wasser positiv gemacht, und die Verbindung wurde durch Asbest hergestellt, der mit Wasser befeuchtet war. An beiden Polen erfolgte ein geringes Aufbrausen. In einer halben Stunde war die Flüssigkeit in keiner von beiden Röhren auch nur im geringsten entfärbt. Die Batterie wurde alsdann umgekehrt. Sogleich wurde die Flüssigkeit nahe bei dem positiven Bleche in der Salzauflösung entfärbt, ohne alle Gasentwicklung an diesem Pole, während sie am negativen Bleche erfolgte. Das Jod nahm in der positiven Flüssigkeit nach und nach zu.

Diese Resultate waren denen mit Chlorkalium ganz analog. Wenn die Auflösung der Jodverbindung negativ und das Wasser positiv war, zeigte sich kein Jod, aber es entwickelte sich durch Zersetzung des Wassers an beiden Polen Gas. Nach Umkehrung der Batterie kam kein Sauerstoff weiter zum Vorschein und es entwickelte sich an der entsprechenden Seite durch die secundäre Wirkung desselben Jod.

Die Frage, mit welcher Substanz der Sauerstoff sich verbinde, um die Absonderung des Chlors und Jods zu veranlassen, hängt davon ab, ob die Chlor- und Jodverbindungen als solche zersetzt werden, oder als salzsaure und hydriodsaure Salze. Im erstern Falle muss sich der Sauerstoff mit Kalium verbinden, und den negativ-elektrischen Bestandtheil des Haloidsalzes frei machen. Im letztern Falle vereinigt sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoffe der Säure des zersetzten Salzes, und lässt das andre Element frei. Beide Ansichten erklären die Entwicklung des Chlors oder Jods.

Es ist einleuchtend, dass wir nach diesen Ansichten von dem secundären Ursprunge des Chlors und der andern analogen Substanzen in Auflösungen der Wasserstoffsäuren und Haloidsalze, leichter eine Erklärung darüber geben können, dass einige von solchen Auflösungen sich leichter zersetzen lassen, als das mit einer Sauerstoffsäure angesäuerte Wasser. Die Anziehung des Elementes, mit dem der sich entwickelnde Sauer-

stoff oder bei gewöhnlichen metallischen Auflösungen der sich entwickelnde Wasserstoff sich verbindet, unterstützt die elektrische Wirkung; und je schwächer die vorhandene Verbindung dieses Elementes ist, desto geringern Widerstand findet seine Verbindung mit dem sich entwickelnden Sauerstoffe oder Wasserstoffe, und desto mehr wird die Voltaische Wirkung erleichtert.

Wir können auch nach diesen Ansichten auf eine befriedigendere Weise, als nach der Vorstellung von dem primären Ursprunge des Chlors, die bekannte Thatsache erklären, dass in starken Auflösungen der Salzsäure oder der Chlorverbindungen, sich Chlor fast ohne auch nur ein wenig Sauerstoff am positiven Pole absondert, während in schwachen Auflösungen dieser Körper eine Mischung von diesen Gasen frei wird. Wenn der sich entwickelnde Sauerstoff den aufgelösten Körper im Ueberflusse um sich findet, so geht er ganz in die neue Verbindung ein; aber bei schwachen Auflösungen wird der Ueberschuss mit dem entstandenen Jod frei. Analoge Ansichten lassen sich auf die Jodverbindungen anwenden.

Sind die obigen Ansichten in Betreff der Haloidsalze wohl begründet, so folgt; dass die Entwicklung von Wasserstoff in bestimmter Menge bei der Zersetzung der Auflösungen dieser Salze durch Voltaische Elektrizität blos wie bei den Wasserstoffsäuren ein andres Beispiel von der bestimmten Zersetzung des Wassers ist.

Wir müssen daher bei Versuchen mit trocknen Substanzen den Beweis für die Anwendung des Principes auf andre Körper suchen. Mit solchen Substanzen habe ich keine Versuche in dieser Absicht angestellt, und ich kann daher über Herrn Faraday's Untersuchungen über dieselben keine andre Bemerkung machen, als dass viele von den Versuchen, besonders die mit dem Chlorblei und Jodblei (814, 818, 794), dem Chlorzinne (819, 789) und dem boraxsauren Bleioxyde (799), ohne Zweifel zur Begründung dieses höchst wichtigen Grundsatzes, mit Rücksicht auf andre Körper als Wasser führen.

Indessen müssen wir uns hüten, unsre Vorstellungen über diese bestimmte Wirkung weiter auszudehnen, als einige von den Experimenten, die von dem Begründer dieser Lehre als Beweis angeführt worden sind, die Richtigkeit derselben ver-

bürgen, in welchen Irrthum Einige verfallen sind, die den Beweis dafür nicht gehörig erwogen haben. Einerseits ist diese bestimmte Wirkung dadurch beschränkt worden, dass die elektrische Wirkung selbst bloß im Stande zu sein scheine, solche Körper zu zersetzen, die aus denselben oder zum wenigsten aus einer gleichen oder ziemlich gleichen Anzahl von Atomen ihrer Elemente zusammengesetzt sind. Ich werde gleich auf diesen Punct meine Aufmerksamkeit richten. Es giebt daher durchaus keinen Grund anzunehmen, dass sich eine bestimmte Wirkung auf solche Körper anwenden lässt, wie z. B. die grosse Classe der Sauerstoffsäuren und vieler andrer Substanzen, von denen allgemein zugegeben wird, dass die Atomenzahl ihrer Elemente nicht gleich sei, und wenn solche Körper wirklich unzersetzbar sind, so ist natürlich keine solche bestimmte Wirkung möglich. Ferner giebt es bis jetzt noch keinen Beweis für die Anwendung der bestimmten Wirkung der Voltaschen Elektricität auf die ausgedehnte Classe der gewöhnlichen Salze, welche aus einer Säure und einem Alkali bestehn, und doch sind viele derselben aus einer gleichen Anzahl chemischer Aequivalente zusammengesetzt und sind unlöslich der chemischen Zersetzung unterworfen. Nach den bisher angestellten Experimenten sind die Protoxyde mit Einschluss von Wasser, und die hauptsächlichsten Haloidsalze die vornehmsten Beispiele für die Anwendung des Gesetzes, und aus diesem Grunde sind diess die vornehmsten Substanzen, auf welche der Voltasche Strom wirkt.

Der Punct, den ich so eben angedeutet habe, ob die zersetzende Wirkung des elektrischen Stromes sich bloß auf Substanzen erstreckt, deren Elemente eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, ist für das Gesetz der bestimmten Wirkung bloß von secundärer Wichtigkeit und würde einen sehr folgerichtigen Beweis erfordern, ehe er als allgemeines Gesetz angenommen werden könnte.

Unabhängig von der Betrachtung, dass, nach fast allen Chemikern des Continentes, die vornehmsten Haloidsalze nicht aus einer gleichen Anzahl von Atomen zusammengesetzt sind, giebt es zum wenigsten eine Substanz, das Spiessglanzoxyd, von dem Herr Faraday fand, dass es im geschmolzenen Zustande durch die Wirkung Voltascher Elektricität zersetzt werde, und das bisher allgemein von den englischen Chemikern und denen des

## 202 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

Continentes für ein Sesquioxid angenommen worden ist. \*) Aller Wahrscheinlichkeit nach verhält es sich mit dem Wis-muthoxyde in Bezug auf das Verhältniss seiner Atomenzahl nach den auf dem Continente herrschenden Ansichten fast eben so, was auch durch die specifische Wärme des Metalles sehr wahr-scheinlich gemacht wird.

Auch folgt es nicht nothwendig, dass, weil eine Substanz nicht in aufgelöstem Zustande zersetzt wird, dieselbe sich nicht im trocknen und geschmolzenen Zustande zerlegen lasse; weil, wenn Wasser seiner Natur nach für die Wirkung der Voltaschen Elektrizität empfänglicher ist, als der aufgelöste Körper, die Wirkung sich auf das Auflösungsmittel beschrän-ken kann, wenn auf die Auflösung gewirkt wird. Nehmen wir an, dass Kali in seinem geschmolzenen Zustande directe Zer-setzung erleide, so haben wir keinen Grund anzunehmen, dass es sich in aufgelöstem Zustande zerlegen lasse. Unsre Ansich-ten in Betreff der Sauerstoffsäuren werden daher von Experimen-ten hergenommen werden, die mit denselben im wasserfreien und geschmolzenen Zustande angestellt wurden, die jedoch nicht immer leicht in Ausführung zu bringen sind.

Es wollte mir nicht gelingen Arseniksäure vom Wasser zu befreien, ohne sie zu zersetzen. Von wasserfreier Schwefelsäure besass ich zu wenig, um damit Versuche anstellen zu können.

Ich stellte einige Experimente mit trockner und geschmol-zener Jodsäure an, die, wie ich glaubte, wegen der geringen Verwandtschaft ihrer Bestandtheile aller Wahrscheinlichkeit nach Licht über den Gegenstand verbreiten würde. \*\*) Es zeigte sich jedoch eine Schwierigkeit, die daraus entsprang, dass, wenn dieselbe völlig vom Wasser befreit war, ihr Schmelz- und Zersetzungspunct einander ausserordentlich nahe sind. Ich befreite dieselbe dadurch von Wasser, dass ich sie eine bedeu-tende Zeit hindurch nach Zersetzung eines Theiles der Säure,

\*) Die Versuche zu zeigen, dass dasselbe Spuren eines Protoxydes enthalte, sind offenbar noch zu unvollkommen, um in ihrem ge-genwärtigen Zustande Berücksichtigung zu verdienen.

\*\*) Die Jodsäure wurde auf die gewöhnliche Weise mit Salpeter-säure bereitet, und war wiederholt in Wasser aufgelöst und abge-trocknet worden, um sie von Salpetersäure zu befreien.

und bis sich kein Wasser weiter entwickelte, in einer Röhre in geschmolzenem Zustande erhielt. Der Rückstand war trocken und hart und wurde sogleich in eine gekrümmte und enge Röhre gebracht; worauf Platindräthe, mit den zwei Enden einer Batterie von fünfzig Paar zweizölliger Platten verbunden, mit derselben in Berührung gebracht wurden. Zugleich brachte ich das vorher erwähnte Galvanometer auch in den Wirkungskreis. Als die Jodsäure darauf durch eine Spirituslampe bis zum Schmelzen erhitzt wurde, fand sogleich eine permanente Ablenkung der Nadel Statt. Obgleich es daher ganz gewiss war, dass ein elektrischer Strom hindurchging, so war es mir doch unmöglich, mit Gewissheit zu sagen, ob die Säure durch die Wirkung der Voltaschen Elektricität zersetzt wurde, weil die dazu verwendete Hitze schon hinreichend war, Zersetzung und Verflüchtigung des Jods auf beiden Seiten zu veranlassen.

Ich wiederholte Herrn Faraday's Experiment mit geschmolzener Borsäure und glaubte anfangs, dass es mir gelungen wäre sie zu zersetzen. Die Säure wurde geschmolzen am Platindräthe in der reducirenden Flamme einer grossen Lampe mit geschmolzenem Talge, auf welche durch ein hydrostatisches Gebläse gewirkt wurde. Die dabei gebrauchte Voltasche Kraft bestand aus 216 Paar vierzölliger Platten. Die Wirkung auf das Galvanometer war offenbar, und es waren von der geschmolzenen Säure ausgehende Funken sichtbar. Aehnliche Resultate wurden nachher bei 36 Paar vierzölliger Platten erhalten. Aber nach Wiederholung des Experimentes mit den 216 Paaren und nach Schmelzung der Säure durch das Knallgebläse fand ich zu meinem Erstaunen, dass keine Wirkung auf das Galvanometer Statt fand. Ich stellte mir damals die Sache so vor, dass die reducirende Wirkung des kohligen Dampfes der Lampenflamme die Wirkung der Voltaschen Elektricität unterstützt habe, dass aber bei der Sauerstoffwasserstofflamme, welche natürlich ganz frei von einer kohligen Substanz ist, der Voltasche Strom allein nicht die Wirkung hervorzubringen vermocht habe. Diese Ansicht würde, wenn sie wohl begründet wäre, ohne Zweifel ein Beispiel von Wirkung Voltascher Elektricität gewesen sein, wobei andre Verwandtschaften die Wirkung unterstützen, wie es bekanntlich in andern Fällen geschieht. Als aber die Säure nach starker Erhitzung in der Sauer-

## 204 Connel, über elektrochemische Zersetzungen.

stoffwasserstoffflamme in ihrem reinen und durchsichtigen Zustande in die Gebläseflamme gebracht wurde, konnte ich keine Wirkung auf das Galvanometer noch Funken bei 36 Paar vierzölliger Platten erhalten, so lange sie hell und durchsichtig blieb, obgleich ich beide beobachtete, wenn sie durch eine von der Flamme herrührende kohlige Substanz dunkelfarbig wurde. Die wahrscheinlichste Erklärung scheint mir daher die zu sein, wiewohl die Sache immer noch etwas zweifelhaft bleibt, dass die kohlige Substanz der Masse bloß einen gewissen Grad von Leitungsvermögen giebt, dass daher die Wirkung auf das Galvanometer und die Funken rühren. Ich habe es der Mühe für werth gehalten, diese Resultate genau anzugeben, weil sie zum wenigsten Andern bei ähnlichen Experimenten zur Warnung dienen können; wenn sie auch unzureichend sind, um unsere Vorstellungen von der Unwirksamkeit des elektrischen Stromes auf diese Substanz zu ändern.

Alle Umstände tragen jedoch dazu bei, mir einige Zweifel in Betreff der Allgemeinheit des Gesetzes von der nothwendigen Uebereinstimmung zwischen der Zersetzung durch Voltaische Electricität und der Gleichheit des Verhältnisses der Atomenzahl einzuflössen, obgleich ich keineswegs geneigt bin es gänzlich zu verwerfen, sondern im Gegentheil es in sehr ausgedehnter Maasse für wohl begründet halte. Gewiss scheint es sehr wahrscheinlich, dass, wenn die Bildungselemente der Substanzen in Rücksicht der Atomenzahl beinahe einander gleich sind, und besonders, wenn diese Zahl klein ist, sie ihrer Beschaffenheit nach vornehmlich in dem Zustande elektrischen Gegensatzes sein werden, der sie für die Wirkung der Voltaischen Electricität empfänglich machte. Andererseits, wenn die Atomenzahl beträchtlich und nicht gleich ist, so kann die Verbindungsart mehr den Charakter der Verbindung an sich tragen, für welchen die organische Natur in ihren ternären und quaternären Verbindungen zahlreiche Beispiele darbietet, und bei welchem die elektrische Natur der verbundenen Elemente wahrscheinlich nicht so direct entgegengesetzt, daher für die Wirkung der Voltaischen Electricität weniger empfänglich ist, und höchst wahrscheinlich sogar viele Fälle darbieten mag, wo sie gänzlich fehlt. Schwache Verwandtschaft in den Bildungselementen mag jedoch zuweilen die Stelle einfacher Atomenzusam-

mensetzung vertreten, dadurch, dass sie der zersetzenden Wirkung weniger Widerstand entgegensetzt; und aus diesem Grunde kann die Zersetzung der geschmolzenen Jodsäure erklärt werden, wenn sie wirklich Statt findet. Und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die leichte Reducirbarkeit des Spiessglanzoxydes der Grund ist, warum dasselbe der Wirkung galvanischer Elektricität unterworfen ist, obgleich es durchaus nicht eine Zusammensetzung aus einfachen Atomen ist. Ich gebe indessen diese Ansichten bloß für Speculationen über einen Gegenstand aus, der nur in der sichern Basis der Experimente seinen gehörigen Stützpunkt findet.

#### Nachschrift.

Seitdem die vorhergehende Abhandlung vorgelesen war, ist es mir gelungen, Alkohol von noch geringerem specifischem Gewichte dadurch zu erhalten, dass ich denselben acht Wochen lang mit ungelöschtem Kalke in luftleerem Raume stehen liess, und den ungelöschten Kalk nach Verlauf der ersten Woche erneuerte. Der auf diese Weise erhaltene Alkohol hatte das specifische Gewicht 0,7928 bei  $62\frac{1}{3}^{\circ}$  F., welches dem spec. Gew. 0,7938 bei  $60^{\circ}$  F. und dem 0,790 bei  $68$  F. oder  $20^{\circ}$  C. entspricht. Ein Theil des Alkohols, welcher der Wirkung von 216 Paar vierzölliger Platten in der Röhre Fig. 2. unterworfen wurde, wobei die Platinblechpole von  $\frac{1}{30}$  bis  $\frac{1}{40}$  Zoll von einander entfernt waren, gab am negativen Pole immer noch Gas, obgleich in geringerer Menge, als der Alkohol von 0,792 specifischem Gewichte bei  $20^{\circ}$  C. Dass die Menge des Gases geringer war, rührte bloß davon her, dass das Leitungsvermögen des erstern dem des letztern nachstand; denn durch den Zusatz von sehr wenig Kali wurde eine reichliche Menge elastischer Flüssigkeit frei und noch dazu bei einer geringern Voltaschen Kraft. Wurde bloß  $\frac{1}{1000}$  reinen ätzenden Kalis in dem Alkohol von 0,790 specifischen Gew. aufgelöst, und man setzte denselben in der Röhre Fig. 2. der Wirkung von 72 Paar vierzölliger Platten aus, wobei die Bleche  $\frac{1}{20}$  Zoll von einander entfernt waren, so wurde in zehn Minuten ein halber Cubiczoll Gas am negativen Pole gesammelt, und die Gasentwicklung hatte noch ihren Fortgang. Dieses Gas war



wie gewöhnlich Wasserstoffgas. Aber auch noch unter dieser kleinen Menge theilte das Alkali Leitungsvermögen mit. Mit  $\frac{1}{2000}$  Kali in Auflösung gab dieser Alkohol immer noch einen beträchtlichen Gasstrom. Und wenn diese Auflösung noch mehr durch denselben Alkohol verdünnt wurde, so dass er bloß  $\frac{1}{100000}$  Kali aufgelöst behielt, war der Strom am negativen Pole, bei der Kraft von 72 Paaren kaum vermindert, und viel reichlicher, als der von Alkohol, der nichts in Auflösung hielt, bei der Kraft von 216 Paaren. Die Verdünnung hätte offenbar noch viel weiter getrieben werden können, ohne die Wirkung des Alkali zu zerstören. Da Alkohol von so geringem spec. Gew. immer noch Wasserstoff am negativen Pole gab, so werden dadurch offenbar die in der vorhergehenden Abhandlung dargestellten Ansichten in Betreff der Grundmischung des Alkohols und Aethers noch mehr bestätigt; und es scheint mir, als könnte man vernünftiger Weise nicht länger daran zweifeln, dass die vorstehenden Untersuchungen einen Experimentalbeweis von der Gegenwart des Wassers als eines Bestandtheiles in absolutem Alkohol und seiner Abwesenheit in Aether darbieten.

---

## Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

### 1) Ueber ein neues Reagens für den Stickstoff und seine Oxyde.

(Institut 3. année No. 104.)

Herr E. Peligot hat neuerlich von einem neuen Gesichtspuncte Forschungen über die Verbindung des Stickstoffoxyds mit der Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls in Wasser angestellt. Ich habe meine Aufmerksamkeit nun nicht blos auf diese besondere Verbindung gerichtet, sondern auch auf die, welche durch das nämliche Gas mit dem schwefelsauren Kupferoxyd gebildet wird; aber mit dem Unterschiede, dass ich sie, sowohl im wasserfreien Zustande, als auch in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, untersucht habe, — in welcher Verbindung sie zwar schon mehrere Chemiker bemerkt hatten, ohne jedoch deren nähere Zusammensetzung ihrer Aufmerksamkeit gewürdigt zu haben.

Für jetzt will ich in keine Details über die Mittel, diese wasserfreien Verbindungen zu erhalten, eingehen, — ebensowenig als über ihre Zusammensetzung, sowie ihre äusserlichen, oder physischen und chemischen Eigenschaften. Ich begnüge mich blos, zum Verständniß des Folgenden anzuführen, dass jedesmal, wenn Eisenoxydul oder Kupferoxyd in concentrirter Schwefelsäure gelöst sind, und zugleich darin auch eine beliebige Menge freien oder sich erst entbindenden Stickstoffoxyds vorhanden ist, die Säure, die Eisen aufgelöst enthält, eine prächtige Färbung annimmt, die vom tiefsten Purpur bis zum zartesten Rosa variirt; während die, welche Kupfer enthält, alle Abstufungen einer schön blauen oder blauvioletten Färbung zu durchlaufen im Stande ist. Diese Auflösungen werden vollkommen und au-

genblicklich durch Körper entfärbt, die leicht einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben, wie durch die Salpetersäure und salpetersauren Salze, die salpetrige Salpetersäure (*l'acide hyponitrique*), das rothe schwefelsaure Manganoxyd u. a. m., — aber nicht durch salpetrige Säure (*nitreux*) und deren Salze. Auch durch Zusatz einer gewissen Menge Wassers verlieren sie ihre Farbe, indem die mit schwefelsaurem Eisenoxydul geschwängerte Säure vom Purpur zum Braun, — bis fahlen Gelb übergeht. Es ist bei dem Zwecke dieses Briefes unnöthig, hier die Theorie dieser Thatsachen aus einander zu setzen, da überdiess eine solche leicht zu bilden ist, und man auch aus der blossen Anführung jener Umstände schon zu der Folgerung gelangt sein wird, dass, wenn man eine Gasart mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure, der einige Tropfen schwefelsaure Eisenoxydul- oder schwefelsaure Kupferoxydauflösung zugesetzt worden sind, in einer Eprouvette über Quecksilber zusammenschüttelt, die Farbenveränderung dieser Säure in Roth oder Violett, die Anwesenheit des Stickstoffoxyds anzeigen wird. Diese Reaction, so empfindlich sie ist, ist doch von keiner grossen Wichtigkeit; — aber, was meiner Meinung nach vorzüglich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zu ziehen verdient, ist die ausserordentliche Sicherheit, mit der diese Farbenveränderung die Gegenwart der Salpetersäure und salpetrigen Säure, wie ihrer Salze verräth; welche letztere aber man so zersetzt haben muss, dass Stickstoffoxyd frei wird. Es genügt dabei, zu einigen Grammen reiner concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. eine passende Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzuzusetzen, welche von einem Tropfen bis zu einem Viertel des Volumens der angewandten Säure betragen kann. Man schüttelt nun die Mischung um, und setzt, wenn sie wieder kalt ist, tropfenweis eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu, und zwar so lange, bis die Rosa- oder Purpurfärbung zum Vorschein kommt. Bei einiger Geschicklichkeit und mittelst vergleichender Versuche kann man auf diese Weise noch bei einer 24,000fachen Verdünnung die Gegenwart der freien oder gebundenen Salpetersäure erkennen, während nach den von Berzelius, Rose und Liebig angegebenen analytischen Methoden durch die empfindlichsten Reagentien die Anwesenheit dieser Säure direct und mit einiger Sicherheit nur in sal-

chen Flüssigkeiten nachgewiesen werden kann, welche höchstens  $\frac{1}{500}$  derselben enthalten. Wenn die Flüssigkeit, die man untersucht, eine merkliche Menge Salpetersäure, oder salpetersaurer Salze enthält, kann es zuweilen geschehen, dass die Färbung nicht zum Vorschein kommt, oder wenigstens nicht dauernd ist; wie viel man auch schwefelsaures Eisenoxydul hinzusetzt. Dieser Umstand findet leicht in dem Erklärung, was früher über die Wirkung einiger oxydirender Körper, und über die des Wassers gesagt ist. Gleichwohl gelingt es in diesem Falle nach einigen Versuchen allemal, eine dauernde Färbung hervorzu- bringen, wenn man entweder eine kleinere Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit anwendet, oder noch mehr Wasser hinzusetzt.

Die Anwesenheit freier oder gebundener salpetriger Säure, die vollkommen frei von Salpetersäure ist, wird im Gegentheil sogleich immer durch einen einzigen Tropfen schwefelsauren Eisenoxyduls angezeigt. Dieser merkwürdige Unterschied zwischen den Reactionen der Salpetersäure und salpetrigen Säure, der übrigens leicht zu erklären ist, giebt ein nützliches Kennzeichen zu ihrer Unterscheidung ab, dessen ich mich auch bei meinen Untersuchungen über die verschiedenen Verbindungen des Sauerstoffs und Stickstoffs bedient habe. Das Nähere darüber werde ich später der Akademie mitzuthellen die Ehre haben.

Die Methoden, zu deren Beschreibung ich nun komme, sind nicht blos bei den qualitativen Analysen anwendbar. Ich habe nämlich, nach Art der Chloro- und Alcalimeter von Herrn Gay-Lussac, ein *Nitrometer* construiert, mit Hilfe dessen man direct und in einigen Minuten bis nahe an  $\frac{1}{2}$  pr. C. die Menge freier oder gebundener Salpetersäure bestimmen kann, die in einer wässrigen Lösung enthalten ist. Dieses Instrument hoffe ich, wird hauptsächlich im Handel, bei der Prüfung des Salpeters und des salpetersauren Natrons, seine Dienste leisten, — welche man heut zu Tage durch längeres Auswaschen bewerkstelligt, — eine Methode jedoch, die meiner Meinung nach, auf weit weniger sichern Stützen fusst. Ohne mich hier auf die Beschreibung des Nitrometers einzulassen, wird es wohl genügen, zum Verständniß desselben anzuführen, dass es auf der Bestimmung der relativen Mengen von schwefelsaurem Ei-

senoxydul, gelöst in Schwefelsäure, beruht, die erforderlich sind, um zwei mit der nämlichen Säure bereitete Auflösungen zu färben. Die eine dieser Lösungen, vorher schon auf vorgeschriebene Weise bereitet, dient als Probestlüssigkeit, während man die andere dann erst macht, wenn man das Salz selbst untersucht; jedoch müssen dessen etwaige Chlorverbindungen zuvor durch ein Silbersalz niedergeschlagen sein.

Das schwefelsaure Eisenoxydul wird ferner, nach dem früher Gesagten, da von Nutzen sein, wo man sehen will, ob Schwefelsäure mit salpetriger Säure verunreinigt ist, — eine Art der Verunreinigung, die häufig im Handel vorkommt, und zuweilen auch, in Folge zu lang fortgesetzter Destillation, bei solchen Säuren Statt findet, die man für ganz rein hält. Selbst die Gegenwart von  $\frac{1}{200,000}$  salpetriger Säure wird in diesem Falle noch leicht durch eine rosenrothe Färbung durch Vergleichen aufgefunden.

Die Eigenschaft des Stickstoffes, unter Einwirkung des elektrischen Funkens mit Sauerstoff Salpetersäure zu bilden, ist zwar längst schon bekannt, doch hat man, soviel ich weiss, bis jetzt bei Analysen noch keine Anwendung davon gemacht. Das von mir vorgeschlagene, so äusserst empfindliche Reagens, wird nun die Mittel an die Hand geben, diese Eigenschaft des Stickstoffes ausser allen Zweifel zu setzen, und daraus einen positiven Charakter zur Erkennung dieses Gases zu entnehmen, dessen Gegenwart man früher nur aus seinen negativen Charakteren schliessen konnte, eine Art der Analyse, die doch immer sehr unzuverlässig ist. Hierbei genügt es, in einem kleinen, passend eingerichteten Eudiometer eine Mischung aus gleichen Theilen vollkommen reinen Wasserstoffs und Sauerstoffs über Quecksilber detoniren zu lassen, nachdem man dieser Mischung vorher eine gewisse Menge, z. B.  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{6}$  ihres Volums, von dem Gase zugesetzt hat, von dem man vermuthet, dass es stickstoffhaltig sei. Nach der Verbrennung spühlt man die innern Wände des Eudiometers mit etwas concentrirter Schwefelsäure, der schwefelsaures Eisenoxydul zugesetzt ist, ab, und wenn die gasartige Mischung nur irgend eine Spur freien oder gebundenen Stickstoffes enthalten hatte, so färbt sich die Säure rosa. Diese Methode, die ich hier nur summarisch angeführt habe, wird, meiner Meinung nach, in vielen Fällen von Nutzen sein; und ohne noch von der

Leichtigkeit zu sprechen, mit der sich diese schöne Erfahrung von Cavendish in einigen Minuten auf das Vollständigste wiederholen lässt, so hat sie mir doch schon zur Erkennung und Nachweisung verschiedener ziemlich fühlbarer Irrthümer gedient, denen man ausgesetzt ist, wenn man mehrere heut zu Tage übliche analytische Methoden anwendet, und die den Gegenstand einer besondern Abhandlung ausmachen werden.

Bei den Verfahrensweisen, die ich als tauglich beschrieben habe, um die Gegenwart der salpetrigen Säure und der Salpetersäure nachzuweisen, kann man das schwefelsaure Eisenoxydul durch schwefelsaures Kupferoxyd ersetzen; aber, um alsdann die violette Färbung zum Vorschein zu bringen, muss man diese Säuren gleichzeitig zu Stickstoffoxyd reduciren, und zwar dadurch, dass man sie längere Zeit hindurch mit solchen Körpern lebhaft schüttelt, die sich ihres überflüssigen Sauerstoffs bemächtigen, wie z. B. das Quecksilber, der Phosphor, die Phosphorwasserstoffgase und andere. Immer ist jedoch diese Methode complicirter, als die mit dem schwefelsauren Eisenoxydul, und ich füge noch hinzu, dass sie an Empfindlichkeit derselben bei weitem nachsteht. In Uebereinstimmung mit dem früher Erwähnten, können bei geschickter Anwendung nun auch umgekehrt diese Eigenschaften, die das Stickstoffoxyd in Verbindung mit dem schwefelsauren Eisenoxydul und schwefelsauren Kupferoxyd besitzt, noch dazu dienen, die geringsten Mengen dieser Metalloxyde in der concentrirten Schwefelsäure, oder dieser Metalle selbst im Quecksilber aufzufinden. Im erstern Falle fügt man zu dem Oxyde, das man untersuchen will, eine äusserst geringe Menge ganz reiner Salpetersäure oder salpetriger Säure hinzu, wenn es deren noch keine enthält, und schüttelt es lebhaft mit einigen Tropfen eisen- und kupferfreiem Quecksilber, welche diese Säuren zu Stickstoffoxyd, und das Eisenoxyd, wenn solches vorhanden ist, auf eine niedere Oxydationsstufe reduciren. Will man aber gegentheils die Reinheit des Quecksilbers prüfen, so geschieht der Versuch auf dieselbe Weise, nur dass alsdann die als Reagentien dienenden Säuren es sind, die vollkommen rein sein müssen. In beiden Fällen verräth die Färbung in Purpur, Rosa, Blau, Violett oder Lilla die Anwesenheit des Kupfers, Eisens, oder dieser beiden Metalle.

Dies ist kurz zusammengefasst der Hauptinhalt der vorzüglichsten Anwendungen, welche aus der Abhandlung hervorgehen, die ich dem Gutachten der Akademie später vorzulegen die Ehre haben werde. Wenn ich (bei der Beschreibung) in einige Details eingegangen bin, und dadurch diesen Brief verlängert habe, so geschah diess deswegen, um die Chemiker, denen es bekannt wird, von jetzt an in den Stand zu setzen, die von mir vorgeschlagenen neuen Hilfsmittel bei Analysen benutzen zu können, und mit deren Hilfe vielleicht einiges Licht über mehrere in der Theorie wie Praxis gleich wichtige Fragen zu verbreiten; wie z. B. über die freiwillige Bildung salpetersaurer Erden und Alkalien, *unter* oder *ohne* Mitwirkung animalischer Stoffe, über die der salpetrigen Säure und Salpetersäure, bei der Zersetzung über einander gehäufter organischer Materien, über die Existenz salpetrig-saurer Dämpfe in gewissen Nebeln, über die Verfälschung oder den Grad der Reinheit verschiedener in der Medicin, den Künsten und dem Handel vorkommenden Gegenstände.

## 2) Mineralchemische und krystallographische Notizen,

VON

Prof. FR. V. KOBELL,

*Epidot-Gabbro.*

In der Nähe von Grossarl im Salzburgischen findet sich ein gabbroartiges Gestein, bestehend aus grauem Diabase und aus einem dichten Mineral, welches weder Labrador noch Albit ist, sondern mit dem Epidot übereinkommt. Seine Eigenschaften sind folgende:

Ohne Spur von Spaltbarkeit; im Bruche splittrig und unebh.  
Farbe graulichgrün.

An den Kanten schwach durchscheinend, matt oder wenig fettartig schimmernd.

Hart zwischen Orthoklas und Quarz.

Spec. Gew. = 3,2.

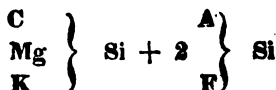
V. d. L. schwillt das Mineral an und schmilzt mit geringem Schäumen zu einem weisslichen Glase.

Von der Salzsäure wird es für sich nur unvollkommen zersetzt; nach dem Schmelzen bildet es eine vollkommene Gallerte.

Nach einer Analyse, welche einer meiner Zuhörer, Herr Besnard, unter meiner Leitung anstellte, besteht das Mineral aus

Kieselerde	40,00	-	20,78
Thonerde	26,46	-	12,35
Eisenoxyd	6,33	-	1,94
Kalkerde	20,66	-	5,80
Talkerde	8,60	-	1,39
Kali	1,50	-	0,25
			93,55.

Diese Mischung stimmt mit der Formel überein:



Es ist möglich, dass die Talkerde nur von eingemengtem Diallage herrührt, doch wurden zur Analyse sorgfältig solche Stücke ausgewählt, welche keinen Diallage zu enthalten schienen.

Das Mineral ist also dichter Kalkepidot und man könnte den Gabbro, welchen es mit Diallage zusammensetzt, zum Unterschied von Labrador-Gabbro, *Epidot-Gabbro* nennen.

Das *Erdöl* von Tegernsee enthält nach einer neuen Analyse, die ich damit anstellte, viel Paraffin, welches, hinlänglich gereinigt, vollkommen mit dem Reichenbach'schen übereinstimmt, dagegen kein oder nur Spuren von Kupion.

Die schönen Urkalksteine vom Pentelikon und Hymettus enthalten 0,8 — 1,2 pr. Ct. kohlensaure Talkerde.

An einem schönen Vesuviankrystall aus dem Piemontesischen beobachtete ich eine sehr stumpfe Pyramide in paralleler Stellung mit der Stammform. Die vier Flächen spiegelten das Licht hinlänglich, um gemessen werden zu können. Ich fand die Neigung derselben gegen oP annähernd = 175°. Daraus ergibt sich, dass diese Pyramide in Beziehung auf die Stammform  $\frac{1}{9}P$  ist, wonach ihr Randkantenwinkel 90° 36' 20'', ihr Scheitelkantenwinkel 173° 12' 44''. Es ist dieses wohl die stumpfste Pyramide, welche bisher im quadratischen System beobachtet



wurde. Der Krystall enthält ausserdem noch die Flächen von  $P$ ,  $\partial P$ ,  $P_{\infty}$ ,  $\infty P$ ,  $\infty P_{\infty}$  und die eines Dioktaeders.

Die von Mitscherlich zuerst beobachtete in der Form des Chrysoliths krystallisirende Frischschlacke wird von Salzsäure leicht und mit Gallertbildung zersetzt. Der in der Natur vorkommende Chrysolith wird nur von der Schwefelsäure zersetzt, bildet aber keine Gallerte.

An einer Krystalldruse von Bitterkalk aus dem Pinzgau im Salzburgischen beobachtete ich folgende neue Combination:

$$4R. - 2R. 4R^3. R^3.$$

Die Winkel des Skalenoeders  $4R^3$  sind:

$$x = 98^{\circ} 41' 22''$$

$$y = 141^{\circ} 59' 20''$$

$$z = 155^{\circ} 31'$$

Das Skalenoeder  $R^3$  kommt immer nur halbflächig vor, eine Erscheinung, welche schon von Levy beobachtet wurde. Merkwürdig ist, dass bald die linke, bald die rechte Hälfte an verschiedenen Individuen ausgebildet ist. —

### 3) *Fleisch durch Stickstoffoxyd vor Fäulniss zu bewahren.*

Schon vor einiger Zeit hatte Herr Guepin in einem Schreiben an die akademische Gesellschaft zu Nantes bekannt gemacht, dass es ihm gelungen sei, Fleisch mittelst Stickstoffoxyd vor Fäulniss zu schützen, indem dieses Gas den ganzen Sauerstoffgehalt des Gefässes, das zur Aufbewahrung des Fleisches dienen sollte, absorbire. In Folge dieser Mittheilung stellte bald darauf Herr Colin Versuche an, die die Wirksamkeit dieser Methode bekräftigen, so dass eine Taube, die er in ein Glasgefäss that, nach 48 Tagen noch ganz frisch war, ungeachtet am ersten Tage Gewitter Statt gefunden hatten. Ebenso hatten Fische nach Verlauf von 6 Wochen nicht die geringste Veränderung erlitten. Seine Methode besteht darin: dass man istens das zu schützende Fleisch frei schwebend, um der Luft an allen Sei-

ten Berührungsflächen zu lassen, in ein Gefäss hängt; es darauf Stens luftdicht verschliesst, und nur ein kleines Loch lässt, welches mit einem Pfropfen verschlossen werden kann, um hierdurch eine Glasröhre gehen zu lassen. Stens thut man in ein Kölbchen, an dem eine gebogene Glasröhre befestigt wird, hinreichend lang, um bis auf den Boden des Gefässes zu reichen, etwas Quecksilber und Salpetersäure; und leitet nun endlich Stens so lange Stickstoffoxyd in das Gefäss, bis dieses Gas im Ueberschuss da ist, worauf man die Röhre wieder herausnimmt und das Loch luftdicht verschliesst. Das auf diese Weise behandelte Fleisch verliert nach Angabe des Herrn Colin keine seiner Eigenschaften.

*Institut no. 114.*

#### 4) Neuer Kohlenwasserstoff.

In einer der letzten Sitzungen der Akademie stattete Herr Dumas, in Verbindung mit Herrn E. Peligot folgenden Bericht über eine neue, von ihnen entdeckte Kohlenwasserstoffverbindung ab, und über eine neue Reihe ätherartiger Verbindungen.

In unsrer letzten Abhandlung über das Methylen und den Holzgeist, haben wir die Existenz eines neuen Alkohols dargegethan (Siehe dieses Journal Bd. III. Pag. 369. ff.). Wie bekannt, kennt man bis jetzt zwei Arten von Kohlenwasserstoff,  $C^4 H^4$ , und  $C^8 H^8$ , wovon jeder für sich zwei Hydrate und eine grosse Menge ätherartiger Verbindungen bilden kann; auch weiss man ferner, dass es eine dritte solche Verbindung giebt, deren Formel  $C^{16} H^{16}$  ist; man hat bis jetzt die Verbindungen, die er bilden kann, noch nicht untersucht; und zum Beweise, wie regelmässig und zahlreich diese Reihe von polymerischen Kohlenwasserstoffarten ist, wird es genügen, die Entdeckung einer neuen Kohlenstoffverbindung, deren Formel  $C^{64} H^{64}$  ist, anzuzeigen. So hat man also 4 Kohlenwasserstoffarten, die der Zusammensetzung nach zwar identisch sind, doch, was die Anzahl der darin verbundenen Atome anbelangt, sich wie die Zahlen 1, 2, 4, 16 verhalten, eine Reihenfolge, die die Existenz dazwischenliegender, bis jetzt noch unbekannter Verbindungen vermuthen lässt.

Die neue Verbindung, deren Entdeckung wir hier ankündigen, erhält man durch Destillation des Aethals mit geschmolzener oder wasserfreier Phosphorsäure, und zwar als ein farbloses, ölartiges Liquidum, dessen Siedepunct ungefähr bei  $260^{\circ} C.$  ist. Man kann diesen Körper über Kalium destilliren, und die Analyse ist fast ganz so, wie die des Methylens und Doppeltkohlenwasserstoffs, aber seine Formel ist, wie wir schon angaben,  $C^{64} H^{64}$ .

Aus der Darstellung dieses Körpers, wie aus der Analyse des Aethals geht deutlich hervor, dass dieses letztere durch die Formel  $C^{64} H^{64} + H^4 O^2$  ausgedrückt werden kann; d. h. gleiche Volumina des neuen Kohlenwasserstoffs und Wassers. Destillirt man es mit Phosphorsäure, so verliert es sein Wasser, und die Kohlenstoffverbindung wird frei. Das Aethal ist daher ein neuer Alkohol, und da es sich bei Verseifung des Wallrathes oder *sperma ceti* bildet, so legen wir jener eben erwähnten Kohlenwasserstoffverbindung den Namen *Ceten* bei; und das Aethal wird demnach ein Bihydrat vom Ceten. Bei der Destillation einer Mischung von Aethal und Phosphorchlorid erhält man ein flüssiges, ölartiges Product, welches bei  $320^{\circ}$  siedet, und wenn man es anzündet, die Flamme an den Rändern grün färbt. Diess ist Chlorwasserstoffceten, welches der Analyse nach genau die Formel  $C^{64} H^{64} + Ch^2 H^2$  giebt, wonach es also eine Verbindung aus gleichen Raumtheilen Ceten und Chlorwasserstoffsäure ist, ganz übereinstimmend mit den analogen Verbindungen des Methylens und Alkohols. Bringt man Aethal mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so bildet sich Cetenschwefelsäure, welche erstarrt. Das cetenschwefelsaure Kali hat viel Aehnlichkeit mit einer Seife, und krystallisirt sehr gut in Alkohol. Diese Verbindung besteht aus:  $C^{64} H^{64} SO^3 + KO SO^3 + K^2O$ , einer Formel, die fast ganz mit der des weinschwefelsauren Kalis übereinstimmt. Endlich ist auch das Wallrath ein Körper, dessen Zusammensetzung bestimmt ist, und zwar besteht es aus: einem Atom Oleinsäure, einem Atom Margarinsäure und 3 Atomen Ceten mit 3 Atomen Wasser.

Diese Thatsachen werden genügen, um die Theorie des Cetens und seiner mannigfaltigen Verbindungen zu begründen; zugleich beweisen sie vollkommen die Analogie des Wallraths mit den Aetherarten, und wie ähnlich dem Alkohol und Holzgeist das Aethal hinsichtlich der Zusammensetzung ist. Die Verseifung des Wallraths geschieht demnach auch auf dieselbe Weise, wie die Scheidung der zusammengesetzten Aetherarten durch Kali, und die Analogie zwischen den fettigen Körpern und Aetherarten, die durch Herrn Chevreul und einen von uns (Herrn Dumas) dargethan ist, findet sich also auch in Bezug auf das Wallrath bestätigt. Nur schliesslich bemerken wir noch, dass die verschiedenen isomerischen Kohlenwasserstoffverbindungen, die wir hier erwähnt haben, um so constantere Verbindungen bilden, je kleiner ihr Atomengewicht wird, und dass also das Ceten in seinen Verbindungen am leichtesten zersetzt werden kann. Gegentheils ist der Siedepunct dieser einfachen und zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen um so höher, je grösser das Atomengewicht derselben wird. Später werden wir auf eine vollkommen genaue Weise die Siedepuncte einiger dieser analogen Verbindungen bestimmen.

# Vegetabilische Chemie.

---

## I.

*Ueber das Stärkemehl, das Cambium, den Nahrungs-  
saft und den Milchsaft der Holzpflanze, in  
phytophysiologicalher, chemischer und  
technischer Beziehung,*

VON

DR. THEODOR HARTIG,

Professor der Forstwissenschaft an der Universität zu Berlin.

**B**ereits zu Anfänge des vorigen Jahres habe ich auf den Stärkemehlgehalt der Waldbaumhölzer und auf das allgemein verbreitete Vorkommen dieses wichtigen Pflanzenbestandtheiles aufmerksam gemacht und die Beziehungen nachgewiesen, in welchen derselbe zum Vegetationsprocesse der Pflanzen steht. \*) Ich habe das Amylum als denjenigen Stoff bezeichnet, welcher von den Pflanzen für *künftige* Vegetationsperioden bereitet und aufbewahrt wird, in welchen — bei absolutem Mangel sämtlicher Assimilationsorgane — dennoch eine Herausbildung neuer Organmassen Statt finden soll. Nur das Pflanzenblatt und vielleicht (gewiss bei succulenten, blattlosen Pflanzen — *Cactus*, *Euphorbia* etc.) auch die Epidermis junger krautiger Triebe besitzt das Vermögen, den von den Wurzeln aufgesogenen rohen Nahrungssaft zu verarbeiten und in Bildungssaft umzuwandeln. Dem Stamm unserer Laubhölzer fehlen in der Frühperiode der Vegetation die Assimilationsorgane unbedingt. Dennoch geht in dieser Periode der Pflanzenwuchs am lebhaftesten von statten. Der ganze Frühwuchs der Pflanze fordert dem-

\*) Hartig, *Forstw. Conversations-Lexicon* S. 776.  
*Journ. f. prakt. Chemie.* V. 4.

nach einen Vorrath bereits assimilirten Nahrungsstoffes, und diesen finden wir als Amylum in allen Pflanzentheilen ruhend, die, ohne Assimilationswerkzeuge, diese erst aus sich selbst entwickeln sollen, — in allen Sämereien, in ausdauernden Wurzeln, Knollen einjähriger Pflanzen, endlich im blattlosen Stamm unserer Holzpflanzen während der Periode ruhender Vegetation.

Wie im Samenkorne der Stärkemehlgehalt als ein bereits assimilirter, in fester Form abgeschiedener Vorrath pflanzlichen Bildungsstoffes betrachtet werden muss, welchen die Mutterpflanze dem getrennten Embryo zu seiner selbständigen Entwicklung bis zur Herausbildung eigener Verdauungswerkzeuge mitgiebt, so ist auch in der älteren Holzpflanze das in der Vegetationsperiode des Herbstes abgeschiedene Stärkemehl als derjenige Stoff zu betrachten, aus welchem sich in der Frühperiode der Vegetation die Totalität der Knospenembryone zu Jahrestrieben entwickelt, deren Blätter erst mit Erlangung völliger Ausbildung und Entfaltung assimilationsfähig werden und dann auf Abscheidung neuen Bildungsstoffes für künftige Vegetationsperioden hinwirken.

Ich habe durch directe Versuche mit Bestimmtheit nachgewiesen, dass das Pflanzenblatt erst mit völliger Ausbildung und Entfaltung assimilationsfähig werde. \*) Da es nun eben so gewiss ist, dass der neue Jahresring der Hölzer, wenigstens in Beziehung auf die Menge der constituirenden Organe, schon vor völliger Entfaltung der Blätter im Frühjahr sich gestaltet, so geht daraus hervor, dass auch dieser zweite Theil der jähr-

\*) Hartig, *Forstw. Conversations-Lexicon* S. 854. Das dort angeführte Experiment mit *Vicia faba* wurde am 21. Jan. 1835 mit mehreren Holzpflanzen wiederholt und völlig gleiche Resultate gezogen. So wurden z. B. 6 Eichensämlinge von 1 — 6 Zoll Grösse der Samenlappen beraubt. Die jüngsten und kleinsten mit völlig geschlossener Terminalknospe, die mittelmässigen mit etwas entfalteter Terminalknospe, die grössten und ältesten mit entwickelten, jedoch noch nicht erharteten Blättern. Erstere erreichten eine Höhe von 6 Zoll und starben im April und Mai ab. Die mittelmässigen erreichten eine Höhe von 6 — 10 Zoll und starben im Juni, die ältesten wuchsen gar nicht mehr in die Länge, (da der Längenwuchs schon bei Beginn des Experimentes beendet war,) und starben im Juli ab. In allen Pflänzchen aber blieben die Blätter trotz des wesentlichen Längenwuchses auf derselben Entwicklungsstufe stehen, auf welcher sie standen, als die Samenlappen abgeschnitten wurden.

lichen Holzproduction wenigstens theilweise sich aus überwinterndem Bildungsstoffe entwickelt.

Wie, behufs der Entwicklung des Embryos im Samenkorne zur entfalteten Pflanze, nur der Zutritt von Sauerstoff und Wasser zum Stärkemehl der Samenlappen unter entsprechenden Temperaturgraden erfordert wird, so vermag auch in der Holzpflanze das im Frühjahr von den Wurzeln aufgesogene kohlen-saure Wasser, während seines Aufsteigens im Holzkörper des Baumes, das in den Organen desselben abgelagerte Amylum aufzulösen, und sich dadurch zum Bildungssaft zu gestalten. In diesem einfachen Auflösungsprocesse, hervorgerufen durch den Sauerstoff des kohlen-sauren Wassers, beruht allein die grössere Consistenz und Schwere, so wie der grössere Zuckergehalt des im Frühjahr aufsteigenden, sogenannten *rohen Nahrungssaftes* (*liquor xylinus* Schulz) in höheren Pflanzentheilen, da die aufsteigende Säftemasse, je grösser die Anzahl mit Stärkemehl angefüllter Organe ist, welche sie durchdrungen hat, um so concentrirter sein muss.

Die Auflösung des Stärkemehls im Frühsaft der Bäume kann demnach unmöglich roher Nahrungssaft genannt werden, um so weniger, da wirklich schon im Aufsteigen des Safts ein grosser Theil desselben von den Markstrahlen der Rinde zugeführt wird, wo er das sogenannte *Cambium* (Du Hamel) darstellt.

Ich habe diesen Pflanzenbestandtheil im verwichenen Frühjahr einer sorgfältigen Prüfung unterworfen und ihn in sämtlichen, von mir untersuchten Holzpflanzen von gleicher Beschaffenheit gefunden. Man findet ihn in dem Zeitraum vom Knospenaufbruch bis zur Entfaltung der ersten Blätter, als eine klebrige, ungefärbte, consistente, süsslich schmeckende Flüssigkeit, scheinbar zwischen der Rinde und dem Holz abgelagert. Die Rinde löst sich zu dieser Zeit sehr leicht vom Holze und man gewahrt alsdann das Cambium sowohl auf der äusseren Fläche des Holzkörpers, als auf der innern der Rinde. Diess hat zu der zweifach irrigen Meinung geführt, das Cambium sei von den Blättern assimilirter Bildungsstoff, welcher sich von diesen in den Stamm zurückbewege, zwischen Rinde und Holz ausgeschieden, sich hier frei ablagere, und zu den Organen der neuen Jahreslage sich gestalte. Ersteres widerlegt sich

von selbst, denn das Cambium ist früher da als die Blätter, kann daher nicht von diesen bereitet werden. Letzteres wird durch genaue anatomische Untersuchung wiederlegt. Das Cambium ist nämlich durchaus nicht frei zwischen Rinde und Holz abgelagert, sondern nichts Anders, als der Inhalt der zartesten, eben erst entstandenen Holzzellen des neuen Jahrringes und deren Intercellular-Räume. Bei der gewaltsamen Trennung der Rinde vom Holzkörper zerreißen die feinen Membranen der neuen Zwischenbildung sehr leicht, die Rinde löst sich daher ohne Mühe ab, — die zerrissenen zarten Gefässe lassen ihren Saft ausströmen und dieser häuft sich auf beiden Seiten des Risses an. Man behandle nur das Zarte seiner Beschaffenheit gemäss und man wird stets eine ununterbrochene Gemeinschaft der Organe vom Centrum der Markröhre bis zur Epidermis vorfinden. Wird diese Gemeinschaft zur Zeit, in welcher die Rinde sich löst, aufgehoben, so erfolgt die Trennung der Organe durchaus nicht zwischen Rinde und Holzkörper, sondern innerhalb der neuen Holzlage selbst, und man wird stets, sowohl auf der äusseren Holz- als auf der inneren Rindenfläche, die jugendliche Membran zerrissener langgestreckter Holzfasern vorfinden.

Untersuchen wir das *Cambium* der Holzpflanzen näher, so ist eine Aehnlichkeit desselben mit dem Milchsafte solcher Pflanzen\*), welche wirkliche Lebenssaftgefässe führen, gar nicht zu verkennen. Bei den meisten Holzarten zeigt sich das Cambium als eine schwach milchfarbige Flüssigkeit. Nur bei den Linden fand ich es völlig ungefärbt. Die grösste Aehnlichkeit mit dem Milchsafte trat bei der Silberpappel und der Esche hervor. Bei Ersterer verlor das Cambium, ganz wie der Milchsaft der Ahorne u. s. w. beim Austrocknen seine Milchfarbe, und wurde honigartig, durchsichtig, opalisirend, süss. Durch Anfeuchtung stellt sich die weisse Farbe wieder her. Durch Alkohol gerinnt die Masse sogleich zu weissen Lappen. Bei der Esche war ausserdem, neben einem schwach

\*) Ich bekenne meinen Irrthum, wenn ich früher, theils durch die Identität des Cambiums mit dem wahren Michsaft, theils durch die Beobachtung eigenthümlicher, der Lebenssaftgefässe ähnlicher Organe verleitet, allen Holzpflanzen wahre Lebenssaftgefässe zuschrieb.

süsslichen, noch Amylum-Geschmack nicht zu verkennen. Folgendes Verhalten kommt dem Cambium sämmtlicher von mir untersuchten Holzarten zu:

Die klebrige, süsslich oder schwach nach Stärkemehl schmeckende Flüssigkeit, meist von weisslicher Färbung, besteht aus runden regelmässigen Kügelchen, die beim Austrocknen zu einer homogenen, honigartigen Masse verschmelzen. Im Wasser treten mehrere der Kügelchen zu einem grösseren zusammen und diese zeigen dann, wie die Kügelchen des Milchsafte, lebhaftes Molekular-Bewegung. Jod giebt dem Saft die selbe gelbe Färbung, wie dem Lebenssaft. Alkohol bringt die Masse zum Gerinnen. Säuren und ätzende Alkalien äussern keine Wirkung. Vergleicht man hiermit, was ich a. a. O. (S. 715.) über das Verhalten des Milchsafte der Ahorne gesagt habe, so wird einleuchtend, dass eine grosse Uebereinstimmung in der Natur beider Pflanzensäfte herrsche. Diess wird noch mehr durch meine neuesten Untersuchungen des Saftgefässsystemes und der Milchsäfte der Euphorbien bestätigt. Hier enthalten die Lebenssaftgefässe nicht allein *Milchsaft (latex Sch.)*, sondern *wirkliches Stärkemehl* in grosser Menge, im Milchsafte der Gefässe schwimmend, welches sich bisweilen so anhäuft, dass dadurch die innere Höhlung des Gefässes ganz verstopft wird. Bei den blättrigen Euphorbien (*Euph. characias, epithymoides etc.*) ist das Amylum einfach stabförmig, bei den fleischigen, cactusähnlichen Euphorbien (*Euph. mamillaria, clara, caput medusae, erosa etc.*) ist der Stab an beiden Enden doppelt angeschwollen, in der Form eines Schenkelknochens. Die nahe Verwandtschaft beider Stoffe, des Milchsafte und des Stärkemehls, wäre somit wohl als erwiesen anzusehen.

Eben so nahe, wie der Milchsaft dem Stärkemehl, steht diesem das *Cambium*. Untersucht man den Holzkörper der Holzpflanzen im Frühjahr, vor Beginn der Vegetation, so entdeckt man, durch Prüfung mit Jod, überall in den Zellen des Holzes wie der Rinde körniges Amylum, welches durch Jod eine bestimmte blaue Farbe erhält. Mit Beginn der Saftthätigkeit verliert das der Rinde zunächst liegende Amylum des Holzkörpers zuerst seine scharfe Begrenzung und körnige Beschaffenheit, seine Auflösung ist nicht zu verkennen, und nun wird diese durch Jod gelb gefärbt. Die äussersten Zellenschichten



des vorjährigen Holzringes enthalten nur Cambium, die tiefer liegenden, durch Jod sich gelb färbenden Cambium mit einzelnen durch ihre blaue Farbe sich scharf bezeichnenden Amylumkörnchen. Tiefer im Holze mehrt sich die Menge der Amylumkörnchen allmählig, die innersten Holzröhren enthalten noch reines Amylum in Masse und im ungelösten Zustande. Je länger die Saffthätigkeit dauert, um so tiefer dringt die Auflösung des Stärkemehles ins Holz ein, bis zu Ende derselben sämmtlicher Amylumgehalt des Holzkörpers aufgelöst und zu Cambium umgewandelt ist. Somit wäre dann auch der Uebergang aus Stärkemehl in Cambium und der physiologische Zusammenhang der 4 Pflanzenstoffe — *Nahrungssaft, Cambium, Milchsaft, Stärkemehl* dargethan.

Aber nicht allein in physiologischer, sondern auch in technischer Beziehung erhält das Stärkemehl des Holzes eine besondere Wichtigkeit.

Zuerst ist es sehr wahrscheinlich, derjenige Holzbestandtheil, und nicht die Pflanzenmembran, aus welcher *Braconnot* durch Behandlung mit Schwefelsäure Gummi und Zucker darstellte. Es ist ferner allein der Stärkemehlgehalt des Holzes, welcher dem mehlförmig zerkleinten Holze einen geringen Grad von Ernährungsfähigkeit für Menschen und Thiere giebt. J. H. P. von Autenrieth. (*Gründliche Anleitung zur Brodzubereitung aus Holz*. Tübingen 1834) ist der Meinung, dass die Holzfaser es sei, welche bei der Brodbereitung durch wiederholtes Backen, in eine stärkemehlähnliche Substanz sich verwandle. Vor kurzem erhielt ich zufällig ein von ihm selbst verfertigtes Holzbrod, und zwar aus Lindenholz. Mikroskopische Untersuchung lässt sehr deutlich die völlig unveränderte Holzfaser erkennen, die Prüfung mit Jod sehr bestimmt den Gehalt an Pflanzenmembran von dem beigemengten, durch die Zerkleinerung der Holzzellen frei gewordenen Stärkemehl unterscheiden. Beide Stoffe sind, selbst im fertigen Brode, so scharf geschieden, dass die Idee einer Amylumbildung aus Pflanzenmembran, auf den ersten Blick mit bewaffnetem Auge, hinwegfällt. Allein der Stärkemehlgehalt der Pflanzenzelle, wie er schon im rohen Holze vorhanden ist, liefert den nährenden Bestandtheil des Holzbrodes.

Vorzüglich erhält das Stärkemehl des Holzes eine überaus

wichtige Bedeutung in technischer Hinsicht als Princip der Zerstörung des Holzes. Wie das Stärkemehl der Samen und Knollen unter freier Einwirkung von Feuchtigkeit, Wärme und Luft so leicht und rasch zur Mutter niederer Pilzformen wird, so ist auch das Stärkemehl des Holzes unter entsprechenden Bedingungen die Ursache eines Werdens niederer Pilzformen im Innern des Holzkörpers selbst. Die Zustände, in welche, durch die Vegetation dieser, nur dem Holzkörper eigenthümlichen Pilzgebilde, das Holz versetzt wird, sind schon lange gekannt und wurden mit den technischen Ausdrücken *Roth- und Weissfäule*, *Roth- und Weissstreifen*, *verborgener Zunder*, *Astschwamm*, im verarbeiteten Holze mit dem Namen *Trockenmorder*, *dry rot*, *pouriture seche*, bezeichnet; — die bisher unbekannte Ursache dieser Zustände wurde von mir bereits vor mehreren Jahren in einer Abhandlung: (*Ueber Verwandlung der Pflanzen-Zelle zu Pilz und Schwammgebilden*, Berlin 1833 bei Lüderitz) erörtert. Die, nur dem Innern des Holzkörpers angehörenden, nie äusserlich auftretenden Pilzformen des Holzes bezeichnete ich dort mit der Benennung *Nachtfaser*, *hystomyces*, die aus ihrer Vegetation hervorgehende Krankheit lebender Bäume mit dem Ausdruck: *Enantheme*.

Nachdem wir das Princip der Zerstörung des Holzes kennen gelernt haben, dürfte sich leichter ein Mittel auffinden lassen, die Dauer des Holzes zu steigern. Jedes Mittel, welches dem Stärkemehl überhaupt die Fähigkeit raubt, aus sich selbst Pilzformen zu erzeugen, muss auch, auf das Stärkemehl des Holzes angewendet, die Dauer der Hölzer mehren.

Schon vor mehreren Jahren wurde ich auf das Vorkommen des Stärkemehls im Holzkörper der Waldhölzer durch Behandlung der Objecte mit Jod bei phytotomischen Untersuchungen aufmerksam gemacht, ohne dass es mir glückte, dasselbe vollständig zu isoliren und in grösserer Menge darzustellen. Im Laufe dieses Winters ist es mir gelungen, durch Anwendung *geeigneten Materials* diess zu bewirken und ich glaube, dass die vorläufige Mittheilung einiger, wenn auch wenig vollständiger Resultate nicht ganz werthlos sein dürfte.

Das Stärkemehl der Hölzer ist durch alle Theile des Stammes, sowohl unter, als über der Erde vertheilt. Es ruht in der gewöhnlichen Zellenform, sowohl im Innern der Zellen des

Parenchyms, als des Prosenchyms, doch ist im Allgemeinen das Erstere reicher an Amylum als das Letztere, das unterirdische Holz reicher als das des Stammes und der Aeste. Indess finden hier bei verschiedenen Holzarten einzelne Ausnahmen Statt. Bei *Aesculus hypocastanum* ruht das Stärkemehl vorzugsweise im Holze der Wurzel und zwar in solcher Menge, dass ich aus den Wurzeln junger Pflanzen bereits bis 26 pr. C. des Holzgewichtes an völlig reinem Amylum gezogen habe. Weniger reich ist das Stammholz, am wenigsten das Ast- und Zweigholz. Die *Markröhre*, junger Triebe ist fast ganz frei davon. In *Fagus sylvatica* und *Carpinus betulus* sind vorzugsweise die jüngsten Triebe, und in diesen die *Markröhre* und die sehr grossen Markstrahlen mit Stärkemehl erfüllt, weniger das Wurzelholz, am wenigsten das Stammholz. In allen Theilen ist aber das Vorkommen fast nur auf das Parenchym der Pflanze beschränkt, während bei *Aesculus*, *Tilia*, *Populus*, das Stärkemehl ziemlich gleichmässig im Parenchym und Prosenchym vertheilt ist. In den *Salix*-Arten findet sich das Stärkemehl vorzüglich reichlich in dem Parenchym zwischen den Fasergefässlagen der Rinde, häufiger in der Wurzel als in überirdischen Pflanzentheilen.

Den *Nadelhölzern* fehlt das Amylum bis auf geringe Spuren fast gänzlich. Bei ihnen werden die Assimilations-Organe von einem Jahre auf das andere übertragen, wesshalb die physiologische Nothwendigkeit überwinternden Bildungstoffes wegfällt. *Bei den immergrünen Nadelhölzern werden die Verdauungswerkzeuge selbst, bei den sommergrünen Pflanzen der Stoff zur Herausbildung derselben von einem Jahre auf das andere übertragen.*

Die *Quantität* des in den Holzarten enthaltenen Stärkemehls ist so sehr verschieden, dass ich darüber noch keine bestimmten Zahlverhältnisse mitzutheilen vermag. Nicht allein die verschiedenen Holzarten, und ein und dieselbe Holzart in verschiedenen Baumtheilen liefern verschiedene Resultate, sondern man erhält auch aus denselben Stammtheilen gleicher Holzarten aber verschiedener Individuen, Differenzen von 5 — 20 pr. C. Da wo in diesen Fällen die Differenz sehr gross ist, tritt ein bedeutender Zuckergehalt an die Stelle des Stärkemehls. So erhielt ich z. B. aus den Wurzeln der Rosskastanie auf gutem Boden und unter günstigen Standortverhältnissen

26 pr. C. des Holzgewichts an Stärkemehl, aus derselben Holzart, unter ungünstigen Standortsverhältnissen vegetirend, nur 6 pr. C. Stärkemehl, dabei aber, durch rasches Abdampfen des Waschwassers 4 pr. C. des Holzgewichts honigfarbenen, dickflüssigen Sirup, an dessen Stelle oxalsaure-Salze, wenn das Abdampfen des Waschwassers 6 — 8 Stunden verzögert wurde.

Das Stärkemehl des Holzes besteht, wie das der Samen aus kleinen Zellen, in denen die eigentliche Stärkemehlsubstanz enthalten ist. Die äussere Membran der Zelle (*Amidine*) ist wie dort Pflanzenmembran und der Inhalt (*Dexerin*) eine körnige, bei frischem Amylum wie es scheint in einer Flüssigkeit schwimmende Masse, welche allein durch Jod blau gefärbt wird.

Die Farbe der Holzstärke ist meist ein lichtes Grau, bei *Aesculus hippocastanum* und den *Salix*-Arten so wie bei *Acer* fast weiss. Genauer untersucht habe ich das Amylum von *Aesculus* und *Tilia*. Ersteres ist in seinem chemischen Verhalten vom Stärkemehl des Weizens und der Kartoffel in Nichts verschieden. Mit kochendem Wasser schwellen die Häute bedeutend auf und liefern einen hellen Kleister, der weder in Geruch noch in Geschmack vom Weizen-Kleister zu unterscheiden ist. In kaltem Wasser und in Alkohol ist die Stärke unauflöslich. Jodlösung färbt das Stärkemehl schön und tiefblau, ätzende Alkalien vernichten die blaue Farbe und bringen dieselbe Wirkung hervor wie das Aufkochen in Wasser. Säuren stellen die blaue Farbe wieder her. Die Auflösung der Holzstärke in kochendem Wasser wird sowohl durch Bleioxydacetat mit weisser, als durch Galläpfelinfusion mit gelblicher Farbe gefällt.

Das nach dem Auswaschen und Abtrocknen lichtgrau gefärbte *Amylum der Linden* zeigt im allgemeinen dasselbe Verhalten, doch kommt hier die Eigenthümlichkeit der Farbenänderung in ein schönes Roth hinzu, welches, wenn es einmal erzeugt ist, weder von Säuren noch von Alkalien zerstört, durch Jod tiefblau wird. Ich habe zu meinen Untersuchungen die *Wurzeln* alter Linden angewendet.

Was nun endlich die Darstellung der reinen Holzstärke an-

belangt, so beruht diese in so einfachen Manipulationen, dass sie im Grossen sehr leicht zu bewirken sein wird. Aus dem, was ich über das Vorkommen der Holzstärke bereits gesagt habe, geht hervor, dass nur das Winterholz — Holz in der Zeit vom Abfall des Laubes bis kurz vor Beginn erneuter Saft-circulation gefällt — ein geeignetes Material darbietet. Das wohl getrocknete Holz muss alsdann bis zu einem Grade zerkleinert werden, in welchem sämtliche Zellen zerrissen sind. Dabei darf aber ein gewisser Grad der Zerkleinerung nicht überschritten werden. Sie darf nicht so weit gehen, dass die Holzfaser sich eben so lange oder länger als das Amylum im Wasser suspendirt erhält, indem die weitere Darstellung nur im Auswaschen der Spähne mit kaltem Wasser beruht. Man erhält dadurch ein durch Holzstärke weissgefärbtes Waschwasser. Nach 5 — 10 Minuten haben sich aus diesem Wasser die noch beigemengten Reste von Pflanzenmembran niedergeschlagen. Die Milch wird alsdann behutsam abgegossen, worauf sich aus ihr allmählig die reine Stärke niederschlägt, während sich die Flüssigkeit abklärt. Das geklärte Waschwasser, in welchem sich stets noch eine Menge Stärke suspendirt erhält, kann dann noch 1 oder 2 Mal zu erneutem Auswaschen angewendet werden.

Es ist einleuchtend, dass hierbei alles auf eine gehörige Zerkleinerung des Materials ankommt. Diese allein behufs der Stärkemehlbereitung vorzunehmen, würde allerdings zu kostspielig sein. An vielen Orten liefern aber die Sägemühlen ein bis jetzt meist völlig werthloses Material, die Sägespähne, welche, wenn sie getrocknet und auf der Mühle gemahlen werden, zum Auswaschen der Holzstärke hinreichend vorbereitet sind.

Bedenkt man ferner, dass in jungen 1 — 6jährigen Samenpflanzen der Laubhölzer mindestens dieselbe Gewichtsmenge an Stärke enthalten ist, als in der Kartoffel, dass in einem Samenschlage oft Millionen von Pflänzchen überflüssig sind, deren Hinwegnahme nicht allein unschädlich, sondern meist so vortheilhaft auf den Wuchs der dominirenden Pflanzen einwirkend ist, dass ihre Hinwegschaftung längst zum Princip der Waldwirthschaft geworden sein würde, wenn sie nicht mit zu grossen, sich *augenblicklich* nicht vergütenden Kosten verknüpft

wäre, so wird man zugeben, dass auch von dieser Seite der Gegenstand wenigstens beachtenswerth ist \*).

Berlin im Juli 1835.

\*) Der Herr Verf. vorstehender verdienstvoller theoretisch und praktisch gleichbeachtungswerther Abhandlung ist so gütig gewesen, dem Unterzeichneten eine Probe Holzstärke von *Aesculus hypocaustanum* mitzutheilen. Diese erscheint etwas graugelblich von Farbe, theils fein pulverig, theils zu kleinen, härtlichen, schwierig zu zerreibenden, einigermassen zähen, unregelmässig kantigen Klümpchen vereinigt; überhaupt fühlt sich dieses Stärkemehl etwas hartkörnig an und beim Kauen leisten jene Klümpchen mehr Widerstand, als bei der Weizenstärke. Der Geschmack ist ziemlich derselbe, nur kam er mir etwas wenig schrupfend und kratzend vor, was indess möglicher Weise auf einer Täuschung beruhen könnte. Im trocknen Zustand ist sie völlig geruchlos, beim Kochen mit Wasser entwickelt sie blos den eigenthümlichen reinen Kleistergeruch. Bei den wenigen flüchtigen Versuchen, welche ich damit anstellen konnte, erschien mir dieses Holzstärkemehl indess, analog dem Sago, mit ungleich festern, durch Kochen ungleich schwieriger zertheilbaren Tegumenten, als das Weizenstärkemehl, begabt zu sein. Zu verschiedenen Malen habe ich bis 10 Gran mit 2 — 3 Drachmen Wasser eine halbe Stunde und darüber, unter fortwährender Erneuerung des verdampften Wassers, anhaltend gekocht, endlich die Flüssigkeit zur Hälfte verdampft, aber nur eine dickliche schleimige Flüssigkeit und keinen consistenten, gallertartigen Kleister erhalten. Die mässig aufgequollenen Stärkeklümpchen schlugen sich kaum verändert, mehr oder weniger flockig daraus nieder. Diess stimmt nicht ganz mit der Angabe des Herrn Verf., der jedoch vielleicht frisch ausgewaschenes Stärkemehl zu seinen Versuchen angewendet, in welchem Zustande die Holzstärke vielleicht leichter löslich ist. Meine Versuche lieferten übrigens dieselben Resultate, ich mochte die Stärke zuvor in kaltem Wasser erweicht und nachher mit kochendem Wasser aufgefrischt oder dieselbe unmittelbar mit dem letztern in Berührung gesetzt haben. In kaltem Wasser quoll die Holzstärke mässig auf, ohne sich dadurch zu zertheilen, wenn sie nicht stark und anhaltend gerieben wurde. Beruhen diese Beobachtungen nicht auf einem Irrthum, so würden sie eine auffallende Analogie dieser Holzstärke mit dem verwandten Sago begründen. Von Jod wurde die Lösung schön indigblau gefärbt. Eisenchloridlösung lieferte keinen Niederschlag in der Lösung und färbte die Holzstärke selbst nur rein gelb; der oben angemerkte schrumpfende Geschmack lässt sich daher wenigstens nicht von Gerbestoffgehalt ableiten. Ob von Aesculin oder Aesculinsäure und dergl., oder von einem dem Fuselöl analogen Körper, bedarf weitere Untersuchungen im grösseren Massstabe. Unter dem Mikroskop erschienen die einzelnen Körnchen der Holzstärke nur wenig minder durchsichtig, wie

## II.

*Untersuchungen über die Weine und andre gegohrne Getränke,*

von

C. BECK,

Professor der Chemie und Botanik an der Universität zu Neuyork.  
(Edinburg new Philos. Journ. April bis Juli 1835 S. 145 aus: the Amer.  
Journ. Science and Arts Vol. XXVIII. p. 42.).

Da ich kürzlich mit einer Reihe von Versuchen beschäftigt war, um das Verhältniss des in mehreren Arten von Wein und andern gegohrnen Flüssigkeiten erhaltenen Alkohols zu bestimmen; so fand ich mich bewogen, einige andre mit ihrer Geschichte in Verbindung stehende Punkte zu untersuchen. Die Resultate dieser Untersuchungen mache ich jetzt in einer gedrängten Form bekannt.

die der Weizenstärke, aber etwas kleiner als die grösseren unter diesen Letzteren, auch gleichmässiger in Hinsicht auf Form, die jederzeit sphärisch war. Fremdartige Substanzen konnte ich nicht darin entdecken.

Was die Zuckerbildung aus der Holzfaser oder der Holzmembran, wie der Herr Verf. sich ausdrückt, anlangt, so verdient diese nach Vorstehendem allerdings eine Revision, die indess, wenn die bisherigen Analysen der reinen Holzsubstanz (Lignin) richtig, wohl zu Gunsten der früheren Beobachtung ausfallen und phytochemisch wichtige Verwandtschaft des Amylons und der Holzsubstanz neuerdings begründen würden.

Des Herrn Verf. interessante Beobachtungen über die Bedeutung des Amylons für die Vegetation begründen eine naheliegende Analogie desselben mit der des Fetts in dem thierischen Organismus, namentlich im Embryo und in den ersten Perioden des Wachstums Neugeborner, versteht sich, nur innerhalb gewisser Grenzen, gemäss der wesentlich verschiedenen Vorgänge vegetabilischer und animalischer Reproduction. Auch das Pflanzenreich ist bekanntlich reich an Fetten, die indess hier nur Auswurfsstoffe und ohne directen Einfluss auf die Vegetation zu sein scheinen.

Was der Herr Verf. bei dieser Gelegenheit über die Bedeutung des Cambiums bemerkt, ist sicherlich dem Wesentlichen nach durchaus naturgemäss, wie bedeutenden Autoritäten es auch hier entgegen tritt. Die vermeintliche absteigende Bewegung von durch die Blätter bereiteten Bildungssäften, scheint in der That nicht minder auf Täuschung zu beruhen, als die neuerlich von einem Genfer Naturforscher behauptete excernirende Thätigkeit der Wurzeln, welche die

*Zusammensetzung des Weines.* — Die Zusammensetzung des Weines ist sehr veränderlich. Die in demselben gefundenen Substanzen sind Wasser, Alkohol, unzersetzter Zucker, Gummi, Extractivstoff, Pflanzen-Eiweiss, Essigsäure, doppelt weinsteinsaures Kali, weinsteinsaurer Kalk, weinsteinsäure Kali-Thonerde, schwefelsaures Kali, Chlornatrium und, bei den rothen Weinen, rother Farbestoff und in den Champagnerweinen Kohlensäure.

*Essig und Kohlensäure.* — Essigsäure wird oft in den Weinen aus nördlichen Ländern und in umgeschlagenen Weinen gefunden. Sie bildet sich auf Kosten des Alkohols. Fast alle Weine zeigen jedoch die saure Reaction. Bei Champagner rührt dieselbe von der freien Kohlensäure her, aber bei andern von dem doppelt weinsteinsäuren Kali. Das Aufbrausen, welches man, wenn kohlenensaures Kali zum Weine hinzugesetzt wird, bemerkt, und die darauf folgende Präcipitation sind die Resultate von der Wirkung dieser überschüssigen Weinsteinsäure, so wie des erfolgenden Freiwerdens eines Theiles weinsteinsäuren Kalkes, den dieses Salz gewöhnlich enthält.

*Aepfelsäure.* — Es ist oft behauptet worden, dass Wein Aepfelsäure enthalte, und nach Chaptal soll ein äpfelsaurer Kalk durch Hinzusetzen von Kalkwasser zum Weine gebildet werden; — welcher Meinung Herr Brande auch beizutreten scheint. Aber das Dasein dieser Säure wird, wenn nicht widerlegt, doch wenigstens dadurch zweifelhaft gemacht, dass nach dem Hinzusetzen sowohl von Ammoniak oder Kali, als auch von Kalk

Vorthelle des Fruchtwechsels und der Brache, so wie den Umstand erklären soll, dass die Vegetation mancher Pflanzen durch die Nachbarschaft anderer (oder deren Ueberbleibsel und Excrete im Boden) mehr oder weniger gefährdet wird.

Gewiss dürfen wir von dem Herrn Verf. noch viele schätzbare Aufklärungen erwarten, auf dem, zwar mit Schwierigkeit mancherlei Art übersäeten Felde seiner wissenschaftlichen Thätigkeit, wo indess gründlicher und vorurtheilsfreier Beobachtung, umsichtig angestellten Versuchen und scharfer Sichtung und Combination gewonnener Resultate noch eine reiche Ausbeute wissenschaftlich interessanter und praktisch nutzbarer Thatsachen harret, wie vorliegende Abhandlung zeigt, die allerdings mehrere, noch genauerer Erörterung bedürftige Punkte enthält.

Schweigger-Seidel.



ein unauflöslicher Niederschlag erfolgt. Nun sind die äpfelsauren Salze dieser Alkalien sehr auflöslich, und wir können daher den in allen diesen Fällen erfolgten Niederschlag der Sättigung des, in dem doppelt weinsteinsäuren Kali enthaltenen Ueberschusses an Weinsteinensäure mit Sicherheit beimessen, wodurch der unauflösliche weinsteinsäure Kalk, der gewöhnlich damit verbunden ist, frei wird.

*Pflanzeneiweiss.* — Die Trauben enthalten nach Berzelius einen kleinen Antheil von dieser Substanz, die er in seinem Lehrbuche beschrieben hat. Bei Untersuchung einer Probe amerikanischen Weines, der reiner Traubensaft sein sollte, fand ich, dass, als ich denselben bis zu ungefähr einem Achtel seiner Masse abdampfen liess, nach Hinzusetzen eines Theiles Alkohol, eine dunkle Substanz abgesetzt wurde, die in Wasser und in einer Ammoniakauflösung auflösbar, aber in Schwefelsäure unauflösbar war. In diesen Rücksichten stimmte dieselbe sehr wohl mit der von Berzelius gegebenen Beschreibung des Pflanzeneiweisses überein. Reiner Madeira auf dieselbe Weise behandelt, gab einen beträchtlichen weissen Niederschlag von salzigen Substanzen.

*Schwefelsaures Kali.* — Die Gegenwart von Schwefelsäure in Weinen erhellt deutlich aus dem dichten Niederschlage, der nach dem Zusetzen von salzsaurem Baryt entsteht. Ich glaube nicht, dass irgend eine andre Substanz, ausgenommen Kohlensäure, diese Wirkung hervorbringen würde, aber das kohlensaure Salz würde in Salzsäure auflöslich sein, was mit dem in Rede stehenden Niederschlage nicht der Fall ist.

*Weinsteinsäures Kali und weinsteinsaurer Kalk.* — Das doppelt weinsteinsäure Kali ist einer von den häufigsten festen Bestandtheilen des Weines, und der weinsteinsäure Kalk ist, wie bereits bemerkt, meistens mit demselben verbunden. Es rührt wahrscheinlich grösstentheils von der Anwesenheit dieser Salze her, dass, wenn zum Weine essigsaures Bleioxyd oder salpetersaures Zinnoxid, Quecksilberoxyd oder Silberoxyd hinzugesetzt wird, dichte Niederschläge erfolgen. Auf diese Weise werden unauflösliche weinsteinsäure Salze mit den Metalloxyden gebildet.

*Weinsteinsäure Kalithonerde.* — Dieses Salz ist nach Berzelius besonders den deutschen Weinen eigenthümlich.

**Farbestoff.** — Bei den weissen Weinen rührt die Farbe, wie man glaubt, von dem Extractivstoffe her; aber bei den rothen Weinen ist Gerbestoff und Farbestoff vorhanden, von welchen der letztere nach Robiquet in krystallinischer Form erhalten werden kann.

Rothe Weine werden zuweilen von Weinhändlern nachgeahmt, indem sie zum weissen Weine andere Farbestoffe hinzusetzen, wie zum Beispiel: Brasilienholz, Blauholz, rothe Rüben, Hollunderbeeren u. s. w. Die Entdeckung dieser Verfälschungen hat die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf sich gezogen.

Vogel schlägt vor, den verdächtigen Wein mit basischem essigsauerm Bleioxyde zu mischen. Reiner Wein giebt mit diesem Reagens einen graulich grünen Niederschlag; Wein, der mit Brasilienholz oder Hollunderbeeren gefärbt wird, giebt einen indigoblauen Niederschlag; und wenn die rothe Rübe oder Sandelholz gebraucht worden war, dann war der Niederschlag roth. Es folgen hier die Resultate meiner Versuche mit dem basischen essigsaueren Bleioxyde.

Wurde dasselbe dem reinen Madeiraweine zugesetzt, so war der Niederschlag von einer hellgelben (Sahn-) Farbe.

Bei reinem Portweine gab dasselbe einen graulichen, ein wenig grünen Niederschlag.

Mit einem Aufgusse von Blauholz hatte der durch das basische essigsauere Bleioxyd bewirkte Niederschlag eine dunkle Purpurfarbe; war der Farbestoff reichlich mit Wasser verdünnt worden, so war der Niederschlag nicht so dicht und bleifarbig.

Mit einem Aufgusse von rother Rübe war der Niederschlag von brauner Farbe (*puce*). Wurde der Aufguss reichlich verdünnt, so war der Niederschlag von blassrother (Lachs-) Farbe.

In einem der Weine, den ich untersuchte, gab das basische essigsauere Bleioxyd einen beträchtlichen purpurfarbigen Niederschlag, dem ähnlich, der durch das Hinzusetzen desselben zu dem Aufgusse von Blauholz hervorgebracht wird. Ich erhielt diesen Wein unter dem Namen *Torres Vedras*. Er war sehr dunkelfarbig und sollte ein alter Wein sein.

Berzelius sagt, dass der Farbestoff rother Weine mit basischem essigsauerm Bleioxyde, je nach dem Alter des Weines Niederschläge von verschiedenen Farben giebt. So erfolgt in jungem rothem Weine durch das basische essigsauere Bleioxyd gewöhnlich ein blauer Niederschlag. Dieser Umstand muss den Werth dieser Probe sehr verringern.

Nees von Esenbeck hat eine Methode vorgeschlagen, künstlichen Farbestoff im Weine zu entdecken, die in ihren Anzeichen zuverlässiger sein soll. Es besteht dieselbe darin, einen Theil Alaun in elf Theilen Wasser aufzulösen, und einen Theil kohlen-sauren Kalk in acht Theilen Wasser. Der Wein wird mit einer gleichen Quantität Alaunauflösung gemischt, welche seine Farbe glänzender macht. Hierzu wird jetzt nach und nach die alkalische Auflösung gesetzt, so, dass man sich hütet, die ganze Thonerde niederzuschlagen. Die Thonerde wird mit dem Farbestoffe des Weines in der Form eines Lackes niedergeschlagen, dessen Farbe nach der Natur des Farbestoffes verschieden ist, und der in Verbindung mit einem Uebermaasse von Kali eine andre Farbe annimmt, die auch nach dem mit der Thonerde verbundenen Farbestoffe verschieden ist. Um richtige Resultate zu erhalten, ist es nothwendig vergleichende Versuche mit reinem Weine anzustellen. — Siehe Berzelius Lehrbuch der Chemie.

*Specifisches Gewicht des Weines.* — Es ist lange bekannt gewesen, dass man aus dem specifischen Gewichte des Weines nicht, wie bei den destillirten Flüssigkeiten, auf das Verhältniss des darin befindlichen Alkohols schliessen kann. Es sind darüber von Brisson und Brande directe Versuche angestellt worden. Auch ich bestimmte die Dichtigkeit mehrerer Gattungen von Wein und andrer gegohrner Flüssigkeiten genau. Es folgen hier einige von den Resultaten:

Madeira, Mittelzahl von drei Sorten . . . .	0,98659
Madeira, (Sercial) . . . . .	0,98606
London Particular . . . . .	0,98860
Portwein, Mittelzahl zwischen zwei Sorten . .	0,98203
Sauterne . . . . .	0,99511
Claret, Mittelzahl von zwei Sorten . . . .	0,99490
Amerikanischer Wein . . . . .	1,00702

Obstwein, Mittelzahl von zwei Sorten . . . 1,03400

Metheglin . . . . . 1,08964.

*Alkohol im Wein.* — Es ist darüber einiger Streit entstanden, ob Alkohol im Weine *fertig gebildet* vorhanden sei, oder ob er durch die bei dem Prozesse der Destillation angewendete Hitze erzeugt werde. Die letztere Meinung ist von Fabroni (Ann. d. Chim. XXX. 220.) behauptet worden; es ist aber die Unrichtigkeit derselben durch die gründlichen Untersuchungen der Herren Brande und Gay-Lussac völlig dargethan.

Folgende Gründe scheinen in Betreff des Vorhandenseins von fertig gebildetem Alkohol im Wein entscheidend zu sein.

1) Es kann aus Wein Alkohol durch Destillation im luftleeren Räume bei einer Temperatur von 60° F. erhalten werden; was der Vorstellung, dass derselbe durch die Wirkung der Hitze auf die in der gegohrenen Flüssigkeit vorhandenen Elemente gebildet werde, widerspricht.

2) Wenn eine Quantität Wein zum Theil abdestillirt und die destillirte Flüssigkeit nachher zu dem Rückstande in der Retorté hinzugesetzt wird, so ist das specifische Gewicht der Mischung genau dem des Weines vor der Destillation gleich. Da Alkohol viel leichter als Wein ist, so würde er, wenn er während des Processes der Destillation sich bildete, beim Hinzusetzen zu dem Rückstande das specifische Gewicht vermindern, was niemals der Fall ist.

3) Wenn der Farbe- und Extractivstoff in dem Weine durch basisches essigsäures Bleioxyd niedergeschlagen wird, so kann der reine Alkohol durch nachheriges Hinzusetzen von trockenem basischem kohlen-säurem Kali abgesondert werden, auf dieselbe Weise wie vom Whisky, Genever und gewöhnlichen Branntwein.

Die Richtigkeit des ersten der oben aufgestellten Gründe ist von Gay-Lussac (Annal. de Chim. vol. XXXVI. 175) dargethan worden. Die Richtigkeit des zweiten hat Herr Brande nach einem in einer Bemerkung enthaltenen Vorschlage, den er in seiner ersten im Edinburgh Review befindlichen Abhandlung gemacht hatte, nachgewiesen. Ich fand die Resultate von Herrn Brande's Versuchen darüber bei drei Weinsorten, nämlich Madeira, Torres Vedras und Claret bestätigt.

Der letzte ist jedoch der entscheidendste von allen Beweisen für diese Ansicht von der Zusammensetzung des Weines, da durch den angeführten Process der Alkohol ohne Hitze vom Weine abgesondert werden kann. Wir verdanken dem Herrn Brande folgendes Verfahren dabei (Philos. Transact. von 1813). Es wird zu dem Weine eine Auflösung von basischem essigsaurem Bleioxyd hinzugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt, und dann zu der filtrirten Flüssigkeit trocknes basisches kohlen-saures Kali hinzugesetzt. Das Metalloxyd bildet, wie er sagt, einen dichten Niederschlag mit der Säure und dem Farbestoffe des Weines; durch Filtriren wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, aus der, wie oben erwähnt worden ist, der Alkohol abgesondert werden kann. Herr Brande sagt auch, dass essigsaures Bleioxyd und basisches salpetersaures Zinnoxid die gewünschte Wirkung hervorbringen, den Farbestoff und die Säure in den meisten Fällen zu trennen; und zu diesen will ich noch das salzsaure Zinnoxidul und das salpetersaure Quecksilberoxydul hinzusetzen, die nach meinen Versuchen in den meisten Fällen dieselbe Wirkung hervorbrachten.

Da durch Hinzusetzen basischen kohlen-sauren Kalis zum Wein Aufbrausen und die Bildung eines flockigen Niederschlages bewirkt wurde, so wurde ich dadurch zu dem Schlusse geleitet, dass die so gebildete Zusammensetzung der Absonderung des Alkohols wiederstreite. Um zu entscheiden, ob diese Meinung richtig wäre, setzte ich basisches kohlen-saures Kali zu Wein so lange hinzu, als es die eben erwähnte Wirkung hervorbrachte, und dann wurde das Ganze auf ein Filter gebracht. Die filtrirte Flüssigkeit war von einer etwas dunklern Farbe als Wein; als aber basisches kohlen-saures Kali hinzugesetzt wurde, so erfolgte die Absonderung des Alkohols schleunig.

Dieses Resultat wurde auch erlangt, als ich statt kohlen-sauren Kalis eine Ammoniakauflösung gebrauchte; nach der durch Filtriren bewirkten Absonderung des so gebildeten Niederschlages zeigte sich der Alkohol, wie in dem erstern Falle, nach dem Hinzusetzen einer gehörigen Menge von basischem kohlen-saurem Kali. Diese Versuche scheinen zu beweisen, dass die Absonderung des Alkohols im Weine durch das gewöhnliche Verfahren, bei welchem basisches kohlen-saures Kali hin-

zugesetzt wird, durch den weinsteinsauren Kalk verhindert wird, welcher, sobald ein Alkali hinzukommt, frei wird, und der vielleicht in Verbindung mit einigen andern Substanzen eine in der Flüssigkeit schwebende flockige Masse bildet. Nach meiner Meinung geben sie einen entscheidenderen Beweis für das Vorhandensein fertig gebildeten Alkohols im Wein ab, als irgend einer der bis jetzt gegebenen.

Bei der Analyse der Weine und der andern gegohrnen Getränke, deren Resultate weiter unten angegeben sind, wurde folgendes Verfahren angewendet, um die Menge in ihnen enthaltenen Alkohols zu bestimmen.

Eine Glasflasche mit einem langen und engen Halse, die 1020 Gran destillirten Wassers fassen konnte, wurde mit dem zu untersuchenden Weine angefüllt. Diese Menge Wein wurde jetzt in eine Glasretorte gebracht, die sorgfältig an einen Recipienten angekittet war, um das Entweichen von Dämpfen zu verhindern. Die Retorte wurde einer gelinden Wärme ausgesetzt, während der Recipient durch darauf geträufeltes Wasser kalt erhalten wurde. Da die Hitze mit Vorsicht angewendet wurde, so konnte ich gegen das Ende des Processes fast den ganzen Wein abfiltriren, ohne den festen Rückstand zu verbrennen. Auf diese Weise destillirte ich von 1008 Granen Madeira 979 Grane ab, während bei einer gleichen Menge Portwein sich ein Verlust von beinahe 50 Granen ergab, was vornehmlich von der grössern Menge von Rückstand herrührte. Um diesen Verlust zu ersetzen, setzte ich Wein von derselben Sorte hinzu, und zwar in solcher Quantität, dass mit Ausnahme des wenigen, den man für den von den festen Ingredienzien eingenommenen Raum in Abzug bringen muss, die ursprüngliche Menge wieder hergestellt wurde. Beide wurden jetzt zusammengeschüttelt, einige Zeit stehen gelassen, und darauf das specifische Gewicht bei einer Temperatur von 60° F. sorgfältig bestimmt. Daraus wurde die Menge Alkohol und Wasser, dem Gewichte nach, nach den Tafeln von Gilpin und daraus dem Maasse nach berechnet.

Dieser Process ist, wie man bemerken wird, im Wesentlichen der des Herrn Brande, und damit meine Resultate mit den seinigen verglichen werden können, habe ich sie auf denselben Maassstab bezogen, den er angenommen hat. Ich be-

merke zugleich, dass ich diese Resultate in einem oder zwei Fällen mit denen verglich, welche durch den Process des Niederschlagens vermittelt basischen essigsäuren Bleioxydes, und durch nachherige Absonderung des Alkohols vermittelt basischen kohlensäuren Kalis hervorgebracht wurden. Sie fielen so nahe zusammen, dass ich es nicht der Mühe für werth hielt, diese Art von Untersuchung weiter auszudehnen.

Tabelle, über den Alkoholgehalt verschiedener Weine und anderer gegohrner Flüssigkeiten dem Maasse nach. (Specifisches Gewicht des Alkohols bei einer Temperatur von 60° F. 0,825.)

Sorten von Flüssigkeit.	Menge von Alkohol auf 100 Theile dem Maasse nach.	Sorten von Flüssigkeit.	Menge von Alkohol auf 100 Theile dem Maasse nach.
1. Madeira, gewöhnl.	25,77	17. Brauner Xereswein	18,03
2. Desgl., eingeführt v. dem Hause Robert Seal . . . . .	23,11	18. Portwein, 7 Jahre auf Flaschen . . . . .	22,87
3. Desgl. gewöhnlicher	22,41	19. Portwein . . . . .	22,35
4. Desgl., eingeführt v. dem Hause Houghton und Co. . . . .	22,25	20. Desgl. . . . .	21,98
5. Desgl., Farquhar in Flaschen, 40 Jahre alt	21,79	Durchschnitt von 18, 19 u. 20, . . . . .	22,60
6. Desgl., 20 Jahre alt .	21,45	21. Torres Vedras . . . . .	20,51
7. Desgl., Edgar . . . . .	21,30	22. Sauterne . . . . .	13,00
8. Desgl., Brammin . . . . .	20,91	23. Claret, Chateau, Margeaux . . . . .	11,80
9. Desgl., gewöhnlicher	20,72	24. Desgl. Palmer Margeaux . . . . .	11,04
10. Desgl., Wanderer . . . . .	20,70	Durchschnitt v. 23 u. 24	11,42
11. Desgl., Blackburn, alt . . . . .	20,68	25. Amerikan. Wein, 2 Jahre alt . . . . .	11,25
12. Desgl., der Angabe nach reiner Traubensaft, 28 Jahre alt . . . . .	19,30	26. Metheglin, 20 Jahre auf Flaschen . . . . .	10,57
13. Sercial Madeira . . . . .	25,18	27. Ale v. Albany 2 Jahre auf Flaschen . . . . .	10,67
14. Desgl. . . . .	18,96	28. Ale von Albany auf dem Fasse . . . . .	7,38
Durchschnitt v. 14 Sorten . . . . .	21,75	29. Cider auf Flaschen . . . . .	4,80
15. London Particular . . . . .	22,10	30. Desgl. 6 Monate auf dem Fasse . . . . .	4,84
16. Bucellas . . . . .	18,80	31. Desgl. auf dem Fasse	4,41

Sorten von Flüssigkeit.	Menge von Alkohol auf 100 Theile dem Maasse nach.	Sorten von Flüssigkeit.	Menge von Alkohol auf 100 Theile dem Maasse nach.
Durchschnitt von 29, 30 und 31 . . . . .	4,68	34. Branntwein, gemel-	
32. Irländ. Whisky im Jahre 1825 eingeführt	73,70	ner . . . . .	51,01
33. Genever, ächt, holländischer . . . . .	55,44	35. Whisky, gemeiner .	42,95
		36. Weinspiritus, bei den Drogulsten erhalten	93,27
		37. Weinspiritus . . .	95,35.

Ich muss noch erwähnen, dass diese Untersuchung auf Veranlassung des Herrn E. C. Delavan angestellt wurde. Von ihm und von andern Herren in Albany erhielt ich, mit einigen Ausnahmen, alle Proben von Weinen und andern Flüssigkeiten, die ich untersuchte. Auf meinen Vorschlag wurde jede Probe mit einem Zettel versehen, auf dem eine Nachricht von seinem vermuthlichen Alter und seinen Eigenthümlichkeiten stand, wovon ich blos so viel in dieser Tabelle angeführt habe, als nothwendig war, um die Identität und den Unterschied desselben zu bezeichnen. Ich bemerke noch, dass sehr viele von den Weinen zu den reinsten und besten gehören sollten, die in die vereinigten Staaten von Amerika eingeführt worden sind.

Die Resultate obiger Tabelle stimmen im Allgemeinen mit denen des Herrn Brande überein. In allen Fällen, wo eine Differenz bemerkt wurde, wie bei No. 13, 14, 22, 23 und 24, wurden die Versuche mehrere Male wiederholt, und es wurde die Mittelzahl vor den Resultaten derselben gegeben. Das Ale No. 27. enthält mehr Alkohol, als irgend eins von den in der Tabelle des Herrn Brande aufgeführten; aber in dem Journal of Science and Arts (Bd. V. S. 124) sagt er, dass Ale von Lincolnshire aus der Brauerei des Sir Joseph Banks 10,84 Procent Alkohol enthalte. Unser Cider enthält, wie es scheint, weniger Alkohol, als der niedrigste Durchschnitt der Proben, die von Herrn Brande untersucht worden sind, welcher 5,21 Procent beträgt.

*Zusatz von Branntwein zum Wein.* — Es ist kürzlich die Meinung geäußert worden, dass die grosse Menge Alkohol, welche einige Weine enthalten, vom Zusatze des Branntweines zum Moste herrühre; und es ist behauptet worden, dass ohne solchen Zusatz Weine bald die saure Gährung erleiden,



und so ihren eigenthümlichen Wohlgeschmack verlieren würden. Ist diese Meinung richtig, so müssen die Resultate von den Analysen der ältern Weine ganz falsch sein, und es verdient daher dieselbe eine sorgfältige Untersuchung.

In Rücksicht auf diesen Punct benutzte ich zum Theil die von Herrn Donovan abgefasste vortreffliche Abhandlung über Hauswirthschaft (in Lardner's Cabinet Cyclopaedia).

In Frankreich und Deutschland wird kein Branntwein zu den Weinen zugesetzt. Die feineren Weine, Claret, Burgunder und Hochheimer sollen dadurch gänzlich verdorben werden. Aber ganz gewöhnlich ist es, ja fast allgemein geschieht es bei den spanischen, portugiesischen und sicilischen Weinen, die zur Ausfuhr bestimmt sind. Nach meiner Meinung geschieht diess nicht darum, weil die Weine ohne eine solche Beimischung nicht aufbewahrt werden könnten, sondern weil diese starken Weine in grossem Rufe stehen, und vielleicht auch, weil beim Hinzusetzen von Branntwein weniger Sorgfalt erfordert wird, um sie zur Ausfuhr geeignet zu machen.

Dass Weine ohne Beimischung von Branntwein eine lange Reihe von Jahren aufbewahrt werden können, erhellt aus dem Alter vieler Weine des Alterthumes. Horaz spricht von einem Weine, der beinahe siebenzig Jahre alt war, und der opimische Wein, der zur Zeit des Consuls Opimius gemacht worden war, hatte ein Alter von zweihundert Jahren. Um diese Weine so lange aufbewahren zu können, concentrirten die Römer den Most oder Traubensaft, aus dem sie gemacht wurden, durch Abdampfung, entweder durch eine freiwillige an der Luft, oder über Feuer, und zwar so, dass derselbe dick und syrupartig wurde.

Dieser Process der Abdampfung ist jedoch zu ihrer Aufbewahrung nicht nothwendig; denn bekanntlich haben sich Weine, die nicht auf diese Weise behandelt worden sind, eben so lange gehalten. Neumann sagt, dass die etwas herben deutschen Weine sich länger als irgend einer halten. Einige derselben haben sich 200 und 300 Jahre gehalten; und zu Strassburg ist ein Fass vierhundertjähriger Wein und viele daselbst sind über siebenzig Jahre alt; da der Wein zu gewissen Zeiten auf kleinere Gefässe abgezogen wird, damit das Gefäss beständig voll ist. Diese sehr alten Weine werden mehr der

Seltenheit wegen, als zum Gebrauche aufbewahrt, da sie nicht allein zu stark zum Trinken, sondern endlich ganz unangenehm werden.

Die so lange Aufbewahrung von Weinen zu einer Zeit, wo die Destillation noch unbekannt war, und in Fällen, wo kein Branntwein zugesetzt worden war, wie bei den von Neumann erwähnten deutschen Weinen, scheint einen bündigen Beweis abzugeben, dass die Beimischung von Branntwein oder andern destillirten Flüssigkeiten nicht nothwendig ist, um diesen Zweck zu erreichen. Auch ist es nicht wahrsoheinlich, dass der Branntwein, wie er gewöhnlich angewendet wird, auf die Stärke des Weines grossen Einfluss haben sollte. Der reine Traubensaft wird nach einigen Jahren völlig so alkoholhaltig, als die mit Branntwein versetzten Weine. Herr Brande verschaffte sich einen aus Portugal gesendeten Portwein, ausdrücklich in der Absicht, sich darüber in Kenntniss zu setzen, wie lange derselbe, ohne Zusatz von Spiritus, sich halten würde; aber er war in der Menge Alkohol nicht wesentlich von andern Sorten verschieden. Ferner der Rosinenwein, welchen man ohne Zusatz von Spiritus hatte gähren lassen, enthielt eine grössere Menge Alkohol, als irgend ein anderer Wein in seiner Tabelle.

Da der Alkohol in natürlichen Weinen das Product des in den Trauben enthaltenen Zuckers ist, so wird der Wein, wenn irgend ein Theil des Zuckers der Zersetzung entgeht, Alkohol und unveränderten Zucker enthalten und süss sein. Nun wird in den Trauben, die eine grosse Menge Zucker enthalten und in denen genug Hefen anwesend sind, um denselben zu zersetzen; ein Ueberfluss von Alkohol vorhanden sein. Aber der auf diese Weise gebildete Alkohol hemmt die Gährung, und dieselbe Wirkung wird auch durch Beimischung von Branntwein oder Spiritus hervorgebracht.

Im Gegentheil, wo die relativen Mengen von Hefen, Zucker und Wasser so sind, dass sie zu einer vollkommenen Verdünnung (*attenuation*) förderlich sind, wird die Gährung ihren Fortgang haben, bis der ganze Zucker in Alkohol verwandelt ist. Das Resultat wird unter solchen Umständen ein geistiger, Körper habender, oder nach dem Kunstausdrucke trockner Wein sein. Das Hinzusetzen von Alkohol während

der Gährung muss daher nach festen Principien vorgenommen werden, und mit genauer Rücksicht auf das, was in den Ingredienzien der Trauben fehlt. Eine Beimischung von Spiritus, die entweder während der Gährung oder nach derselben ohne Unterschied vorgenommen würde, möchte wohl dem Wohlgeschmacke und Werthe des Weines gefährlich werden.

Aus diesen Bemerkungen folgt, dass Alkohol während des Processes der Gährung erzeugt wird, dass die Menge desselben von der Menge von Zuckerstoff in den Trauben abhängt, und dass, wenn alle Ingredienzien in gehörigem Verhältnisse sind, die stärksten und spirituösesten Weine erhalten werden; dass ferner, wenn diess der Fall ist, der Wein eine lange Zeit aufbewahrt werden kann, ohne dass man Spiritus in irgend einer Form hinzuzusetzen nöthig hat, und dass, wenn dieser Zusatz gemacht worden ist, diess blos in der Absicht geschieht, um den Wein zu dem Grade von Stärke zu bringen, den er von selbst erreicht haben würde, wenn alle Ingredienzien des Mostes in einem solchen Verhältnisse gewesen wären, dass sie eine vollkommene Gährung bewirkten.

*Weine aus Palästina.* — Bei den Erörterungen, die kürzlich in Betreff der chemischen Natur und Wirkungen der Weine angestellt worden sind, hat man Meinungen über die Weine Palästinas geäussert, die einige Erwägung verdienen. Man hat geglaubt, dass der Wein, von dem in verschiedenen Theilen der heiligen Schrift gesprochen wird, weit weniger spirituos gewesen sei, als der der neuern Zeiten; und Einige sind sogar so weit gegangen, zu behaupten, dass alle neuern Weine mit Branntwein versetzt seien, und dass diesem Umstande die grosse Menge Alkohol beizumessen sei, die sie enthalten. Indessen wird man, wenn man die Originalabhandlungen des Herrn Brande zu Rathe zieht, finden, dass dieser scharfsinnige Chemiker recht wohl damit bekannt war, dass viele Weine künstlich mit Branntwein versetzt werden; und da er bei seinen Untersuchungen gerade die Absicht hatte, das Dasein fertig gebildeten Alkohols in natürlichen Weinen zu erweisen, so musste er natürlich beflissen sein, diejenigen auszuwählen, die frei von Beimischung waren. Auch sagt er ausdrücklich, dass er diese nothwendige Vorsicht angewendet habe. Ferner bestätigt Gay - Lussac, obgleich er in dem nämlichen Lande lebte,

wo viele von den durch Herrn Brande analysirten Weinen producirt wurden, seine Resultate, und führt sie an, ohne aus diesem Grunde den geringsten Zweifel an ihrer Genauigkeit zu äussern. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei sehr vielen von den Weinen, die von Herrn Brande und mir untersucht wurden, die ganze Menge Alkohol von der Gährung des Mostes herrührte. Die Differenzen in den Angaben hingen von der Sorte von Trauben, dem Einflusse des Klimas, des Bodens und Aubaues ab. Nehmen wir diese Thatsachen als richtig an, so werden sie uns bei unsern folgenden Untersuchungen als Leitstern dienen.

Die Weine Palästinas werden gemeinlich von den neuern Reisenden als ganz vortreflich in Rücksicht ihrer Qualität geschildert. Die süssen Weine sind besonders in der Levante geschätzt, weil sie für den Gaumen angenehm, sehr erheiternd sind, und weil einige von ihnen sich eine lange Zeit halten. Sie wurden daher von den Weintrinkern vorgezogen und gewöhnlich für die Tische der Könige ausgewählt (Paxton's Illustrations). Der Prophet Joel stellt daher einen äusserst glücklichen Zustand, unter dem Bilde von Bergen dar, von denen junger, oder richtiger, süsser Wein herabträufelt (Cap. III. v. 18.). Auf ihre Eigenschaft zu berauschen deutet der Prophet Jesaias hin: „Ich will sie, die dich unterdrücken, mit ihrem eignen Fleische füttern; und sie sollen von ihrem eignen Blute, wie vom süssem Weine, betrunken werden“ (Cap. XVIII. v. 26). Und die Beraubung dieses Genusses wird von dem Propheten Michah unter die Strafen gesetzt, welche der Allmächtige über sein altes Volk wegen seiner Ruchlosigkeit zu verhängen droht: „Du sollst die Weinlese des süssen Weines treten, aber den Wein nicht trinken.“

Es stimmt daher das Zeugniß der Reisenden über die spirituöse Natur der Weine Palästinas, mit dem der heiligen Schriftsteller überein. Die Weine der Alten sollen zum gewöhnlichen Gebrauche mit Wasser gemischt worden sein; es ist aber gewiss, dass diese Gewohnheit nicht unter den Juden herrschte. Denn Jesaias beabsichtigt augenscheinlich bei Erwähnung einer Mischung von Wein und Wasser, durch diesen Ausdruck die Ausartung seiner Nation zu bezeichnen. „Dein Silber ist zu Roste geworden, dein Wein mit Wasser ge-

mischt“ (Cap. I. v. 22). Thevenot macht die Bemerkung, dass die Bevölkerung der Levante niemals Wasser mit ihrem Weine bei Mahlzeiten vermische, sondern so viel Wasser besonders trinke, als sie zur Verminderung seiner Stärke für gut halte. Während die Griechen und Römer unter gemischtem Weine solchen verstanden, der mit Wasser verbunden und dadurch geschwächt worden ist, bezeichneten im Gegentheil die Hebräer mit diesem Ausdrucke einen Wein, der durch Hinzusetzen kräftiger Ingredienzen, wie Honig, Gewürze u. s. w., stärker und berauschender gemacht worden war, oder einen Wein, der durch Einkochen desselben zu zwei Dritteln oder zur Hälfte seiner Quantität verdichtet worden ist, wobei Myrrhé, Opiate und andere starke Specereien zugesetzt wurden (Paxton's Illustrations). Und strenge Androhungen gegen den Gebrauch dieses Getränkes sind in verschiedenen Theilen der heiligen Schrift enthalten.

Ferner waren die Weintrauben Palästinas wegen ihrer Grösse und Fülle merkwürdig. Die Nachricht, die Moses von der durch die Spione ins israelitische Feldlager (Numeri XIII. 24) gebrachten Traube giebt, wird durch die Aussagen mehrerer Reisenden bestätigt. Doubdan versichert uns, dass in dem Thale Eschol Weintrauben von zehn oder zwölf Pfund wären. Forster sagt aus, dass ihm ein Mönch, der viele Jahre in Palästina gelebt hatte, erzählt habe, es gäbe in dem Thale Hebron so grosse Trauben, dass zwei Menschen kaum eine tragen könnten, d. h. ohne die Beeren zu zerquetschen oder sie zu verunstalten. Wirklich stimmen auch Reisende meistens in dem grossen Lobe überein, das sie den Weintrauben dieses Landes ertheilen.

Zu diesen Thatsachen füge ich blos noch hinzu, dass die Weine Palästinas meistens in Flaschen aufbewahrt wurden, die aus fest zusammengeinähtem oder gepichtem Leder oder Ziegenfellen verfertigt waren. In diesen fand der Process der Gährung Statt, und der Wein erlangte darin seinen eigenthümlichen Grad von Stärke.

In Ermangelung irgend einer chemischen Analyse sind diess die Data, aus denen wir auf die Natur der von den heiligen Schriftstellern erwähnten Weine schliessen müssen. Einige derselben sollen süss gewesen sein, welche bekanntlich, wenn

sie auch nicht zu den stärksten, doch wenigstens zu den stärkern Sorten gehören. Die Trauben, aus welchen sie producirt wurden, waren merkwürdig wegen ihrer Reichhaltigkeit und Vortrefflichkeit, da das Klima des Landes von der Beschaffenheit ist, dass es ihren Wachsthum und die Entwicklung derjenigen Grundstoffe begünstigte, die während der Gärung in Alkohol verwandelt werden; und da die Weintrauben dieses Landes bekanntlich sehr köstliche und spirituöse Weine geben, so können wir schliessen, dass die Weine der Alten von ähnlicher Beschaffenheit waren, da es eine grosse Menge Beweise giebt, welche darthun, dass das Klima seit 3000 Jahren keine wesentliche Veränderung erlitten habe.

Ich sollte mich nun, um diese Ansicht von der spirituösen Natur der Weine Palästinas zu bestätigen, zu den Arten wenden, wie sie aufbewahrt werden. Es ist jetzt wohl bekannt, dass, wenn Mischungen von Alkohol und Wasser in Blasen gethan werden, das Wasser verdampft und den Alkohol in einer concentrirtern Form zurücklässt, und es wird behauptet, dass Wein, der in Flaschen, deren Oeffnung mit Blase fest überbunden war, verschlossen gehalten wurde, in einigen Wochen die Stärke und den Wohlgeschmack erlangte, welcher demselben bloß durch mehrjährige Aufbewahrung auf die gewöhnliche Weise mitgetheilt wird. Nun ist es wahrscheinlich, dass die ledernen Schläuche, in die diese Weine gethan wurden, eine ähnliche Wirkung ausübten, so dass die Flüssigkeit nach dem Aufhören der Gärung, bald ihren vollständigen und eigenthümlichen alkoholischen Charakter erlangen konnte.

*Berausende Kraft des Weines.* — Es wird allgemein angenommen, dass beim Weine die Wirkung des Alkohols auf die thierische Oekonomie durch die andern vegetabilischen Substanzen, welche mit demselben gemischt oder damit verbunden sind, modificirt werde. Nach dieser Ansicht wird es natürlich als ausgemacht angenommen, dass die berausende Kraft des Weines nicht so gross sei, als die einer blossen Mischung derselben Menge Alkohol mit Wasser. Ehe ich einige Bemerkungen über diesen Punct mache, wird es zweckdienlich sein, folgende Tabelle aufzustellen, in der die relativen Kräfte mehrerer Weine und andrer gegohrner Getränke unter der Voraussetzung angegeben sind, dass der Alkohol eben so wirksam ist, wie

bei destillirten Flüssigkeiten. Hierbei wird Branntwein, der 53,39 Procent Alkohol enthält, als Maassstab angenommen und zu 100 angesetzt.

Branntwein . . . . .	100	Sauterne (22) : . . .	24,34
Särkster Madeira (1) . . . . .	48,26	Claret (Durchschnitt) . . .	21,38
Schwächster Madeira (6) . . . . .	36,14	Amerikan. Wein (25) . . .	21,07
Portwein (Durchschnitt) . . . . .	42,33	Metheglin (26) . . . . .	19,79
Bucelas (16) . . . . .	35,21	Ale (27) . . . . .	19,98
Xereswein (17) . . . . .	33,75	Ale (28) . . . . .	13,82
Terres Vedras (21) . . . . .	38,22	Cider (Durchschnitt) . . .	8,76.

Es erhellt aus dieser Tabelle, dass zwei Maass starker Madeira in Rücksicht der Menge des darin enthaltenen Alkohols beinahe einem Maasse Branntwein, und ungefähr fünf Maasse Ale einem Masse Branntwein äquivalent sind. Es wird vielleicht allgemein behauptet, dass die berauschende Kraft dieser Flüssigkeiten nicht in dem angegebenen Verhältnisse stehe, und daher die Meinung, dass die Wirkung des Alkohols bei Weinen und andern gegohrnen Flüssigkeiten durch die andern darin befindlichen vegetabilischen Substanzen modificirt werde. Ich glaube jedoch, dass, wenn alles gleich ist, der Unterschied nicht so gross sei, als man anfangs vermuthen könnte. Folgende Thatsachen scheinen mir einiges Licht über diesen Gegenstand zu verbreiten.

Junger Wein soll berauschender sein als alter, obgleich der letztere gewöhnlich spirituöser ist. Der Grund davon ist ohne Zweifel der, dass der Alkohol mit der Zeit sich inniger mit dem Wasser verbindet, und dadurch seine berauschende Kraft bis zu einem gewissen Grade verliert. Die Vereinigung von Alkohol und Wasser ist nicht eher vollständig, als bis sie einige Zeit in Berührung gewesen sind; und daher kommt es, dass wenn Branntwein und Wasser sogleich nach ihrer Vermischung in den Magen kommen, fast dieselbe Wirkung auf den Organismus hervorgebracht wird, als wenn dieselbe Menge Branntwein allein getrunken worden ist.

Herr Brande versichert uns in einer seiner Abhandlungen, dass, wenn Branntwein und Wasser vermischt und einige Zeit zusammen stehen gelassen werden, die berauschende Kraft nicht grösser ist, als die von Wein, der eine gleiche Menge

Branntwein enthält. Bei Weinen wird die Vereinigung des Alkohols und Wassers durch den Process der Gährung vollständig, und nach meiner Meinung muss man mehr diesem Processé als den mildernden Wirkungen der andern vegetabilischen Substanzen ihre weniger entschiedene berauschende Kraft zuschreiben; und im Gegentheil rührt es von der unvollkommenen Verbindung her, dass die gewöhnlichen Mischungen von Branntwein und Wasser eine kräftigere Wirkung auf den Organismus äussern. Ich bemerke noch, dass die verschiedene Art und Weise, wie Mischungen von Alkohol mit Wasser, und Wein gewöhnlich getrunken werden, Irrthümer in Befreß der relativen berauschenden Kraft dieser Getränke veranlasst haben kann. Ein halbes Nöselglas Branntwein und Wasser von gewöhnlicher Stärke enthält nicht viel Alkohol weniger als dasselbe Maass gewöhnlichen Madeiras. Und wenn diese Portionen Wein und Branntwein mit Wasser auf dieselbe Weise getrunken würden, so möchten die Wirkungen auf die thierische Oekonomie nicht so verschieden sein, als man es gewöhnlich annimmt. Wein wird gewöhnlich in kleinen Quantitäten und in Zwischenräumen getrunken. Diess sind Umstände, welche einen grossen Einfluss haben müssen auf die Modificirung seiner Wirkung auf den Organismus. Hierzu kommt noch, dass sein gewöhnlicher Gebrauch die Empfänglichkeit des Organismus für seine berauschende Kraft vermindert.

Ueberhaupt hat man Grund zu schliessen, dass der Unterschied in der berauschenden Kraft des Weines und in der gewöhnlicher Mischungen von Wasser mit derselben Menge Alkohol, wenn ja einer Statt findet, mehr von der innigen Verbindung des Alkohols mit dem Wasser in dem Erstern herrührt, als von irgend einer eigenthümlichen Wirkung der andern darin enthaltenen vegetabilischen Substanzen. Aber aus den oben angegebenen Gründen bin ich geneigt zu glauben, dass am Ende der Unterschied eher scheinbar als wirklich ist.



## Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

### *1) Ueber den Einfluss des ätzenden Quecksilbersublimats auf die Gesundheit, wenn derselbe zur Erhaltung von Holz angewendet wird.*

(L'Institut Nr. 186.) Biblioth. universelle Mars. 1835. S. 310.

Folgende Abhandlung ist der Auszug eines Berichtes an die königliche Akademie der Medicin zu Paris, den Herr Kéraudren im Namen einer Commission, bestehend aus den Herren Marc, A. Chevallier, O. Henry und Parent-Duchâtelet, als Beantwortung der von dem Handelsminister aufgestellten Frage abstattete: Kann man die Auflösung von Quecksilbersublimat auf Schiffen zur Erhaltung des Holzes, der Segel und des Tauwerks anwenden, ohne dass dasselbe nachtheilige Wirkungen auf die Gesundheit der Arbeiter und Matrosen äussert? Diese Frage ist um so wichtiger, als man in England seit einiger Zeit die Anwendung des Quecksilbersublimats zur Erhaltung des Holzes allgemeiner zu machen gesucht hat, und zwar nicht blos bei Schiffen, sondern auch bei allen andern Holzbauten. Von grosser Wichtigkeit ist es daher, zu wissen, in wie weit der Gebrauch dieses Mittels der Gesundheit nachtheilig werden kann. In dem folgenden wird man mehrere Details wieder finden, die schon in der Abhandlung enthalten sind, welche wir schon Bd. 18 S. 207 des Journals für technische und ökonomische Chemie über die Anwendung des Aetzsublimats mitgetheilt haben; aber es war des Verständnisses wegen nicht gut möglich, jenen Bericht hier blos theilweis anzuführen). —

Die Fäulniss der bei Schiffbauten angewendeten Hölzer ist ein wichtiger Umstand, da er häufige und kostspielige Repara-

turen nothwendig macht, und der deshalb auch seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Baumeister und Gelehrten auf sich gezogen hat. Man hat seine Zuflucht zu sehr mannigfaltigen Mitteln genommen, um diesem Uebel vorzubeugen, aber die Wahl dieser Mittel beruhte hauptsächlich auf einer sehr unvollkommenen Kenntniss des Ursprunges und Fortganges dieser Erscheinung. So schlug man bald die Anwendung von ganz indifferenten, bald die von zu heftig einwirkenden Körpern vor, wie z. B. die Schwefelsäure, welche dadurch, dass sie ihre zerstörenden Einwirkungen auch auf das Eisen und Kupfer der Schiffe erstreckt, nur eine ganz neue Ursache zur Zerstörung wird. So nennen wir von den zahlreichen Mitteln, die man nach und nach angewendet hat, nur verschiedene Harze, animalische vegetabilische und mineralische Oele, Kochsalz, Salpeter, gebrannten Kalk, Baryt, und auch eine Art von Schwefelkies, den die Engländer *mundic* nennen, und der zum Theil eine Arsenikverbindung ist. Des letzteren bediente man sich zu Plymouth, um damit einen Theil des Holzes zu tränken, das zur Ausbesserung der Königin Charlotte, eines Schiffes von 100 Kanonen, bestimmt war; — aber die mit dieser Arbeit beschäftigten Leute bekamen solche Drüsenanschwellungen, dass zwei daran starben.

Harze, Oele, Firnisse und dergleichen Ueberzüge hat man auch angewendet, aber theils sind diese Stoffe zu theuer, theils würden sie nur die Fäulniss beschleunigen, da sie auf der Oberfläche des Holzes bleiben, und die Ausdünstung der darin enthaltenen Feuchtigkeit hindern.

Je nach seiner Anwendung ist das Holz verschiedenen Zufällen unterworfen, — so wird es in unsern gewöhnlichen Gebäuden durch Insecten angegriffen, welche es zernagen, durchfressen, und endlich in Staub verwandeln, ein Zustand, den man gewöhnlich den Wurmfrass nennt. Solche Insecten sind zu Rochefort die *Psoques* oder Holzwürmer, die Bohrwürmer und die *Thermes*, zu Lyon der *Lymexylon navale*. Linné rieth, sie durch Einsenken des Holzes in Wasser zu vertilgen; ohne Zweifel aber würde das Aetzsublimat noch weit geeigneter zu diesem Zwecke sein. Bei den Schiffen sind es ausser den Würmern und Insecten gewisse Mollusken, die sich am Kiel festsetzen, und die Seitenwände des Schiffes durchfressen, um da ihren

Aufenthalt zu nehmen. Die Kupferbleche, womit man die unter Wasser gehenden Theile des Schiffes bekleidet, sichern es nun zwar da jetzt vollkommen vor diesem Uebelstande; aber der Trocken-Moder bleibt dessenungeachtet immer, und geht ebenso ausgedehnt vor sich; weswegen demselben auch eine andere Ursache zu Grunde liegen muss. Dieser Zustand endigt sich zuletzt damit, dass sich das Holz erhitzt; d. h. eine ähnliche Veränderung erleidet, wie man sie bei der Verwesung organischer Stoffe wahrnimmt; sein netzförmiges Gewebe erweicht sich, geht aus einander, und es bilden sich dadurch Höhlungen, wo bald darauf kryptogamische Gewächse, Schimmel und Schwämme entstehen, die sich vervielfachen, das Pflanzengewebe zerklüften, und dadurch die Zerstörung vollkommen machen. So gehen die organischen Stoffe in andere von ähnlicher Organisation über; die Schwämme folgen der vegetabilischen Fäulniss, wie die Würmer der der Thier-Körper. Diess scheint der Mechanismus dessen zu sein, was man Trocken-Moder oder Holzfrass nennt; und diess ist es, wass die Schiffe so schnell zu Grunde richtet, dass die Dauer eines Kriegsschiffes im Kriege nur auf 8 Jahre, und im Frieden auf 14 geschätzt werden kann. Schlägt man daher den Werth dieser Schiffe zu 2 Millionen an, so verringert sich derselbe jährlich um 250,000 Franken, oder im günstigsten Falle um 143,000 Fr. Demnach würde, wenn man selbst 100,000 Fr. verwendete, damit es noch ein Jahr länger aushielte, in beiden Fällen diess immer noch eine ziemlich beträchtliche Ersparniss sein. — Seit langem wusste man, dass das Quecksilberchlorid die faulige Gährung animalischer Stoffe hindert, so dass solche, die sehr zur Fäulniss geneigt sind, wie selbst das Hirnmark, dadurch das Vermögen erlangen, sehr lange der Fäulniss zu widerstehen. Eine gleiche Anwendung von dem Sublimat machten auch schon Botaniker, indem sie die Pflanzen ihrer Herbarien damit tränkten, um solche vor Insecten zu schützen. Von hier hatte man also nur noch einen Schritt zu thun, um dieses Präservativ auch auf das Holz anzuwenden; und in der That hat auch Herr Kyan, Destillateur zu London, dem Marine-Minister in einem Briefe vom 17. Sept. 1834, das Sublimat zur Erhaltung der bei Schiffbauten angewendeten Hölzer vorgeschlagen. Zu diesem Behufe löst man  $\frac{1}{2}$  Kilogramm Sub-

limat in 25 Litern kalten Wassers, legt das Holz in ein hinreichend grosses Reservoir, das auf dem Boden, wie an den Wänden mit Holz ausgekleidet ist, und unterstützt das hineingebrachte Holz durch Querleisten, damit es beständig von jener Lösung bedeckt bleibt. Darauf lässt man letztere aus einem andern Behältniss über dasselbe fließen, und sich während einer seiner Stärke angemessenen Zeit damit sättigen.

So z. B. für Stücke von 14 □ Zoll 14 Tage

— — — 7 — 10 —

— — — 3 — 7 —

und für Tannenbreter 3 —

Darauf bringt man mittelst einer Pumpe die Lösung in das zweite Behältniss, nimmt das Holz heraus, und lässt dasselbe einen Monat liegen, bevor man sich dessen bedient. Leinwand und Tauwerk brauchen nicht länger als 48 Stunden in dieser Lösung zu liegen. Letztere wendet man mehrere Male an, und fügt nur die nöthige Menge Wasser und Sublimat wieder hinzu. Der Commission jedoch scheint es sicherer, vorher durch ein Aräometer den Concentrationsgrad der Auflösung zu bestimmen. Es mittelte daher Herr Henry durch Versuche aus, dass im angegebenen Fall 1 Theil Sublimat in 40 Theilen Wasser aufgelöst ist, und dass alsdann die Salzspindel auf  $2\frac{1}{10}^{\circ}$  steht; wonach es dann leicht ist, bei den beabsichtigten Operationen sich eine Auflösung von diesem Concentrationspunkte zu bereiten. Diess ist die angegebene Methode; wir wollen sehen, wie ihre Resultate sind.

In England unterwirft man, um die schützende Kraft irgend eines Mittels im Bezug auf das Holz zu prüfen, dasselbe einer ganz einfachen Probe. In einer Grube des Arsens zu Woolwich hat man nämlich Ueberbleibsel und Resten von schon in Fäulniss übergegangenen Vegetabilien gesammelt, und bringt über die Thür der Grube frischen Mist aus einem Pferdestalle, um die Temperatur inwendig zu erhöhen, und dadurch die Gährung besser vor sich gehen zu lassen. Hier hinein thut man nun die mit dem Schutzmittel versehenen Hölzer, zugleich mit einem andern Stück desselben Holzes, letzteres aber im natürlichen Zustande, und kann nun nach Verlauf eines Jahres den Grad der Veränderung, den es erlitten, leicht beurtheilen. Die von Herrn Kyan zugerichteten Hölzer hat man dieser Probe

unterworfen, und sie wurden nach einem Aufenthalt von 3 und 5 Jahren in dieser Grube zu Woolwich äusserlich und innerlich völlig gesund wieder herausgezogen, während die nicht zugerichteten Hölzer von der Fäulniss angegriffen waren.

Jetzt entsteht die Frage: Wie wirkt das Sublimat auf das Holz? Um dieselbe zu lösen, stellte Herr Henry, einer der Commissarien, die nachfolgenden Versuche an. Die von der Marine zur Probe bestimmten Hölzer bestanden 1stens aus einem Stück grauer und weisser Leinwand; 2stens aus 3 Brettern von der Stärke eines Zolles, das eine aus Eichen-, das zweite aus Ulmen- und das dritte aus Tannenholz. Diese Stücke waren doppelt gegeben, um die Einen mit Sublimat zu gerichtet, die Andern aber im natürlichen Zustande der Probe zu unterwerfen.

**I. Versuch.** Die mit dem Schutzmittel versehenen Hölzer waren grösstentheils mit einer weisslichen Efflorescenz von Quecksilberchlorür bedeckt, und gaben zu Pulver oder in kleine Streifen zerkleinert, bei Behandlung mit lauwarmem destillirtem Wasser, eine klare Flüssigkeit, worin die Reagentien eine mehr oder weniger merkbare Menge von Quecksilbersublimat anzeigten. Die auf diese Weise mit Wasser ausgelaugten Leinwandstückchen und Holzpulver wurden durch reines Kali oder Schwefelwasserstoff schwarz oder braun gefärbt, und bei Behandlung derselben mit Salzsäure löste diese in kurzer Zeit Quecksilber daraus auf, welches dann leicht nachzuweisen war. Es war demnach in diesen Substanzen Quecksilberchlorid zum Theil im freien Zustande enthalten, aber in zu geringer Menge, um nachtheilige Wirkungen davon fürchten zu können; — und auch Quecksilberchlorür, aber letzteres so innig mit der organischen Materie verbunden, dass es davon durchaus sich nicht trennen liess.

**II. Versuch.** Es ist eine bekannte Thatsache, dass, wenn man eine Auflösung von Sublimat in Flüssigkeiten bringt, die gewisse organische Stoffe enthalten, wie z. B. das Eiweiss, dieses Quecksilberchlorid sich in Chlorür verwandelt, und das neue Product sich mit dem organischen Stoffe verbindet, und zwar so innig, dass diese Verbindung sowohl im Wasser unlöslich ist, als unverändert an der Luft bleibt. Auf ähnlichem Grunde scheint die Methode des Herrn Kyan zu beruhen. So

hat auch Herr Faraday in einem Berichte über denselben Gegenstand gezeigt, dass, wenn man in Pflanzensäfte Quecksilberchlorid bringt, die Entstehung von Quecksilberchlorür ganz deutlich wahrzunehmen ist. Diese Erscheinung suchte auch Herr Henry in der Flüssigkeit nachzuweisen, die er durch Auslaugung der Sägespähne von Eichen und Ulmen, so wie der frischen Flieder- und Lindenzweige, mittelst Wasser erhielt; — und dieselbe war leicht wahrzunehmen, wenn diese Flüssigkeit einige Stunden mit Quecksilbersublimat in Berührung gewesen war.

III. Versuch. Um in den zubereiteten Stoffen die Gegenwart des Quecksilbers darzuthun, behandelte sie Herr Faraday mit Salpetersäure, und suchte alsdann auf passende Weise das Metall in der Flüssigkeit. Herr Henry bediente sich zu demselben Zwecke einiger andern Methoden, so ist die Erste, dass er eine Quantität zugerichteter Leinwand oder Holz, die der Oberfläche und dem Gewichte nach bestimmt war, zu Stückchen oder Pulver zerkleinerte, und sie darauf mit destillirtem Wasser auslaugte. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis zu zwei Drittheilen eingedampft, und ein Strom von reinem Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet. Das schwarze Schwefelmetall, welches man erhielt, gab die Menge des im freien Zustande in der Probe enthalten gewesenenen Quecksilbersublimats an; da man in der That weiss, dass 100 Theile dieses Schwefelquecksilbers 125,4 Quecksilberchlorid entsprechen. Darauf wurden diese ausgelaugten Substanzen zu einer Art von Brei angerührt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, und dann mit Salzsäure gekocht. Die so entfärbte Holzfaser wurde aufs Filter gebracht, und auf passende Weise ausgesüsst; dann die erhaltenen sämtlichen Flüssigkeiten zusammengewaschen, bis zu  $\frac{3}{4}$  concentrirt und mit Sorgfalt neutralisirt. Hierdurch wurde nun von neuem Schwefelwasserstoff geleitet, und das erhaltene Schwefelmetall gab die mit dem Holze, oder der Leinwand innig verbundene Menge Quecksilber an. Denn 100 schwarzes Schwefelquecksilber entsprechen 92,82 metallischem Quecksilber. Nach obigen Versuchen erhielt man auf einen □ Fuss grauen Segeltuchs, :0,32 Gramme freies Sublimat, und 1,3 Gr. metallischen Quecksilbers, welches als Chlorür in die Verbindung eingegangen war, während das weisse Segeltuch bei gleicher Grösse kaum 0,02 Gr. freies Sublimat, aber 0,75 Gr. metallisches Quecksilber aufgenommen hatte.

Zehn Grammen Holz nach der angegebenen Methode zu-gerichtet, lieferten: das Eichenbret: freies Sublimat in gerin-ger Menge und Quecksilberchlorür, das Ulmenbret: eine merk-liche Menge freies Sublimat und Quecksilberchlorür, das in die Verbindung eingegangen war; und endlich das Tannenbret eine sehr beträchtliche Menge freies Sublimat und gebundenes Queck-silberchlorür.

Als Mittelzahl für die sämmtliche Menge Quecksilber, 'as in der Verbindung als Sublimat und Quecksilberchlorür enthal-ten ist, erhält man: bei der Leinwand auf einen □ Fuss, 1,10 Gr., bei dem Holze auf 1000 Gr., 21,76 gr. das ist: beinahe 2 p. C. Wäre diese Quecksilberverbindung in der ganzen Masse des Holzes gleich vertheilt, so könnte man durch Rechnung ausmitteln, wie viel Quecksilber bei dieser Methode auf die Ma-terialien eines Schiffes von bekannter Tragfähigkeit verwendet würde. Ebenso könnte diess auch bei einem Kriegsschiffe be-stimmt werden; denn man kennt z. B. die bei einem Schiffe von 74 Kanonen nöthige Menge Bauholz nach Steren und Pfun-den, wie auch die Menge Segeltuch der Quadratoberfläche nach. Aber diese Vertheilung des Quecksilbersalzes ist bei weitem nicht so gleichförmig, wie es auch die erwähnten Versuche beweisen.

Eine zweite Methode, deren sich Herr Henry bediente, ist, dass er Holzspähne, die dem Gewichte nach bestimmt wa-ren, mit lauwarmem Wasser behandelte, dieses abfiltrirte und bis zu  $\frac{3}{4}$  eindampfte, wobei sie sehr merkliche Spuren von Sublimat lieferten. Der Rückstand wurde mit Königswasser ge-kocht, darauf zur Trockne gebracht und endlich mit lauwar-mem Wasser digerirt, und der Rückstand abfiltrirt, wobei die so ausgezogene Holzfaser kein Quecksilber mehr enthielt; wohl aber die davon abgelaufene Flüssigkeit, und zwar eben so viel, wie bei der vorher angegebenen Methode. Diese Experimente zeigen das Verfahren bei Anwendung des Sublimats, und be-weisen zugleich, dass letzteres sich mit dem Eiweissstoff des Holzes verbindet, indem es zu Quecksilberchlorür reducirt wird. Bei diesem Vorgange bildet sich also eine neue feste und un-lösliche organische Verbindung, in welcher die Pflanzensäfte ihre Empfänglichkeit verlieren, von Feuchtigkeit angegriffen zu werden; in Folge dessen sie auch nicht mehr der Gährung un-

terworfen sein können, der ersten und wesentlichen Bedingung der Fäulniss.

Jetzt aber entsteht eine andere Frage, nämlich die: Kann dieses Mittel nicht nachtheilig auf die Gesundheit der Mannschaft einwirken? Ein englischer Chemiker, Herr Murray, hat die Behauptung aufgestellt, dass vorzüglich in den tropischen Gegenden die Schiffe, deren Holzwerk mit jener Lösung getränkt wäre, eben so nachtheilige Wirkungen auf die Gesundheit äussern würden, als das Innere der Minen von Idria und Almaden. Diese Befürchtungen verschwanden, bevor noch die Erfahrung darüber entschieden hatte; denn Herr Henry setzte eine beträchtliche Menge gepulvertes Sublimat in einer sehr trocknen Retorte zwei Stunden lang einer Temperatur von 100° Cels. aus, wobei er nur äusserst geringe Spuren dieses Salzes in der Wölbung der Retorte bemerkte und durchaus keine in der Vorlage. Es ist also gänzlich unstatthaft, anzunehmen, dass das Salz sich bei einer niedrigeren Temperatur leichter verflüchtigen könnte, zumal, wenn es ausserdem noch im Holze gebunden vorhanden ist.

Bei Gelegenheit der Besichtigung bemerkten die Commissarien auf der Oberfläche des Holzes eine Efflorescenz, die man für Sublimat hätte halten können; aber diess ist nicht der Fall, denn, was so efflorescirt, ist Quecksilberchlorür; noch zum Ueberflusse könnte man das Holz und die Leinwand abspülen, sobald man es aus der Auflösung genommen hat, um alles nicht mit dem Holze verbundene Quecksilbersalz davon zu trennen. Man ging auch weiter und stellte einige Versuche mit Thieren an; so that man Kanninchen in einen hölzernen Kasten, der vorher mit Sublimat durchtränkt worden war, und andere wieder in einen Käfig von gewöhnlichem Holze; nach Verlauf von 20 Tagen waren die erstern eben so gesund und munter als die letztern.

Ueberdiess ist die beschriebene Methode kein blosser Vorschlag mehr, sondern ist zum Theil schon ausgeführt; denn der Wallfischfänger Samuel Enderby, ein Schiff von 550 Tonnen und 300 Leuten Besatzung, wurde zu Coves, auf der Werft des Herrn White, von lauter solchem Holze gebaut, das mit Sublimat getränkt worden war; dasselbe war auch mit den Segeln und dem Tauwerk geschehen. Die Leute, die bei des-



sen Bau und Auftakelung beschäftigt waren, spürten durchaus keine Art von Zufällen, und die, welche sich zufällig verletzten, wurden sehr schnell wieder geheilt. Dieses Schiff erhielt seine übrige Ausrüstung noch zu London, und die Matrosen, welche ungefähr zwei Monate lang vor der Abreise zum Wallfischfang am Bord gegessen und geschlafen hatten, blieben vollkommen gesund. Wird nun die Mannschaft des Enderby gesund zurückkehren, so möchte diess ohne Zweifel ein ziemlich bündiger Beweis zu Gunsten der Unschädlichkeit dieser Methode mit Quecksilbersublimat sein. Eine Schwierigkeit, die man bei diesem Verfahren zu sehen geglaubt hat, ist die, dass es gefährlich werden würde, sich alter Schiffstrümmer zur Feuerung zu bedienen. Aber dieses Holz könnte ja in Cylindern von starkem Eisenblech verkohlt, und mittelst passender Apparate sogar noch eine gewisse Menge Quecksilber daraus erhalten werden. In Folgendem sind die Vortheile zusammengestellt, die man bei dieser Verfahrensweise erlangen kann. Das Sublimat hemächtigt sich der Säfte im Holze, um mit ihnen eine feste und unlösliche Verbindung zu bilden, und widerstreitet durchaus nicht der Annahme, dass auf diese Weise die Schiffe trocken bleiben, und der Aufenthalt in ihnen folglich gesunder werden wird. Ausserdem bleiben aber noch in dieser Verbindung dem Holze alle seine Säfte, weswegen es auch an Stärke und Elasticität gewinnen muss.

Mit einem Wort, schliesst der Berichterstatter, die Frage ist von der höchsten Wichtigkeit, und wird vorzüglich nur durch Zeit gelöst werden müssen. Die Commission würde auch selbst auf die Revision dieser Thatsachen angetragen haben, wenn der Marineminister sich nicht schon entschlossen hätte, hierüber neue Versuche machen zu lassen. Die Commission erwähnt dabei den Wunsch, hierin behülflich zu sein, und hegt die Hoffnung, die Akademie werde den Minister wohl um eine Vollmacht in dieser Angelegenheit bitten; doch ist sie der Meinung, dass keine grosse Eile nöthig sei, und beschränkt sich, nur noch folgende Stücke aus ihrer Arbeit mitzuthellen:

- 1) Die Gährung der Pflanzensäfte scheint die erste Ursache zur Fäulniss und Verderbniss des Holzes zu sein.
- 2) Das Quecksilberchlorid verbindet sich mit den, Eiweiss enthaltenden Pflanzensäften, hindert ihre Neigung zur Gäh-

rung, und deswegen auch die nasse und trockne Fäulnis des Holzes.

- 3) Der erste, unlösliche Zustand, den die neue Verbindung annimmt, widersteht ihrer Verflüchtigung ebenso, wie ihrer Zerstreung durch mechanische Kräfte, und garantirt also für ihre Unschädlichkeit hinsichtlich der Gesundheit der Arbeiter und Matrosen, vorzüglich, wenn man die Vorsicht nicht versäumt hat, durch Abwaschen das Quecksilbersublimat, welches frei, oder nicht in die Verbindung eingegangen wäre, zu entfernen.
- 4) Sollte man sich entschlossen, von diesen neuen Erfahrungen in den Häfen Gebrauch zu machen, so brauchte man die Quecksilberauflösung nur theilweise anzuwenden, und sich damit zu begnügen, nur die Holztheile mit Sublimat zu tränken, welche den Schiffskiel ausmachen, und die immer unter Wasser bleiben, oder überhaupt unter der Wasserlinie liegen.

Dieser Bericht wurde nach einer kurzen Discussion angenommen, und nur folgende Abänderung durch Herrn Pelletier in Vorschlag gebracht. Die Commission rath, das Holz mit reinem Wasser zu waschen, um das überflüssige und freigebliebene Sublimat zu entfernen. Noch besser würde es nach der Meinung des Herrn Pelletier sein, das Holz mit eiweissstoffhaltigem Wasser zu waschen, wie z. B. mit hineingethanem Ochsenblut, welches sich sogleich mit dem Sublimat verbinden, und letzteres dann durchaus unschädlich machen würde; vielleicht wäre es auch gut, das Holz in einer eiweissstoffhaltigen Flüssigkeit einzuweichen und damit zu schwängern, bevor es der Einwirkung des Sublimats unterworfen würde.

## 2) *Beobachtungen über die Silberprobe auf nassem Wege,*

VON

G A Y - L U S S A C.

(Annales de Chimie et Phys. Febr. 1835.)

Unlängst wurde dem Bureau de garantie zu Paris eine Silberbarre zur Probe vorgelegt, die  $\frac{3}{1000}$  Gold enthielt und

deren Gehalt an Silber ein Handelswardein zu  $\frac{990}{1000}$  ein anderer

zu  $\frac{995}{1000}$  angegeben hatte. Ich übertrug die Sache Herrn Besseyre zur Entscheidung, und zahlreiche, mit der grössten Sorgfalt von ihm angestellte Versuche gaben auf nassem Wege  $\frac{996,5}{1000}$  als den Silbergehalt der Barre. Rechnet man zu dieser

Silbermenge die  $\frac{3}{1000}$  Gold hinzu, so wäre die Quantität der

in dieser Barre enthaltenen edeln Metalle  $\frac{999,5}{1000}$ . Demnach bliebe also nur  $\frac{1}{2}$  Tausendtheil für das mit diesen beiden Metallen gewöhnlich verbundene Kupfer übrig.

Dieses Resultat zog unsre Aufmerksamkeit auf sich, denn wir hatten das im Handel vorkommende Feinsilber nie einen so hohen Grad von Reinheit, und  $\frac{997 \text{ bis } 998}{1000}$  übersteigen sehen.

Andrerseits gab die Abtreibung auf der Capelle, welcher die Barre unterworfen wurde, um die darin enthaltene Menge Gold zu bestimmen, nicht mehr als  $\frac{990}{1000}$  Silber, während auf

nassem Wege  $\frac{996,5}{1000}$  gefunden worden war. Diese Resultate

stimmen mit denen überein, welche die beiden Handelswardeine erhielten, wovon der Eine, wie ich mit Gewissheit erfahren habe, auf nassem Wege, der Andere auf der Capelle den Versuch gemacht hatte.

Ueberrascht von einer so grossen Verschiedenheit in den Resultaten, über die nicht der geringste Zweifel mehr zu erheben war, entschloss ich mich, den Grund derselben aufzusuchen. Nach einigen Versuchen, die ich übergehe, entdeckte ich, dass dieser Umstand von der Gegenwart des Quecksilbers in der Barre herrühre; und in der That fand ich, dass, wenn ich 0,005 Gramme Quecksilber zu einem Gramm Silber that, diese beiden Metalle in Salpetersäure auflöste und mit Seesalz niederschlug, dann der Gehalt an Silber sich um ungefähr 4 Tausendtheile vermehrt hatte. Durch diesen synthetischen Versuch aufmerksam gemacht, setzte ich nun 50 Grammen von der Silberbarre in einer kleinen Porcellanretorte einer sehr hohen Temperatur

aus, und erhielt kleine, dem blossen Auge schon sichtbare Quecksilberkügelchen. Die Ursache der Verschiedenheit dieser durch die beiden Methoden erhaltenen Gehalte war also bekannt, und es blieb nur noch übrig sie zu corrigiren, um auch auf nassem Wege mit aller der Sicherheit zu operiren, welche diese Methode durch den angeführten unerwarteten Umstand verloren zu haben schien. Denn wenn auch das im Handel vorkommende Silber nur sehr selten Quecksilber enthält, so genügt doch dieser eine Fall schon, den Probirer aufmerksam zu machen, und ihm ein gerechtes Misstrauen einzuzulassen.

Anfangs dachte ich, dass ohne Zweifel das Quecksilber nicht vollkommen oxydirt worden sei, und sich dann, wie das Silber, als unlösliche Chlorverbindung niederschläge; aber ein Versuch mit reinem Silber, dem ich  $\frac{1}{1000}$  Quecksilber hinzufügte, und zwar dieses vollkommen durch Salpetersäure oxydirt, gab mir 1005 statt der 1000 Theile Silber, die ich eigentlich hätte erhalten sollen; ein Resultat, welches den Beweis liefert, dass sich das Quecksilber mit dem Silber niederschlagen hatte.

Darauf vermuthete ich, es möchte das Quecksilber, ob schon es in der höchsten Oxydationsstufe vorhanden wäre, sich doch zur niedrigsten im Augenblicke der Fällung reduciren, und zwar durch die salpetrige Säure, die sich bei Auflösung des Silbers in Salpetersäure bildet. In Folge dessen fügte ich zu einer Auflösung von 1 Gramm reinem Silber und 0,006 gr. Quecksilber, mineralisches Chamäleon oder mangansaures Kali, so lange bis es entfärbt war, und selbst im geringen Ueberschuss hinzu; aber das Resultat war nicht befriedigend, und der Gehalt an Silber fiel um ungefähr 0,005 zu hoch aus. Es blieb mir also nichts übrig, als Mittel aufzusuchen, die zur Erkennung von sehr kleinen Mengen Quecksilber, wenn es sich im Silber befindet, dienen können; und ich war glücklich genug, ein solches in dem Verhalten des Chlorsilbers im Lichte, je nachdem es rein, oder mit Quecksilber verunreinigt ist, aufzufinden.

Bekanntlich bläut sich das Chlorsilber um so schneller, je intensiver das Licht ist, dem es ausgesetzt wird; selbst sehr merklich und schnell färbt es sich, wenn es in einem Zimmer zerstreutem Lichte ausgesetzt wird. Enthält das Chlorsilber

4 — 5 Tausendtheile Quecksilber, so bläut es sich nicht mehr, und bleibt matt weiss; bei Gegenwart von  $\frac{3}{1000}$  Quecksilber ist auch noch keine merkliche Färbung sichtbar, und bei  $\frac{2}{1000}$  Quecksilber ist sie nur schwach (diess gilt nämlich alles, wenn zerstreutes Licht darauf fällt); aber bei  $\frac{1}{1000}$  ist sie bei weitem stärker, jedoch dessen ungeachtet weniger intensiv, als diess bei dem reinen Chlorsilber der Fall ist. Wenn nur  $\frac{1}{2}$  Milligramm Quecksilber dabei ist, so fällt die Färbung wenig in die Augen, und ist nur bei sehr schwachem Lichte bemerklich.

Aber man kann auch dann noch, wo zu kleine Mengen von Quecksilber durch die Farbenveränderungen, die sie auf Chlorsilber hervorbringen, nicht mehr wahrgenommen werden können, diese durch einen ziemlich einfachen Concentrationsprocess sehr sichtbar machen. Man löst nämlich 1 Gramm Silber, von dem vorausgesetzt wird, dass es  $\frac{1}{2}$  Milligramm Quecksilber enthalte, auf, und schlägt nur  $\frac{1}{4}$  davon nieder; indem man z. B. nur  $\frac{1}{4}$  von der Kochsalzlösung hinzufügt, die nöthig gewesen wäre, um sie vollkommen niederzuschlagen. Verfährt man auf diese Weise, so erhält man  $\frac{1}{2}$  Milligramm Quecksilber in einer viermal kleinern Menge Chlorsilber, und es ist dann dasselbe, als wenn man sämtliches Chlorsilber niedergeschlagen hätte, und bei diesem eine viermal grössere, oder  $\frac{2}{1000}$  Grammen gleiche Menge Quecksilber sich befunden hätte. Wendet man 2 Gramme Silber an, und schlägt mit Kochsalz nur den vierten Theil davon nieder, so würde dieser Niederschlag sich im Verhältniss zu Chlorsilber so verhalten, als wenn es  $\frac{4}{1000}$  Quecksilber enthielte. Dieser Versuch lässt sich in 5 Minuten beendigen, weil man sich eine genaue Wägung ersparen kann; und ich habe auf diese Weise noch die Gegenwart von 1 Decimilligramm Quecksilber im Silber aufgefunden.

Nicht überflüssig möchte es für diejenigen sein, welche dieses Experiment etwa wiederholen wollten, hinzuzufügen, dass die beste Methode, sehr kleine Mengen Quecksilber unter Silberauflösung zu mischen, darin besteht, ein kleines Quecksilberkügelchen zu wiegen, es in Salpetersäure aufzulösen, und diese Auflösung so lange mit Wasser zu verdünnen, bis sie eben so viel Cubiccentimeter beträgt, als das Kügelchen Milligramme wiegt; in diesem Falle wird demnach jeder Cubiccentimeter, den man mit einer Pipette heraus nimmt, 1 Mille-

gramm Quecksilber enthalten. Enthielte eine zur Untersuchung vorgelegte Silberbarre eine merkbare Menge Quecksilber, z. B.  $\frac{1}{1000}$ , so wäre in diesem Falle die Untersuchung auf nassem Wege nicht anzustellen, oder müsste wenigstens mit dem Resultat, das man auf der Capelle erhielt, verglichen werden. Diess ist ohne Zweifel, wie ich auch gern gestehe, eine Inconvenienz; aber der Verlust an Quecksilber, den man dann haben könnte, ist so unbedeutend, dass er gar nicht in Betracht kommt in Bezug auf die der Cupellation gewöhnlich anhängenden Mängel; und ich bin von dieser Wahrheit so überzeugt, dass ich nichts desto weniger fortfahren werde, mich der Untersuchung auf nassem Wege zu bedienen, da sie noch alle nur wünschenswerthe Genauigkeit gewährt. Ausser durch Farbenveränderung des Chlorsilbers bei Anwesenheit des Quecksilbers, wird die Gegenwart des Letztern noch dadurch erkannt, dass nach dem Umschütteln der Flüssigkeit, dieselbe nur schwer wieder klar wird; aber ich gebe wenig auf diese Eigenthümlichkeit, weil es zu schwierig wird, dieselbe auch dann zu bemerken, wenn das Silber nur  $\frac{1 \text{ oder } 2}{1000}$  Quecksilber enthält.

Auch suchte ich die Gegenwart des Quecksilbers im Silber noch dadurch zu entdecken, dass ich 1 Gramm von letzterem im Muffel-Ofen in einem kleinen Tiegel mit Russ erhitzte, um die Verflüchtigung des Silbers zu vermeiden; aber ich hatte mich in meiner Erwartung getäuscht, denn nach  $\frac{3}{4}$ stündigem Feuer hatte sich das Gewicht des Silbers um ein sehr Beträchtliches vermehrt. Bei einem andern Versuche der Art betrug dieser Gewichtsüberschuss sogar noch über 30 Milligrammen. Am Schlüsse dieser Abhandlung muss ich noch hinzufügen, dass kein Metall ausser dem Quecksilber die Eigenschaft hat, den wahren Gehalt an Silber in einer Probe ungewiss zu machen. Zur Zeit, als ich diese Verfahrungsweise bekannt machte, hatte ich mit einer grossen Menge Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt, Wismuth u. s. w., Versuche angestellt; aber ich hatte es — ohne Zweifel von der Idee eingenommen, dass Silber nach dem Schmelzen kein Quecksilber mehr enthielte, und letzteres auch sehr leicht lösliches Chlorid bildete — unterlassen, dasselbe einem Versuche zu unterwerfen. Ich freue mich dessen, denn die eben beschrie-

bene Schwierigkeit würde mir, obschon überwunden, doch vielleicht die Ausdauer benommen haben, die so nothwendig ist, um die geringste wissenschaftliche Entdeckung mit den Bedürfnissen der Künste übereinstimmend zu machen.

### 3) *Versuche, um das Dasein von Blei in der Atmosphäre einer Bleiweissfabrik auszumitteln,*

VON

ARTHUR DUNN.

(Aus the London and Edinburgh. Philos. Mag. and Journ. of Science No. 37. Juli 1835. S. 77.)

Herr DUNN hatte in seiner Fabrik die schrecklichen Wirkungen des Bleiweisses auf die Arbeitsleute wahrgenommen und wünschte daher mit Bestimmtheit zu wissen, ob Blei in der Luft vorhanden wäre und durch dieselbe mittelst der Lungen eingesogen würde. In dieser Absicht machte er folgenden Versuch, der für den Fabricanten von Wichtigkeit ist, da derselbe ein mit ernstlichen Folgen verknüpftes Uebel, gegen das man sich zu verwalten hat, andeutet. Herr DUNN äussert sich darüber folgendermaassen:

Eine Abdampfschale, die ungefähr 28 Pfund feuchtes kohlen-saures Bleioxyd enthielt, wurde in ein Sandbad gestellt und bis ungefähr zu derselben Temperatur, wie der gewöhnlich gebrauchte Darrofen, erhitzt, dessen Temperatur niemals 150° F. übersteigt. Ueber dieser wurde in einer Entfernung von 8 bis 12 Zollen ein Blasebalg befestigt, an dessen Rohre eine gläserne Röhre angebracht war, die in eine grüne Glasflasche hineingeleitet wurde, worin 12 Unzen destillirtes, mit zwei Drachmen Salpetersäure angesäuertes Wasser enthalten waren. Hierauf wurde der Blasebalg in Thätigkeit gesetzt, wodurch die mit den Bleidämpfen geschwängerte Luft unablässig durch die Flüssigkeit getrieben wurde; damit wurde sechs Stunden fortgefahren. Das Ganze wurde darauf in eine Platinschale gebracht und eingetrocknet. Der Rückstand wurde in einer Unze destillirtem Wasser mit zwei Tropfen Salpetersäure aufgelöst, um die Auflösung des Bleies, im Falle dergleichen vorhanden wäre, mit Sicherheit zu bewerkstelligen. Ein Strom von Schwefelwasserstoffgas wurde dann durch die Auflösung geleitet, die

sogleich einen geringen dunkeln Niederschlag gab. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt und gewaschen, darauf in ein Uhrglas gebracht und auf die gewöhnliche Weise mit Salpetersäure behandelt, um das Schwefelmetall zu zersetzen, was nach Anwendung des hydriodsauren Kalis den unzweideutigsten Beweis für die Anwesenheit von Blei gab.

Ein andrer Versuch wurde zu derselben Zeit in demselben Zimmer mit ähnlichen Gefässen angestellt, aber der Luftstrom wurde nicht durch die Flüssigkeit durchgeleitet. Diese gab nach Anwendung des Schwefelwasserstoffgases nicht das geringste Anzeichen von Blei, aber als nach erfolgter Abtrocknung des Ganzen der Rückstand auf die vorher beschriebene Weise mit hydriodsaurem Kali behandelt wurde, war eine äusserst geringe Spur von Jodblei zu bemerken. Die Salpetersäure und das destillierte Wasser wurde jedes besonders mit grosser Sorgfalt probirt, wurden aber völlig frei von Blei befunden, so dass ohne Zweifel die Spur von Blei aus der atmosphärischen Luft absorbirt worden sein musste, da die Flasche, worin sich diese Spur fand, neben der einen stand, durch welche der Luftstrom geleitet wurde. Ich hätte noch zuvor erwähnen sollen, dass die Temperatur des Laboratoriums während des Versuches von 70° bis 80° F. war, und dass die Thüre dicht verschlossen gehalten wurde, damit die Luft so sehr als möglich mit dem Dampfe geschwängert werden möchte.

#### 4) Ueber die Gefährlichkeit der Streichzündhölzer.

(Aus der allgemeinen polytechnischen Zeitung von Leuchs. Nr. 29.)

Schon seit mehreren Jahren sind sehr häufig, besonders in Frankreich, Verbrennungen von Fuhr- und Postwagen vorgekommen.

Neuerdings wurden diese besonders den sogenannten Streichzündern zugeschrieben, und in Sachsen sind dieselben auch bereits verboten worden; wie es uns scheint zu früh, da noch nicht ausgemittelt wurde, ob dieselben nicht so gemacht werden können, dass sie keine Gefahr darbieten, und daher nur die schlecht gemachten hätten verboten werden sollen, nicht aber die guten, deren Gebrauch so bequem ist, dass sie wohl trotz aller Verbote, gleich Kaffee, Tabak und Indigo Eingang finden werden.



Ueberhaupt können die Streichzündhölzer nicht die einzige Ursache jener vorgefallenen Selbstentzündungen sein, da sie erst seit einem Jahr in Gang gekommen sind, jene Selbstverbrennungsfälle aber schon seit mehreren Jahren häufig vorkommen, und wir glauben vielmehr, dass sie meist von den sogenannten *chemischen Feuerzeugen* herrührten, welche in der That grössere Gefahr der Entzündung im verpackten Zustande darbieten.

Allerdings können schlecht gemachte und besonders schlechtgepackte Streichzündhölzer sich leicht entzünden, bei den guten fanden wir aber diess nicht. Wir legten Strichzündhölzer in die Sonne bei 34° R. und sie entzündeten sich nicht. Wir schüttelten sie in dem Kästchen, wo sie mit Kleie gepackt waren, anhaltend, und sie entzündeten sich nicht. Wir legten einige Hölzer in ein leeres Kästchen ohne Kleie und schüttelten anhaltend, so dass die Reibung sehr heftig war, aber sie konnten auf keine Weise durch blosses Schütteln zur Entzündung gebracht werden, eben so wenig, als wir statt der Kleie Sand in das Kästchen brachten, oder statt des Sandes das in Stückchen zerschnittene gerauchte Bret des Kästchens, auf dem man gewöhnlich die Streichzündhölzer entzündet.

Wir brachten zu wenigstens zwanzig Malen und stets auf andere Art in das Kästchen, indem die Hölzchen mit Kleie gepackt waren, glimmenden Schwamm und schlossen den Schiebdeckel. Derselbe löschte aus, ohne die Hölzchen zu entzünden. Wir liessen nun im Kästchen leeren Raum, aber es erfolgte auch keine Entzündung, obgleich der Schwamm kurze Zeit glimmte. Eben so wenig erfolgte eine, als ein brennendes Hölzchen in das Kästchen gebracht wurde. Selbst als man die Kleie entfernte, wo also doch viel Luft im Kästchen war, vermochte der brennende Schwamm die Hölzchen nicht zu entzünden, was auch nach chemischen Grundsätzen ganz natürlich ist, da er den Sauerstoff verzehrte, und ohne Sauerstoff kein Brennen möglich ist. Als man in das nur zu  $\frac{1}{4}$  mit Hölzchen angefüllte Kästchen brennenden Schwamm brachte, und mit einem Rohr Luft auf diesen blies, so entzündete er die Hölzchen, aber dieselben löschten sogleich wieder aus, da der entstehende Schwefeldampf (schweflige Säure) die Flamme

erstickte, was nach chemischen Grundsätzen nicht anders sein kann.

Und doch waren die Hölzchen von der besten Sorte, denn es versagte unter hunderten kein einziges. Aber sie waren auch gut gemacht, ohne starken Geruch und schwärzten eine Silbermünze, die man zu ihnen legte, kaum; was den Beweis abgiebt, dass die Zündmasse gehörig verbunden ist. Solche, die schlecht gemacht sind, und besonders unverbundenen Phosphor enthalten, können sich natürlich leichter entzünden, aber auch bei ihnen muss, wenn sie gut mit Kleie in Kästchen gepackt sind, die Flamme sogleich ersticken, und kann daher keine Gefahr bringen.

Wir versuchten nun auch den Reibzündschwamm, bei dem allerdings die Gefahr des Verbrennens grösser ist, da er nicht mit Kleie eingepackt wird, und da der Schwamm durch den in ihm enthaltenen Salpeter fast ohne Luft fortglimmen kann. Aber so oft wir ihn auch mit Gewalt auf die Erde warfen, oder traten, oder in Masse rieben, so erfolgte doch keine Entzündung. Derjenige, dessen Trommsdorf gedenkt, und welcher sich schon beim starken Hinwerfen auf den Erdboden entzündete, muss daher überaus schlecht und unverständlich fabricirt gewesen sein. Von Selbstentzündung durch Selbstreibung kann natürlich bei diesem nicht die Rede sein, da er zu weich ist, als dass er sich bedeutend an sich selbst reiben könnte. Es könnte daher nur eine Entzündung erfolgen, wenn er sorglos in grossen Massen mit andern festen Körpern verpackt wäre, die an ihm reiben können. Dless ist aber leicht zu vermeiden, wenn er in gut schliessende Kästchen in nicht zu grossen Massen verpackt wird.

Grösser als bei dem Reibzündschwamm ist die Gefahr der Entzündung bei den *Reibzündpapieren*, da diese wegen ihrer festern Natur sich eher reiben, und weil sie stark salpeterisirt sind, bei wenig Luft fortbrennen. Hiedurch erklärt sich der neulich in Bremen vorgekommene Fall der Entzündung einer Kiste mit Reibzündpapieren, die überdiess blos in Futtererele gepackt, und vielleicht auch schlecht gemacht waren. Diese Papiere sollten daher stets in Holzkästchen mit Kleie gepackt, oder wenn sie sich wirklich leicht entzünden, worüber wir nicht urtheilen können, da wir keine zur Hand haben, gar

nicht gemacht, oder nur in Blechgefässen versandt werden dürfen.

Die meisten Verbrennungen von Fuhr- und Postwagen sind, wie wir glauben, blos durch Schwefelsäure oder durch chemische Feuerzeuge entstanden. Letztere werden häufig blos in Papieretuis versandt, oder mit Fläschchen gemacht, die ohne Kork blos durch die mit Gummielasticum versehenen Deckel schliessen. Zudem sind gleich um das Fläschchen herum Zündhölzer gesteckt. Dringt nun Schwefelsäure heraus, was sehr häufig der Fall ist, so entzünden sich diese Hölzchen, wovon uns selbst sechs Fälle bekannt sind. Doch ging bei keinem der Brand weiter, da das Feuer im geschlossenen Raum wieder erstickte. Wohl aber kann diess in Kisten der Fall sein, wo viele brennbare Sachen lose gepackt sind, und die Luft eher Zutritt hat, oder überhaupt bei grossen Massen, da hier die Verhältnisse sich durch innere Erhitzung anders gestalten.

Auf jeden Fall ist allen Verfertignern solcher zündbaren Waaren die grösste Vorsicht in der Fabrication und Verpackung anzuempfehlen, und sehr zu wünschen wäre es, wenn bei jedem vorkommenden Entzündungsfalle genau der Ursache desselben nachgeforscht würde, damit dieselbe für die Zukunft vermieden werden könnte.

Selbstentzündungen entstehen bekanntlich auf sehr verschiedene Art, so durch *gebrannten Kalk*, wenn Wasser zu demselben kommt, durch *Schwefelsäure* oder *Vitriolöl*, wenn sie auf Oele, Holz oder andere brennbare Körper kommt, durch feuchtes *Heu*, wenn es in grossen Haufen zusammen liegt, durch *geröstete Pflanzenkörper* (z. B. Kaffee, Cacao, Malz, Mehl, Kleie, Kaffeesurrogat), durch mit Lein- und andern trocknenden Oelen getränkte, faserige Stoffe (Flachs, Hanf, Zeuge), durch frisches Kohlenpulver u. s. w.

### 5) Ueber die Oxydation der Buchdruckerschriften.

Ueber diesen Gegenstand theilt Dr. Heeren in den sehr gehaltreichen und empfehlungswerthen Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover, wovon die ersten vier Lieferungen vor uns liegen, Lief. 4. S. 235 folgende Bemerkungen mit.

Für den Buchdrucker, der sich eines reinen, scharfen Drucks befeissigt, muss es von grosser Wichtigkeit sein, seine Schriften auch bei mehrmaligem Gebrauch, und namentlich nach längerer Aufbewahrung, in gutem Zustande zu erhalten.

Schon viele Buchdrucker aber haben in dieser Beziehung die für sie sehr nachtheilige Erfahrung gemacht, dass das Schriftzeug sich mitunter nach längerem Liegen mit einer oft ziemlich starken grauen Kruste von Oxyd überzieht, und dadurch zu fernern Gebrauche untauglich wird.

Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht mit Sicherheit bekannt, wohl aber sind schon mehrere Versuche gemacht, sie zu erklären. Der Gegenstand ist noch kürzlich in dem in Braunschweig herauskommenden „Journal für Buchdruckerkunst und Schriftgiesserei“ angeregt, und eine hierüber gestellte Anfrage von verschiedenen Seiten verschieden beantwortet worden. Es ist unter Andern, und gewiss nicht ohne Wahrscheinlichkeit, auch die Vermuthung aufgestellt, dass die besondere Composition des Schriftmetalls die Hauptursache dieser schnellen Oxydation sei.

Um hierüber Aufklärung zu erhalten, habe ich zwei Proben von Schriften, welche nach der Versicherung des Herrn Mechanikers Klindworth längere Zeit an demselben Orte unter denselben Verhältnissen aufbewahrt gelegen haben, und von welchen die eine sich gut gehalten, die andere aber stark oxydirt hatte, einer chemischen Analyse unterworfen; gegen alle Erwartung aber beide von fast ganz gleicher Mischung gefunden.

In 100 Gewichtstheilen der *gutgebliebenen* Schriften fanden sich nämlich:

Blei . . . . .  $82\frac{2}{5}$

Antimon . . . . .  $17\frac{1}{5}$

Kupfer, Arsenik, Eisen, in so geringer Menge, dass sich ihr Gewicht nicht mit Sicherheit bestimmen liess.

100 Gewichtstheile der *oxydirten* Schriften gaben

Blei . . . . . 83

Antimon . . . . .  $16\frac{1}{2}$

Kupfer, Arsenik und Eisen in unbestimmbar kleinen Spuren.

Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung beider Proben ist hiernach so unbedeutend, dass man von ihr schwer-

lich das verschiedene Verhalten derselben beim Aufbewahren ableiten kann.

Es ist hier nicht der Ort, sich in eine kritische Beleuchtung aller bisher aufgestellten Erklärungen dieser Erscheinung einzulassen; nur bemerke ich, dass, soweit ich sehe, und soweit die bisher gegebenen Erklärungen reichen, die Ursache wahrscheinlich in zwei Umständen liegt.

Erstens, in dem unvollkommenen Abwaschen der Schriften nachdem sie durch heisse Kalilauge und Seife gereinigt worden, verbunden mit einer unvollständigen Trocknung. Auf diesen Umstand macht schon Herr Fröbel aufmerksam, und ich wage zu behaupten, dass, die Composition des Schriftzeuges mag sein, welche sie wolle, dieses sich unmöglich mit einer so dicken Oxydkruste überziehen kann, wenn es nur gehörig gewaschen, getrocknet und an einem luftigen und trocknen Orte aufbewahrt wird. Die zu meiner Analyse angewandten oxydirten Schriften haben jetzt seit etwa drei Monaten trocken gelegen, und sich während dieser Zeit nicht im Geringsten weiter verändert. — Wir finden etwas Aehnliches beim Eisen. So leicht sich dieses an feuchten Orten oxydirt und von Rost zerfressen wird, so hält es sich an ganz trocknen Orten Jahrhunderte lang, ohne nur ein Mal seine blanke Oberfläche zu verlieren.

Dass aber ausser dieser ersten Ursache der Verderbniss der Schriften noch eine zweite vorhanden sein muss, folgt daraus, dass von mehreren Buchdruckern die Erfahrung gemacht ist, dass mitunter unter derselben Portion Lettern, die zugleich gewaschen und aufbewahrt wurden, ein Theil sich stark oxydirte, ein anderer nicht, wie diess auch bei den von mir analysirten Schriften der Fall gewesen ist\*).

Als Ursache hiervon wird von Mehreren, namentlich Herrn Hasper, ein durch *Ueberhitzung* des Metalls beim Giessen veranlasster Verlust an Antimon angegeben; dass aber ein Verlust an Antimon schwerlich die Ursache der leichtern Oxydirbarkeit sein kann, glaube ich aus meinen Analysen folgern zu können, denn  $\frac{1}{2}$  Procent mehr oder weniger bei einer Menge von 17 Procent ist ein zu unbedeutender Un-

\*) Selbst ganz neue Schriftens oxydiren sich bisweilen, ehe sie in Gebrauch gekommen sind.

terschied. Auch wird beim starken Ueberhitzen ausser dem Antimon ja auch das Blei zum Theil oxydirt, so dass das Verhältniss zwischen dem Mengen beider Metalle nicht sehr verändert werden kann.

Nichts destoweniger halte ich die Thatsache an sich, die *Schädlichkeit des Ueberhitzens*, für völlig gegründet. Die Ursache davon aber scheint mir vielmehr darin zu liegen, dass das sehr heisse Metall in der Form langsamer erstarrt, als sonst der Fall sein würde, wodurch dann die kleinsten Theilchen Zeit gewinnen, sich auf eine gewisse regelmässige Weise an einander zu legen (zu krystallisiren). Nun aber lehren anderere Erfahrungen, dass krystallisirtes Blei der Oxydation leichter unterliegt, als nicht krystallinisches. So wendet man in den Bleiweissfabriken, wo Bleiplatten durch vereinte Einwirkung von Luft und Essigdämpfen zerfressen werden sollen, nicht gewalzte, sondern gegossene Bleiplatten an, weil die gegossenen im Innern mehr krystallinisch, die andern durch das Auswalzen dagegen mehr verdichtet, und der krystallinischen Anordnung der Theilchen beraubt sind. Besonders ausgezeichnet sieht man diess auch an dem sogenannten Bleibaum, wo durch Hineinhängen eines Stückchens Zink in eine Auflösung von Bleizucker sich das Blei aus dieser Auflösung in feinen krystallinischen Blättchen, die mit den Blättern eines Baumes Aehnlichkeit haben, ausscheidet. Nimmt man diesen Bleibaum aus der Auflösung, wäscht ihn mit reinem Wasser vollständig aus, und lässt ihn in nassem Zustande liegen, so findet man ihn sehr bald vollständig in gelbliches Oxyd verwandelt.

Ich wiederhole jedoch, dass nach meiner Ueberzeugung auch noch so heiss gegossene Schriften sich gut halten werden, wenn man nicht versäumt, sie nach dem Gebrauche sorgfältig zu waschen und an einem trocknen Orte aufzubewahren.

---

### 6) Ueber die Wirkung des Kaliums auf wasserfreien Alkohol.

In einer der letzten Sitzungen der Pariser Akademie theilte Herr Guérin-Varry die Resultate seiner Versuche mit, die er mit Kalium und wasserfreiem Alkohol anstellte.

Es ist bekannt, dass, wenn man Kalium und wasserfreien Alkohol zusammenbringt, sich Kali und ein Gas bildet, welches man gewöhnlich für eine Kohlenwasserstoffverbindung gehalten hat; aber zufolge meiner Versuche, schreibt Herr Guérin, ist diess Gas vollkommen reines Wasserstoffgas; es bildet sich dabei Kali in schönen, sehr kleinen länglichen Lamellen, die sich wie Lanzenspitzen endigen, und ausserdem zwei neue flüssige Körper, die ich unter A und B näher beschreiben werde, und die nicht die geringste Aehnlichkeit mit Schwefeläther haben. Man erhält diese beiden Producte im luftleeren Raume, und zwar sowohl bei sehr niedriger, wie etwas erhöhter Temperatur; wie auch, wenn man den gewöhnlichen Destillirapparat anwendet. *Das Liquidum A* ist farblos, hat einen weniger brennenden Geschmack, aber durchdringendern Geruch, als der wasserfreie Alkohol. Seine Dichtigkeit ist bei  $23^{\circ},5$ ,  $= 0,79952$ , und sein Siedepunct ist bei  $79^{\circ}$  unter einem Drucke von 758 Millimeter constant, wenn man es in einer Retorte destillirt, auf deren Boden sich etwas Quecksilber befindet. Es wurde auch nicht verändert, wenn man es eine Stunde lang einer Temperatur von  $-20^{\circ}$  aussetzte; angezündet brennt es mit einer Flamme, die der des Alkohols ähnlich ist. Die Resultate dreier sehr genau übereinstimmender Analysen geben diesem Körper folgende stöchiometrische Formel:  $C^{22}H^{34}O^6$ , — welche durch drei Atome Alkohol repräsentirt werden kann, wovon aber das Eine ein Atom Doppelt-Kohlenwasserstoff verloren hat. Die Eigenschaften des *Liquidums B* hat der Entdecker noch nicht genügend kennen gelernt. Instit. Nr. 115.

Weitere Nachrichten über die angegebenen Körper finden sich in einer spätern Mittheilung von Herrn Guérin-Varry im Institut Nr. 117. Folgendes ist das Verfahren der Darstellung: Man bringt in eine tubulirte Glasretorte, welche in kaltes Wasser getaucht, und mit einem tubulirten Ballon versehen wird, 60 Grammen wasserfreien Alkohol, darauf wirft man ein Stückchen Kalium hinein, das grösstentheils von dem anhängenden Steinöhl durch Fliesspapier gereinigt sein muss, und schliesst nun schnell die Retorte. Als bald bemerkt man eine lebhaft Gasentwicklung, und die Temperatur erhöht sich sehr bedeutend, ohne jedoch den Alkohol zu entzünden. Man fährt nun so lange fort Kalium hineinzuthun,

bis die Entwicklung von Wasserstoffgas kaum noch merkbar ist. Darauf nimmt man die Retorte aus dem Wasser, erhitzt sie schwach und thut wieder Kalium hinein. Es tritt nun ein Zeitpunkt ein, wo das Metall keine Wirkung mehr auf die Flüssigkeit äussert, und letztere ganz und gar krystallinisch wird, obgleich sie gelinde erwärmt ist. Man muss sich dabei aber hüten, die Temperatur der Retorte über  $100^{\circ}$  zu erhöhen, denn dann würde die Substanz sich zersetzen, indem sie zuerst gelb, dann braun würde. Diese krystallinische Masse wird ungefähr mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Durch die Auflösung lässt man nun einen Strom Kohlensäure im Ueberschuss gehen, die das Kali als doppeltkohlensaures niederschlägt; darauf erhitzt man die Retorte, und es destillirt ein Product über, das die beiden Flüssigkeiten A und B in Wasser aufgelöst, enthält; letzteres schafft man mit Chlorcalcium weg, und trennt darauf die beiden Flüssigkeiten dadurch von einander, das man genau den Unterschied ihrer Siedepuncte beobachtet. In der frühern Abhandlung gab Herr Guérin nur die Eigenschaften der Flüssigkeit A an; in der vorliegenden theilt er nun noch nachträglich die Charaktere der Flüssigkeit B in Folgendem mit:

*Liquidum B.* Die geringe Menge, die ich davon besass, gestattete mir nicht, es den zu seiner genauen Bestimmung nöthigen Versuchen zu unterwerfen. Ich führe daher blos an, dass es farblos ist, einen brennenden Geschmack und eigenthümlichen Geruch hat; dass sein Siedepunct höher liegt, als der der Flüssigkeit A, und dass es in Wasser, wie in Alkohol löslich ist. Obschon die Flüssigkeit B nicht analysirt worden ist, so ist es doch dessen ungeachtet leicht zu beweisen, dass sie reicher an Wasserstoff und Kohlenstoff ist, als der Alkohol; denn weil Kalium zu wasserfreiem Alkohol gethan, Kali und reines Wasserstoffgas bildet, und weil ausserdem die Flüssigkeit A weniger Doppeltkohlenwasserstoff enthält, als der Alkohol, so folgt nothwendig daraus, dass die Flüssigkeit B den Doppeltkohlenwasserstoff enthalten muss, den der Alkohol verloren hat. Herr Guérin schliesst seinen Bericht mit der Bemerkung, dass diese Resultate eine neue Stütze für die Ansicht derjenigen Chemiker sein werden, welche annehmen, das bei Verwandlung des Alkohols in Aether die Schwefelsäure nicht die Rolle eines dem Alkohol Wasser entziehenden Körpers spiele. „Denn,“



sagt er, „wenn dem so wäre, so müsste das Kalium durch die Leichtigkeit, mit der es das Wasser zersetzt, weit geeigneter zur Aetherbildung sein, als die Schwefelsäure; und wenn dieses Metall daher in Berührung mit Alkohol nicht die geringste Menge Aether giebt, so folgt nach allen heut zu Tage bekannten Thatsachen daraus, dass die Theorie, nach welcher die Schwefelsäure dem Alkohol Wasser entzöge, gänzlich verworfen werden muss.“ Herr Guérin wird seine Forschungen über diese beiden Substanzen fortsetzen, und zu ihrer Darstellung eine Legirung von Kalium und Antimon anwenden.

---

### 7) *Notiz über die Erhaltung des Fleisches durch Stickstoffoxyd.*

Wie man sich erinnern wird (d. J. Bd. V. S. 114.), wollte Herr Colin aus Nantes Entdecker der Methode sein, Fleisch durch Stickstoffoxyd vor Fäulniss zu schützen. Ein gleiches Verfahren wollte Herr Guepin aufgefunden haben, und kündigte es auch in der Zeitschrift „Reformateur“ an. Allein hiergegen thut Herr Desbassayns de Richemont Einspruch und erklärt, dass er nebst Herrn Buret der Entdecker aller der von den beiden Ersteren angegebenen Methoden sei, wie auch schon den 29. April 1834 das Patent darüber erhalten habe. Zugleich bemerkt er, dass jene angegebenen Methoden durchaus nicht von der angekündigten Wirksamkeit wären, und auch er beschäftige sich noch mit diesem Gegenstande, und beabsichtige, die Resultate seiner Forschungen bald der Akademie vorzulegen, wobei er noch zum Schlusse seiner Reclamation bemerkt, dass er die Hoffnung hege, seine Arbeit werde ein neues Licht über die Erscheinungen bei der Fäulniss verbreiten.

*Institut Nr. 116.*

---

### 8) *Einige Notizen über Bremer Grün,*

VON

Dr. L. F. BLEY, in Bernburg.

Man hat vielerlei Vorschriften mitgetheilt, diese schöne Mineralfarbe, deren Bereitungsweise von den Fabricanten ge-

heim gehalten wird, darzustellen; allein die erhaltenen Resultate entsprechen grösstentheils nicht den Erwartungen.

So haben Heeren und Karmarsch \*) kürzlich Vorschriften mitgetheilt. Nach der ersten sollen 40 Theile Kupferbleche mit 12 Theilen Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser übergossen, hierauf 24 Theile Kochsalz zugesetzt werden, und das Ganze 6 Monate lang stehen bleiben.

A. Man soll ferner 1 Theil Kupfervitriol und  $\frac{1}{2}$  Theil Kochsalz zusammen in 5 Theilen heissem Wasser lösen und diese Lösung nach dem Erkalten langsam unter beständigem Umrühren zu einer klaren Lösung von  $\frac{3}{8}$  Theilen Pottasche in  $2\frac{1}{2}$  Theile Wasser giessen, so lange Kupferlösung zusetzen, bis kein Brausen mehr entsteht, worauf man den Niederschlag auswaschen und mit Aetzkallilauge übergiessen soll; wie man auch mit dem obigen basisch salzsaurem Kupfer verfahren soll.

Die hiernach erhaltenen Niederschläge fallen auch hinsichtlich der Farbe recht schön aus; nur fehlte ihnen nach meinen Versuchen die Lockerheit.

20 Theile Kupfervitriol, 10 Theile Kochsalz,  $4\frac{1}{2}$  Theile Pottasche gaben  $9\frac{1}{2}$  Theile eines Niederschlages, der 2 Theile Aetzkali erforderte, um die hellgrüne Farbe in eine schöne blaugrüne zu verändern.

B. Um ein mehr lockeres Präparat zu erhalten, welches dem ächten Bremergrün gleich käme, löste ich 110,0 Gran ächtes Bremergrün in Salzsäure auf, welches unter Aufbrausen vor sich ging, und wobei eine Lösung vom Ansehen des schönsten Schweinfurter Grüns erhalten wurde. Bei der Prüfung durch Reagentien zeigte sich sowohl Thonerde-, als Talkerde-, auch Kalkgehalt.

Mittelst Hydrothiongas wurde das Kupfer abgeschieden, und nach dem Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Erhitzen 72,50 Schwefelkupfer erhalten = 48,30 Kupfer = 150,2 schwefelsaurem Kupferoxyd.

Nach dem Erhitzen der rückständigen, filtrirten Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak der Kalk geschieden und 66,0 oxalsauren Kalkes erhalten = 54,50 kohlen-sauren Kalkes = 30,130 reinen Kalkes.

Die durch Versetzen der Flüssigkeit mit Chlorammoniak

\*) Dies. Journ. Bd. V.

und Fällen mittelst kohlsauren Ammoniaks, Auswaschen und Glühen erhaltene Thonerde betrug 10,0 Gran = 92,8 Kalialaun.

Die Talkerde wurde mittelst phosphorsauren Ammoniaks geschieden, dadurch 6,00 phosphorsaure Ammoniaktalkerde präcipitirt, welche = 4,58 kohlsaurer Talkerde.

Um nun nach dieser Analyse, deren Resultat mir für den technischen Zweck hinlänglich genau erschien, den Farbstoff zu bereiten, liess ich 9 Unzen, 3 Drachmen schwefelsaures Kupfer und 4 Unzen 6 Drachmen Kochsalz in 30 Unzen Wasser lösen, dazu eine Lösung von 5 Unzen 6 Drachmen Alaun in 60 Unzen Wasser mischen,  $2\frac{1}{2}$  Drachmen kohlsaure Magnesia zurühren, 2 Unzen 3 Drachmen Kalkhydrat als feine Kalkmilch hinzugeben, und in offenen Gefässen an der Luft stehen und endlich den erhaltenen Niederschlag nach einmaligem Auswaschen mit 2 Unzen Aetzkali in Wasser gelöst, übergiessen. Das erhaltene Präparat war in Betracht der schönen Farbennüance, wie auch der Lockerheit durchaus dem ächten Bremergrün gleich. Es wurden  $6\frac{1}{2}$  Unzen desselben erhalten.

C. Eine andere Methode war folgende: 8 Unzen 3 Drachmen schwefelsauren Kupfers wurden in Wasser gelöst, 4 Unzen weisser salzsaurer Kalk in Auflösung hinzugemischt, und nun so lange Pottaschenauflösung hinzugegeben, als noch ein Niederschlag erfolgte, wozu gegen 12 Unzen Pottasche nöthig waren. Der Niederschlag wurde feucht mit Aetzkalilösung genau vermischt, dann ausgewaschen und getrocknet; gab 7 Unzen Bremergrün.

Es ist zu bemerken, dass man diese Farbenniederschläge in sehr gelinder Wärme austrocknen muss, weil ausserdem dieselben zu compact werden, schwer zerreiblich sind, und an Ansehen verlieren.

Nach den jetzigen Preisen der erforderlichen Ingredienzien würde das Kostenverhältniss dieser Präparate nach obigen Methoden folgendes sein: 1 Pfd. von A. würde 14 Gr., 1 Pfd. von B.  $9\frac{1}{2}$  Gr., 1 Pfd. von C. 8 Gr. zu stehen kommen.

Bernburg, im April 1835.

# Zur Kenntniss der Erden und Metalloxyde.

## I.

### *Ueber das Verhalten verschiedener erdiger Substanzen und Salze zu einander bei erhöhter Temperatur.*

Schon im 8ten Hefte des laufenden Bandes dieser Zeitschrift theilten wir aus Berthier's, von Hartmann deutsch bearbeitetem, Handbuch der Probirkunst einige Proben, Versuche über das Verhalten einiger Mischungen von Erden und anderen Basen im Feuer betreffend, mit. Die 3te, so eben mit der 4ten ausgegebene Lieferung enthält die Fortsetzung dieser höchst schätzbaren Untersuchungen und wir lassen dieselben auszugsweise, nebst einigen Bemerkungen über die beim Probiren angewandten Flüsse hier folgen.

#### *Börsäure Erden und Metalle.*

Um einen Begriff von den Kennzeichen und dem Grade der Schmelzbarkeit der Borate zu geben, theilen wir hier die Resultate der Versuche mit, die wir über diese Verbindungen angestellt haben.

*Baryt.* — Wir haben ein Barytborat dargestellt mit:  
natürlichem kohlensaurem Baryt 80,0 Gr.  
krystallisirter Börsäure 27,2 -

Es erfolgte (g. f.) \*) ein sehr gut geflossener König, von hell-olivengrüner Farbe, von körnig-krystallinischem Bruch, in der Mitte blasig, die Blasenräume viele durchsichtige, prismatische Krystalle enthaltend. Dieses Borat könnte höchstens 19 Procent wasserfreie Säure enthalten.

\*) S. d. J. Bd. 4. p. 458.  
Journ. f. prakt. Chemie. V. 5.

## 274 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

**Kalk.** — Wir haben weissen Marmor und Borsäure in dem folgenden zwei Verhältnissen mit einander vermengt:

Weisser Marmor 30,0 Gr. — 30,0 Gr.

Borsäure . . . 12,1 — — 24,2 —

Es erfolgte (g. f.) mit dem ersten Gemenge ein König, welcher 23 Gr. wog, schlackig, weiss, undurchsichtig, krystallinisch-körnig und zerreiblich war und das Ansehn von Blumenkohl hatte. Verflüchtigung hatte nicht Statt gefunden. Das Borat musste enthalten:

Kalkerde 71,0  
Borsäure 29,0 CB.

Mit dem zweiten Gemenge erhielten wir einen vollkommen geflossenen, blasenfreien, weissen, durchscheinenden, grossblättrigen König. Er musste ungefähr enthalten:

Kalkerde 56,0  
Borsäure 44,0 CB<sup>2</sup>.

**Talkerde.** — Ein Talkborat, zu welchem man angewendet hat:

Calcinierte Magnesia 10,33 Gr. 12 At.

Borsäure . . . . 4,90 — 1 —

schmolz (g. f.) zu einem blasigen, farblosen, durchscheinenden, im Bruche krystallinischen und in allen Blasenräumen durchsichtige, prismatische Krystalle zeigenden, König, welcher 13,10 Gr. wog, woraus folgt, dass die Verflüchtigung sehr gering war. Das Borat musste enthalten:

Talkerde 78,1  
Borsäure 21,9 M<sup>2</sup>B.

Derselbe Versuch in dem Porcellanofen zu Sèvres wiederholt gab eine, aus grossen zwischen einander gewachsenen, farblosen und durchsichtigen Krystallen, von denen sich einige als sehr scharfe aber platte Prismen zeigten, bestehende Masse.

Wenn man:

Magnesia . . . . 11,6 Gr. — 18 Atome

krystallisirte Borsäure 3,7 — — 1 —

anwendet, so erhält man ein Borat M<sup>3</sup>B, welches 16 Procent Borsäure enthält und zu einer gleichartigen, etwas blasigen Masse geschmolzen ist, welche das Ansehn des Porcellans hat.

*Thonerde.* — Zwei Thonborate, dargestellt von:

Thonerde 10,0 Gr. — 12,8 Gr. 6 Atome

Borsäure 10,0 - - 4,9 - 1 Atom

gaben (S.):

Das erstere einen gut geflossenen, blasigen, undurchsichtigen, im Bruche muschligen, ebenen und schimmernden, sehr dunkelgrauen König;

das zweite einen König, der 14,8 Gr. wog, gut geschmolzen, mit kleinen Blasenräumen angefüllt, hart und fest, im Bruche muschlig und schimmernd, undurchsichtig und dunkelperlgrau war. Es hat eine sehr bedeutende Verflüchtigung Statt gefunden und das Borat musste enthalten: -

Thonerde 86,8

Borsäure 13,2.

*Kieselerde:*

51 Gr. Quarzsand,

15 - krystallisirte Borsäure;

gaben (g. f.) einen glasigen, ausserordentlich blasigen und aufgebläheten, farblosen, durchsichtigen und 21 Gr. wägenden König. Der Deckel und das Innere des Tiegels waren mit der Säure, die sich verflüchtigt hatte, überzogen. Nach dem Gewichtsverlust musste die borsäure Kieselerde enthalten:

Kieselerde 71,4

Borsäure 28,6

23,20 Gr. Quarzsand, . . . . 4 Atome

7,36 - krystallisirte Borsäure 1 Atom

haben einen glasigen, durchsichtigen, blassrauchgrauen, gleichartigen, aber mit einer Menge kleiner Blasenräume erfüllten, König gegeben, der zwar geschmolzen, aber nicht vollkommen flüssig geworden war. Das Borat musste enthalten:

Kieselerde 84

Borsäure 16 S<sup>4</sup>B.

Man sieht, dass zum Schmelzen der Kieselerde sehr wenig Borsäure erforderlich ist.

*Thon.* — Die Thone schmelzen sehr gut mit dem 0,4 fachen ihres Gewichts krystallisirter Borsäure, oder mit dem Viertel ihres Gewichts wasserfreier Säure.

*Titan:*

20 Gr. Titanoxyd von Limoges

20 - krystallisirte Borsäure,

in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel (g. f.) erhitzt, haben einen König gegeben, der 28,62 Gr. wog, metallisch schwarz, undurchsichtig, am obern Theile zellig und einer Frischschlacke ähnlich war. Er musste das Titan im Zusande des Oxyduls enthalten. Es hat sich bei der Operation ungefähr ein Fünftel der angewendeten Borsäure verflüchtigt.

*Mangan:*

45,58 Manganoxydul 6 Atome

12,88 Borsäure 1 Atom

gaben (g. f.) einen 52,2 Gr. wägenden, vollkommen flüssigen, harten und festen, grünlichgrauen, undurchsichtigen, im Bruche unebenen, krystallinisch-körnigen König. In den kleinen Höhlungen sassen sehr viel kleine, glänzende Krystalle, von schöner, grüner Farbe. Es hat sich nicht die geringste Quantität von Manganoxyd reducirt, dagegen hat sich aber eine bedeutende Menge Borsäure verflüchtigt.

Derselbe Versuch im Porcellanofen angestellt, hat einen steinigen, schön grünen, am untern Theil körnigen und krystallinischen und am obern Theil aus einer Anhäufung kleiner, durchsichtiger, perlmutterartiger, sehr glänzender, grösstentheils farbloser, hin und wieder aber rother und grüner Prismen, bestehenden König gegeben. Auf seiner Oberfläche sass eine Gruppe von rosenrothen, flach sechsseitig-tafelförmigen Krystallen, von  $2\frac{1}{2}$  Linie Grösse. Hätte keine Verflüchtigung Statt gefunden, so würde das Borat enthalten haben:

Manganoxydul 86,2

Borsäure . . . 13,8

9,78 Gr. rothes Manganoxyd 1 Atom

15,46 - Borsäure . . . 3 Atome

in einem blossen Tiegel (p. f.) erhitzt, sind rasch geschmolzen und so flüssig, wie Wasser geworden; der Schmelzung folgte aber ein sehr starkes Aufblähen, welches die Materie über die Ränder des Tiegels hob. Das Borat war dicht, glasig, im Bruch muschlig und schimmernd, schwarz, aber in dünnen Splittern braunviolett.

**Eisen:**

9,11 Grammen Hammerschlag 1 Atom  
 15,46 - Borsäure . . 3 Atome

in einem blossen Tiegel (p. f.) erhitzt, sind ruhig und ohne Aufblähen geschmolzen und haben eine gute, teigige Flüssigkeit angenommen. Die Materie war etwas blasig, hatte einen unebenen, hin und wieder muschligen Bruch, war schwarz, undurchsichtig, magnetisch und dem Ansehn nach der Frischschlacke ähnlich. Sie musste zusammengesetzt sein aus:

Eisenoxyd 54,5  
 Borsäure 45,5.  
 9,78 Gr. Eisenoxyd 1 At.  
 15,46 - Borsäure 1 -

sind nicht vollständig geschmolzen (p. f.), sondern die Materie ist teigig geblieben. Sie war blasig, schwarz, undurchsichtig und ein wenig magnetisch. Während der Operation musste ein Theil des Eisenoxydes in den Zustand des Oxyduls zurückgeführt werden.

**Kupfer:**

11,83 Gr. Kupferoxydul 1 Atom  
 49,44 - Borsäure 1 -

geschmolzen sehr leicht (p. f.) und wurden sehr flüssig. Die Materie war dicht, sehr hart und fest, von unebenem, etwas glänzendem Bruch, undurchsichtig und zinnberroth. Sie musste bestehen aus:

Kupferoxydul 50,7 CB<sup>6</sup>  
 Borsäure 49,3  
 9,91 Gr. Kupferoxyd 2 Atome  
 14,72 - Borsäure 1 Atom

sind leicht (p. f.) ohne irgend ein Aufblähen geschmolzen. Man erhielt einen festen, röthlichbraunen, blau gefleckten und undurchsichtigen König, der in Blasenräumen glänzende, prismatische Krystalle zeigte, die zum Theil roth, zum Theil sehr schön blau waren. Ein Theil von dem Kupferoxyd musste während der Operation aufs Minimum zurückgeführt werden.

**Blei.** — Die Bleiborate sind alle ansserordentlich flüssig, wenn sie aber ein Verhältniss von Borsäure enthalten, welches eine gewisse Grenze übersteigt, so blähen sie sich ansserordentlich auf.



## 278 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

Wir haben mit den folgenden drei Gemengen von Glätte und krystallisirter Borsäure (p. f.) Versuche angestellt:

Glätte 111,6 Gr. 3 At. — 37,2 Gr. 1 At. — 37,2 Gr. 1 At.  
Borsäure 39,3 - 1 - — 39,3 - 1 - — 78,6 - 2 -

Die erste PB<sup>2</sup> schmolz, unter einer geringen Rauchentwicklung, die von einigen borsaurigen Dämpfen herrührte, jedoch ohne alles Aufblähen. Die Materie wurde ausserordentlich flüssig; sie bildete ein homogenes, durchsichtiges Glas, von einer schönen, honiggelben Farbe. Das Glas musste fast enthalten:

Bleioxyd 82,8  
Borsäure 17,2.

Das zweite Gemenge PB<sup>6</sup> schmolz mit Aufkochen und mit Rauchentwicklung, aber ohne Aufblähen, zu einem flüssigen, durchsichtigen, sehr glänzenden und schwefelgelben Glase, welches ungefähr enthalten musste:

Bleioxyd 61,5  
Borsäure 38,5.

Das dritte PB<sup>12</sup> schmolz zuvörderst ruhig und unter Entwicklung eines dicken Rauchs, blähte sich dann aber stark auf und stieg über die Ränder des Tiegels. Es bildete ein sehr kleinblasiges, durchsichtiges und ganz farbloses Glas welches ungefähr bestehen musste aus:

Bleioxyd 38,9  
Borsäure 61,1.

### *Multiple alkalische Borate.*

*Baryt.* — Wenn man kohlen-sauren Baryt mit Borax, in dem Verhältniss von höchstens 3 Atomen (73,92) des erstern zu 1 Atom (25,25) des zweiten, in steigender Temperatur bis zur beginnenden Weissglühhitze (p. f.) glühet; so wird der kohlen-saure Baryt durch den Borax fast zersetzt, indem die Kohlensäure, unter Aufkochen und leichtem Aufblähen vertrieben wird und man erhält ein doppeltes Borat, welches sehr flüssig, dicht, von faserigem Bruch, krystallinisch, durchscheinend und honiggelb von Farbe ist. Dieses Borat muss bestehen aus:

Natron 8,55 — 1 Atom  
Baryt 62,82 — 3 -  
Borsäure 28,63 — 1 -



## 280 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

Das erstere einen sehr krystallinischen und selbst bestimm-  
bare Krystalle, die in abgeplatteten, farblosen, durchsichtigen  
und sehr glänzenden Prismen bestehen, enthaltenden König;

das zweite einen dichten, blasenfreien, schwach durchschei-  
nenden, im Bruche wachsartigen und blättrigen König, der un-  
gefähr enthalten musste:

Natron	9,2	—	1	Atom
Talkerde	69,1	—	11	-
Borsäure	21,7	—	1	-

### Thonerde:

23,55 reine Thonerde	11	Atome	NA <sup>11</sup> B <sup>6</sup>
12,63 geschmolzener Borax	3	-	

haben einen gut geflossenen, dichten, blasenfreien in dünnen  
Splittern durchsichtigen und rauchgrauen König gegeben.

*Kieselerde.* — Wir haben Kieselerde und geschmolzenen  
Borax in folgenden drei Verhältnissen mit einander vermengt:

Quarzsand . . . .	11,54	Gr.	1	At.	—	34,63	Gr.	6	At.
Geschmolzener Borax .	25,25	-	1	-	—	12,63	-	1	-
Quarzsand . . . .	69,26	-	12	-					
Geschmolzener Borax	12,63	-	1	-					

Das erste Gemenge in einem blossen Tiegel (p. f.) geglü-  
het, ist in der Rothglühhitze teigig geworden und in der Weiss-  
glühhitze, ohne Aufkochen oder Aufblähen, sehr gut geflossen  
und hat sich in ein dichtes, blasenfreies, durchsichtiges und  
topasgelbes Glas verwandelt.

Das zweite Gemenge in einem Tiegel mit Kohlenspur (S.)  
erhitzt, hat einen König gegeben, der 44,86 Gr. wog, woraus  
folgt, dass sich 2,4 Gr. Borax oder Borsäure verflüchtigt ha-  
ben. Der König war dicht, glasig, durchsichtig und topasgelb.

Das dritte Gemenge, wie das vorhergehende erhitzt, hat  
einen König gegeben, der 80,09 Gr. wog, wesshalb nur eine  
Verflüchtigung von 0,90 Gr. Statt gefunden hat. Der König  
war blasig, hatte unebenen Bruch, bedeutende Härte und Fe-  
stigkeit, weisse, matte Farbe und Undurchsichtigkeit.

*Thone.* — Die Töpferthone schmelzen recht gut in der  
Weissglühhitze, mit dem Doppelten ihres Gewichts Borax und  
bilden durchsichtige Gläser. In der Temperatur des grossen  
Ofens schmelzen sie mit einem Drittel ihres Gewichts Borax  
und die meisten erfordern nur ein Viertel oder ein Fünftel; sie

## Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer. 281

bilden stets durchsichtige und stark durchscheinende Gläser, von mehr oder weniger dunkler, grauer Farbe. Während der Operation verflüchtigt sich fast immer eine gewisse Quantität Borax, oder zieht sich in die Kohlenspur.

10 Gr. Töpferthon und

10 - Borax

haben (g. f.) einen 18 Gr. wägenden König gegeben,

10 Gr. Töpferthon und

3 - geschmolzener Borax

haben einen 12 Gr. schweren König gegeben.

10 Gr. Töpferthon und

2 - Borax

schmolzen (g. f.) zu einem dichten, hin und wieder bläsigen, durchsichtigen und honiggelben König.

*Phosphorsaurer Kalk.* — Um den phosphorsauren Kalk der Knochen in der Weissglühhitze zu schmelzen, muss man das Drei- oder Vierfache seines Gewichts Borax anwenden. Setzt man ihn einer anhaltenden Hitze aus, so ist nur das Doppelte des Gewichts Borax erforderlich; allein es entsteht während der Operation ein solches Aufblähen, so dass immer ein Theil von der Materie über den Rand des Tiegels geworfen wird.

Im grossen Ofen gaben:

17,62 Gr. calcinirte Knochen 8 At.

6,31 - Borax . . . . 1 -

einen gut geflossenen, dichten, steinigen, im Bruche unebenen, granlichen und undurchsichtigen König.

*Flusspath:*

29,61 Gr. Flusspath . . . . 3 At.

25,25 - geschmolzener Borax 1 -

schmelzen ohne Kochen oder Aufblähen (p. f.) zu einem flüssigen Teige. Die Verbindung ist dicht, hat einen schuppigen und schimmernden Bruch, ist durchscheinend und enthält eine Menge kleiner krystallinischer Blättchen.

*Schwefelsaurer Baryt.* — Erhitzt man diese Substanz (p. f.) wenigstens mit dem gleichen Gewicht Borax, so schmilzt sie mit Aufkochen und wird vollkommen flüssig.

*Mangan:*

## 282 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer,

27,47 Manganoxydul . . . 3 At.

25,25 geschmolzener Borax 1 -

in einem Tiegel, mit einer Kohlenspur (p. f.) erhitzt, wurden sehr flüssig, und gaben eine dichte, im Bruche nach verschiedenen Richtungen blättrige, in der Mitte ziemlich grosse Krystalle enthaltende, graulichweisse und undurchsichtige Masse.

Die folgenden Gemenge sind in Tiegeln mit einer Kohlenspur im grossen Ofen erhitzt worden:

Manganoxydul . . . . . 22,26 Gr. 5 At. — 44,57 Gr. 11 At.

Geschmolzener Borax . 12,63 - 1 - — 12,63 - 1 -

Sie haben gegeben:

Das erste einen ganz krystallisirten König, der in seinen Höhlungen ziemlich grosse prismatische, olivengrüne und etwas durchscheinende Krystalle enthielt.

Das zweite einen 55 Gr. wägenden König, der etwas blasig, steinig und olivengrün war, und der hin und wieder Spuren von Krystallisation zeigte. Ein Fünftel des angewendeten Borax musste sich während der Operation verflüchtigt oder in die Spur gezogen haben.

*Eisen.* — Hammerschlag mit gleichen Theilen Borax vermengt, schmolzen (p. f.) ohne Kochen oder Aufblähen und gaben eine dichte, körnige, krystallinische, metallähnlich schwarze, sehr glänzende Verbindung.

Das Eisenoxyd schmilzt auch mit gleicher Gewichtsmenge Borax (p. f.), allein weniger leicht. Die Verbindung gleicht der vorigen, ist magnetischpolarisch, das Pulver aber roth.

*Blei.* — Die Glätte und der Borax verbinden sich in allen Verhältnissen mit einander und bilden sehr flüssige gleichartige Verbindungen, von denen sich nie Bleioxyd abscheidet.

Mit

84,00 Gr. Glätte . . . 6 At.

13,63 - Borax . . . 1 -

erhielt man (p. f.) ein schönes, dichtes, im Bruche grossmuscheliges, glänzendes, durchsichtiges, topasgelbes Glas.

Das *schwefelsaure Blei* löst sich nach und nach in dem Borax auf, und bildet eine weisse, flüssige (p. f.) glasige, gelbe und durchsichtige Verbindung, wenn man die beiden Gemengtheile in dem Verhältniss von:

37,91 Gr. schwefelsaurem Blei 1 Atom

25,25 - Borax . . . . . 1 -

vermengt. In metallischen Tiegeln entwickelt sich kein Gas, allein in den Thontiegeln nimmt man einen merklichen Schwefelsäure-Geruch wahr, der von der zersetzenden Wirkung herrührt, welchen die Substanz des Tiegels auf das schwefelsaure Blei ausübt.

*Flusssaurer Kalk oder Flusspath.*

Der Flusspath ist ein vortreffliches Flussmittel für eine gewisse Anzahl von Substanzen und könnte hinsichtlich derselben durch kein anderes ersetzt werden. Es giebt Fälle, in denen er vortheilhaft angewendet werden könnte, allein beim Vorhandensein von Kieselerde findet der Nachtheil Statt, dass eine mehr oder weniger beträchtliche Verflüchtigung entsteht, welches verhindert, dass man aus dem Gewicht des Königs gar nicht auf die Genauigkeit des Versuchs folgern kann.

Wir haben die Art und Weise untersucht, wie sich der Flusspath mit den hauptsächlichsten Substanzen, die man beim Probiren zu behandeln hat, verhält, und Folgendes sind die Resultate unserer Untersuchungen.

*Kieselerde.* — Wir haben in Tiegeln mit Kohlenspur folgende Gemenge erhitzt:

Flusspath . . 100 Gr. — 100 Gr.

Quarzpulver . . 30 - - 47 -

Das erste Gemenge hat (S.) einen vollkommen abgerundeten, dichten, ganz blasenfreien, im Bruche ebenen, grosskörnig krystallinischen König gegeben, der dem weissen Marmor gleich; er wog 114 Gr., wesshalb ein Verlust von 16 Gr. Statt gefunden hat. Die Ränder des Tiegels waren, besonders in den Ecken, mit einem blasigen, farblosen und durchsichtigen Glase überzogen, welches von der Einwirkung des sich entwickelnden kieselfluss-sauren Gases auf die Tiegelsubstanz, unter Begünstigung des den Ofen füllenden Wasserstoffgases, herrührt. Das kieselfluss-saure Gas besteht wahrscheinlich aus:

Flusssäure . . 40,9 — 3 Atomen

Kieselerde . . 59,1 — 2 -

Es folgt daraus, dass die 16 Theile, welche sich entwickelt haben, 6,56 Flusssäure und 9,44 Kieselerde enthielten

## 284 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

und folglich, dass sich 24 Theile Flussspath, ungefähr das Viertel von der angewendeten Quantität, zersetzt, und dass sich fast ein Drittel von der Kieselerde verflüchtigt habe. Der König musste daher zusammengesetzt sein aus:

Flussspath	. 75,0 Gr.	— 66,6
Kalkerde	. 17,4 -	— 15,2
Kieselerde	. 20,6 -	— 18,2

oder aus:

66,6 Flussspath und
33,4 kieselsaurem Kalk C S <sup>2</sup> .

Es scheint daher, dass der Flussspath ohne alle Einwirkung auf das Silicat C S <sup>2</sup> oder auf die noch mehr basischen Silicate sei.

Das zweite Gemenge hat (g. f.) einen dichten blasenfreien, weissen, undurchsichtigen, sehr harten, im Bruche steinigen, unebenen und dichtem Quarz gleichenden König gegeben, der 126 Gr. wog, wesshalb 21 Gr. verloren sind. Die Ränder des Tiegels waren mit Glas überzogen.

Die 21 Gr. Verlust mussten enthalten 8,6 Flusssäure und 12,4 Kieselerde; es mussten sich daher 31,5 oder fast ein Drittel von der angewendeten Quantität Flussspath zersetzt und sich ein Viertel der Kieselerde verflüchtigt haben. Der König musste daher zusammengesetzt sein aus;

Flussspath	. . 68,5 Gr.	— 54,4
Kalkerde	. . 22,9 -	— 18,2
Kieselerde	. . 34,6 -	— 27,4

oder aus:

Flussspath	. . . . . 54,4
kieselsaurem Kalk C S <sup>5</sup> / <sub>2</sub>	. . 45,6.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass, je grösser das Verhältniss des Flussspaths in Beziehung zu dem der Kieselerde ist und jemehr sich von der letztern verflüchtigt, um so weniger der sich bildende und mit dem Flussspath verbindende kieselsaure Kalk, Kieselerde enthält.

*Thon:*

Flussspath	. . 100 Gr.	— 30,3
Quarzpulver	. 190 -	— 57,5
Thonerde	. . 40 -	— 12,2

in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel (S.) erhitzt, haben

einen sehr gut abgerundeten, dichten, ganz blasenfreien, im Bruch zum Theil blättrigen und zum Theil muschligen, durchscheinenden, hellgrauen König gegeben. Er wog 270 Gr.: Verlust 60, bestehend aus 24,6 Gr. Flusssäure und 35,4 Gr. Kieselerde. Demnach wäre fast aller Flussspath zersetzt, allein es hat wahrscheinlich ein zufälliger Verlust Statt gefunden. Ist der Versuch genau, so muss der König bestehen aus:

Flussspath . . .	10,0 Gr.	— 3,3
Kalkerde . . .	65,4	— 24,2
Thonerde . . .	40,0	— 14,9
Kieselerde . . .	154,6	— 57,6.

Die Kiesel-, die Thon- und die Kalkerde bilden die gewöhnliche, flüssigste Verbindung  $CA S^2$ .

Flussspath . . . . .	100 Gr.
Quarzpulver . . . . .	130 -
Geschlämmte und calcinirte Porcellanerde .	100 -

sind in einem Tiegel mit Kohlenspur (g. f.) erhitzt worden. Man erhielt einen gut geflossenen, dichten, durchscheinenden, weissen, im Bruche unebenen, sehr harten König. Er wog 287,5 Gr.; der Verlust 42,5 musste aus 17,4 Flusssäure und 25,1 Kieselerde bestehen. Es haben sich daher 64 Flussspath,  $\frac{2}{3}$  des angewandten Quantums zersetzt und es hat sich  $\frac{1}{6}$  der Kieselerde verflüchtigt. Der König musste enthalten:

Flussspath . . . . .	36,0 Gr.
Kalkerde . . . . .	46,6 -
Kieselerde . . . . .	104,9 -
Geschlämmte Porcellanerde	100,0 -
	<hr/>
	287,5 -

Man ersieht aus den vorhergehenden Versuchen, dass der Flussspath auf zweierlei Weise als Flussmittel wirkt: 1) Indem er sich mit den Silicaten, deren Schmelzung er veranlassen kann, verbindet; 2) und indem er auf diese Silicate so reagirt, dass sich, indem er selbst zersetzt wird, kieselfluss-saures Gas bildet und ihnen die Kieselerde entzogen wird, die sich mit der Kalkerde verbindet. Beide Umstände vereinigen sich dahin, leichtflüssige Verbindungen darzustellen.

*Oxyde.* — Mit den Oxyden scheint der Flussspath keine Verbindung eingehen zu können.



Wir erhitzen im Tiegel (S.):

Flussspath . . . 19,59 Gr. — 1 At.

Marmor . . . . 25,25 - — 1 -

und erhielten einen dichten, blasenfreien, steinigen, im Bruche unebenen und matten, weissen und undurchsichtigen König, der auf der Zunge den Geschmack des Kalkes hinterliess und der in der Essigsäure sich aufblähte, zerfiel und eine grosse Menge Kalkerde auflösen liess.

Flussspath . . . 9,79 . . 1 Atom

Manganoxydul . . 9,12 . . 1 -

gaben (S.) einen sehr blasigen, im Bruche körnigen und matten, hin und wieder einige Spuren von Krystallisation zeigenden, grünen König. Auf seiner Oberfläche zeigte er eine Menge kleiner Körner von metallischem Mangan, und beim Anhauchen entwickelte er Wasserstoffgeruch. An einigen Puncten sah man deutlich, dass nur eine Vermengung zwischen den beiden Materien Statt gefunden hatte.

*Sulfate.* — Mit den schwefelsauren Salzen bildet der Flussspath sehr leichtflüssige Verbindungen und diese Eigenschaft ist auf einigen englischen Bleihütten, namentlich zu Lea bei Matlok; zu Grassington in Yorkshire u. s. w. benützt worden.

Wir haben folgende Gemenge in Thontiegeln im Calcinir-Ofen einer Hitze von 50 bis 60° Pyr. ausgesetzt:

Flussspath . . . . 19,74 Gr. 1 At. — 19,74 Gr. 2 At.

Wasserfreies, schwefel-

saures Natron . . 35,68 - 1 - — 17,84 - 1 -

Das erste schmolz sehr leicht und wurde so flüssig, wie Wasser. Beim Abkühlen zog sich die Materie sehr zusammen; sie war dicht, im Bruche körnig, krystallinisch und stark durchscheinend, allein sie zeigte keine isolirten Krystalle.

Das zweite Gemenge schmolz mit einem leichten Aufkochen, allein es ist nicht sehr flüssig geworden. Die Materie gleich der vorhergehenden, war aber fester und härter.

Flussspath 19,74 Gr. 2 At. — 4,93 Gr. 1 At. — 2,47 Gr. 1 At.

Gyps . 21,64 - 1 - — 21,64 - 2 - — 24,64 - 1 -

Das erste Gemenge schmolz mit Hülfe eines etwas starken Feuers. Die Materie war dicht, von unebenem Bruch und zeigte nur schwache Spuren von Krystallisation.

## Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer. 287

Das zweite war bei einem lebhaften Feuer vollkommen flüssig geworden. Die Materie war dicht, ohne Blasen, weiss, schwach durchscheinend, hatte körnig-blättrigen und sehr glänzenden Bruch.

Obgleich das dritte einer starken Hitze unterworfen wurde, so schmolz es doch nicht vollkommen, erweichte sich aber. Die Materie war sehr blasig, weiss, undurchsichtig, von blättrigem und feinkörnigem Bruch; die innere Oberfläche der Blasen war polyedrisch.

Flussspath . . . . . 9,87 Gr. — 1 At.  
 Krystallisirter Gyps : 21,64 - - - 1 -

oder

Flussspath . . . . . 36,5  
 Anhydrit . . . . . 63,5

sind sehr rasch in vollständigen Fluss gerathen. Die Materie war etwas perlmutterartig weiss, durchscheinend, krystallinisch, bestand aus grossen, verworren zwischen einander liegenden Blättern, und in den Höhlungen fanden sich einige bestimmbare Krystalle. Es ist die flüssigste Verbindung von flusssaurem und schwefelsaurem Kalk.

Flussspath . . . . . 9,87 Gr. 1 At. — 19,74 Gr. 2 At.  
 Schwefelsaurer Baryt : 29,16 - 1 - — 29,16 - 1 -

Das erste Gemenge schmolz, allein obgleich einer starken Hitze ausgesetzt, ist es nicht vollkommen flüssig geworden. Die abgekühlte Materie war an einigen Punkten aufgeblähet, hatte einen krystallinisch körnigen Bruch; die Wände der Blasenräume waren polyedrisch und man bemerkte hin und wieder einige kleine prismatische Krystalle.

Das zweite war in starker Hitze vollkommen flüssig geworden. Die Materie war dicht, hatte einen etwas krystallinischen Bruch, war etwas durchscheinend, farblos, allein es zeigte keine Spur von Krystallisation.

Flussspath . . . . . 9,97 Gr. 1 At. — 4,98 Gr. 1 At. — 4,98 Gr. 1 At.  
 Bleivitriol . . . . . 37,91 - 1 - — 37,91 - 2 - — 75,82 - 4 -

Das erste Gemenge  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fluoret 21,0} \\ \text{Sulfat 79,0} \end{array} \right\}$  schmolz sehr leicht

und wurde ganz wasserhell. Die Materie war dicht, im Bruch steinartig und uneben, etwas schimmernd, undurchsichtig und graulich ohne Spur von Krystallisation.

Das zweite Gemenge  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fluoret } 11,6 \\ \text{Sulfat } 88,4 \end{array} \right\}$  schmolz eben so leicht als das vorhergehende und wurde eben so flüssig. Die Materie war der vorhergehenden ähnlich, allein gelblichweiss von Farbe.

Das dritte schmolz bei starker Erhitzung, erlangte aber keine vollständige Flüssigkeit. Die Materie enthielt kleine Blasenräume, welches ihr das Ansehn von Bimsstein giebt, war körnig und zerbröckelte zwischen den Fingern, etwas gelblich von Farbe, aber ohne jede Spur von Krystallisation.

Flussspath . . . . .	18,1	— 1 Atom
Bleivitriol . . . . .	69,0	— 1 -
Kalkerde . . . . .	12,9	— 1 -

sind sehr bald flüssig geworden. Die erkaltete Materie war krystallinisch blättrig. Der grösste Theil war blassgrau und undurchsichtig, der untere Theil des Königs aber gelb, welches eine Trennung von Bleioxyd und folglich die Bildung von schwefelsaurem Kalk anzudeuten scheint.

*Phosphate:*

Flussspath . . . . . 19,74 Gr. — 4 At.  
 Phosphorsaurer Kalk der Knochen 27,67 - - 1 - (g. f.)  
 haben sich so zusammengezogen, dass sie die Tiegelwände nicht berührten und sind, ohne zu schmelzen, weich geworden. Die Materie war sehr zusammenhängend, blasig, besonders am untern Theile, der Bruch steinartig und matt.

*Sulfurete.* — Auf diese hat das Flussspath keine Einwirkung; wenn man ihn mit denselben schmelzt, so findet gewöhnlich nur eine einfache Vermengung Statt; ist dagegen das Sulfuret sehr flüssig und schwer, so scheidet es sich aus und fällt auf den Boden des Tiegels nieder.

Flussspath . . . . .	20,00 Gr. — 1 At.
Schwefelbaryum . . . . .	42,32 - - 1 - (58,32 Sulfat.)

in einem Tiegel mit der Kohlenspur (S.) erhitzt, gab einen sehr wohl geschmolzenen König, mit kleinen rundlichen Blasen, blass fleischroth von Farbe, undurchsichtig, mit schimmerndem Bruch, der einer Menge kleiner krystallinischer Blättchen zeigte; er entwickelte einen starken, schweflichten Geruch.

Flussspath . . . . .	10,00 Gr. — 1 At.
Schwefelcalcium . . . . .	9,05 - - 1 - (17,14 Sulfat.)

In einem Kohlentiegel (g. f.) erhitzt, gaben einen gut geflossenen, 19,05 Gr. wägenden König, mit grossen Blasen, weiss, etwas durchscheinend, von körnig-krystallinischem Bruch, oder vielmehr aus glänzenden und mikroskopischen krystallinischen Körnern bestehend. Mit der Salzsäure behandelt, entwickelt sich viel Schwefelwasserstoffgas.

Flussspath . . . 20,0 Gr. — 1 At.

Eisenuntersulfuret 21,6 — — 1 —

In einem Kohlentiegel (S.) erhitzt, haben einen König gegeben, der 39,5 Gr. wog und der bestand: 1) aus geschmolzenem flusssaurem Kalk, der farblos und in dünnen Stücken durchscheinend war und aus grossen krystallinischen Körnern bestand, und 2) aus einem metallischen, 19,5 Gr. wägenden König, der selbst aus zwei verschiedenen Substanzen bestand, nämlich aus geschmolzenem Sulfuret und unten aus Roheisen; das Gewicht des letztern betrug ungefähr 2,5 Gr. Es ist daher eine gewisse Quantität Schwefeleisen durch die Kohle zersetzt worden.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass der Flussspath ein gutes Flussmittel beim Rohschmelzen in hoher Temperatur sein würde.

*Kohlensaures Kali und kohlensaures Natron.*

Die Kieselerde und die Silicate zersetzen die kohlensauren Alkalien auf dem trocknen Wege; die Kohlensäure trennt sich unter einem starken Aufbrausen und oft auch mit einem bedeutenden Aufblähen davon; das Vorhandensein von Kohle erleichtert diese Zersetzung sehr, und alsdann ist es nicht mehr kohlensaures, sondern Kohlenoxydgas, welches sich entwickelt. Indem sie sich, in den Silicaten den Metalloxyden durch ihre starke Affinität substituiren, erleichtern sie die Reduction dieser Oxyde durch die Kohle.

Mit den meisten Metalloxyden können sie schmelzbare Verbindungen bilden; bei denselben ersetzt das Metalloxyd einen gewissen Theil der Kohlensäure, allein diese Art: von Verbindungen haben eine geringe Beständigkeit; sie werden fast alle durch die Kohle zerstört, welche das Metalloxyd reducirt, oder durch das Wasser, welches das Alkali auflöst.

Wegen ihrer grossen Schmelzbarkeit haben die kohlensauren  
Journ. f. prakt. Chemie. V. 5.

## 290 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

ren Alkalien noch die Eigenschaft, einen sehr bedeutenden Theil von einem unschmelzbaren, sehr fein pulverisirten Körper, wie Erden, Kohle, eben entstehendes metallisches Eisen u. s. w. mechanisch in sich aufzunehmen, ohne ihre Flüssigkeit zu verlieren.

### *Schmelzvermögen.*

*Erden.* — Die Erden (Kalk, Talk, Thon) haben nicht, wie die Kieselerde, die Eigenschaft, die Kohlensäure aus den kohlen-sauren Alkalien zu vertreiben, selbst dann, wenn brennbare Materien vorhanden sind. Sie gehen keine Verbindung mit den Carbonaten ein, vertheilen sich aber darin als einen unsichtbaren Staub und werden darin eingemengt zurückgehalten. Diese Einmischung vermindert die Flüssigkeit der geschmolzenen Carbonate sehr. In dieser Hinsicht hat ein gleiches Gewicht von jeder Erde nicht gleiche Wirkung; um gleichen Grad von Flüssigkeit zu erlangen, bedarf es eines um so grössern Verhältnisses des alkalischen Carbonats, je leichter die Erde ist. Ein Gemenge von 1 Theil Aetzkalk und 8 Theilen kohlen-saurem Natron, stark rothglühend gemacht, wird so flüssig, dass es sich giessen lässt. Die von der Calcination des im Handel vorhandenen wasserhaltigen Carbonats herrührende Talkerde ist fast eben so leicht als Mehl, und bildet mit dem Zehnfachen seines Gewichts alkalischem Carbonat, nur eine matte Schlacke, die an den Wänden der Tiegel hängen bleibt; um ein flüssiges Gemenge zu erhalten, muss man mehr als 15 Theile Carbonat nehmen.

Wenn man zu dem, aus einer Erde oder aus einem alkalischen Carbonat bestehenden Gemenge Kiesel fügt, so verbindet sich die Erde mit diesem und mit dem Alkali, und die Wirkungen sind dieselben, als wenn man ein Silicat der Erde mit einem kohlen-sauren Alkali schmelzt.

*Oxyde.* — Die meisten Metalloxyde haben die Eigenschaft, die kohlen-sauren Alkalien in der Rothglühhitze zum Theil zu zersetzen; sie verdrängen einen Theil der Kohlensäure, wofür sie sich substituiren und bilden dreifache Verbindungen von Metalloxyd, Alkali und Kohlensäure. Diese Verbindungen werden fast alle durch das Wasser zerstört, welches das Metalloxyd entblöst und das Alkali, sowie das kohlen-saure Alkali auflöst.

Damit die Verbindungen der Metalloxyde und der kohlen-sauren Alkalien schmelzbar seien, müssen sie einen gewissen Ueberschuss von alkalischer Materie enthalten.

Das *Eisenoxyd* scheint solche Verbindungen nicht bilden zu können; es setzt sich sehr schnell auf den Boden des Tie-gels ab; setzt man aber eine gewisse Quantität metallisches Eisen (Drathabschnitte und Fellspähe) zu, um es in Oxydul zu verwandeln, so schmilzt es sehr gut mit dem Sechsfachen seines Gewichts kohlen-saurem Kali und giebt eine dichte, grünlichgraue, und sehr krystallinische Materie, in welcher das Ei-senoxyd gebunden erscheint.

Der Spatheisenstein schmilzt mit 3 oder 4 Theilen koh-lensaurem Kali und giebt eine gleichartige Materie von erbs-gelber Farbe.

Das *Zinnoxyd* geht eine vollkommene Schmelzung mit 5 Theilen kohlen-saurem Kali ein; die Verbindung ist weiss; durch-scheinend und krystallinisch.

Wenn man 1 Theil metallisches Zink mit 4 bis 5 Theilen kohlen-saurem Kali glühet, so erhält man eine sehr flüssige, dichte, undurchsichtige, wachsgelbe, krystallinische Materie, in welcher das Zinn wahrscheinlich im Zustande des Oxyduls vor-handen ist.

Das *Manganoxyd* schmilzt vollkommen mit 3 Theilen koh-lensaurem Kali und giebt eine gleichartige, graulichgrüne, im Bruche körnige und krystallinische Materie, welche viel *Chamäleon* oder mangansaures Kali enthält.

Mit 5 Theilen schwarzem Fluss bringt dieses Oxyd eine sehr flüssige, perlgraue Verbindung hervor, welche das Was-ser nicht färbt und in welcher das Mangan im Minimum der Oxydation vorhanden ist.

Das *Zinkoxyd* schmilzt mit den kohlen-sauren Alkalien nur schwierig. Mit 5 Theilen kohlen-saurem Kali ist die Materie wenig flüssig, homogen, etwas gelblichweiss, durchscheinend und krystallinisch.

Das *Kupferoxyd* giebt mit drei Theilen kohlen-saurem Kali eine sehr flüssige, dichte, undurchsichtige, im Aeussern sie-gellackrothe und im Innern grüne Verbindung. Ein Theil des Oxyds wird während der Operation, wahrscheinlich durch die

## 292 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

aus dem Herde entweichenden brennbaren Dämpfe auf das Minimum der Oxydation zurückgeführt.

Die *Glätte* schmilzt mit den kohlensauren Alkalien in allen Verhältnissen und giebt sehr flüssige, krystallinische, undurchsichtige und saffrangelbe Verbindungen.

*Carbonate.* — Die kohlensauren Alkalien verhalten sich mit verschiedenen Salzen auf eine merkwürdige, erst seit kurzer Zeit beobachtete Weise; sie verbinden sich sehr leicht mit denjenigen unter den kohlensauren Erden, welche ohne Zersetzung die Rothglühhitze ertragen können und bilden mit denselben ausserordentlich flüssige Verbindungen. Wendet man aber eine hinreichend hohe Temperatur an, um das erdige Carbonat zu zersetzen, so entwickelt sich die Kohlensäure, die Materie kocht, verdickt sich immer mehr und mehr und verwandelt sich zuletzt in eine unschmelzbare Masse, die nur ein Gemenge des kohlensauren Alkalis mit der ätzend gewordenen Erde ist.

Wir haben in einer, bis zum Rothglühen steigenden Hitze folgende Gemenge geglühet:

Kohlensaures Natron	10,43 Gr. 1 At.	—	10,43 Gr. 1 At.
Kohlensauren Kalk	9,89 - 1 -	—	19,78 - 2 -
Kohlensaures Natron	10,43 - 1 -		
Kohlensauren Kalk	29,67 - 3 -		

Die beiden ersten wurden so flüssig wie Wasser, und im festen Zustande waren sie dicht, durchscheinend und im Bruche sehr krystallinisch. Erhitzte man sie von Neuem bis zum Schmelzen in der Weissglühhitze, so zersetzten sie sich mit Aufkochen und verloren alle Flüssigkeit.

Das dritte Gemenge erweichte sich, ohne ganz zu schmelzen.

Der *Dolomit* kann sich auch mit dem kohlensauren Natron verbinden; allein um eine flüssige Verbindung zu bilden, sind 4 Atome dieses Carbonats, oder 26,62 zu 11,65 Dolomit erforderlich. Erhöhet man die Temperatur nur etwas über die lebhaft Rothglühhitze, so zersetzt sich der Dolomit und verliert seine Flüssigkeit.

Der *Ankerit* schmilzt auch mit dem Zwiefachen seines Gewichts kohlensaurem Natron und giebt eine dunkelgraue, undurchsichtige, im Bruche krystallinische Masse, in welcher sich

der grösste Theil des Eisens und Mangans im Zustande des Oxydes befinden muss.

Kohlensaures Natron . . . . . 13,32 Gr. 1 At.

Natürlicher kohlensaurer Baryt . . 24,64 — 1 -

geben in lebhafter Rothglühhitze eine, wie Wasser flüssige, Verbindung, die, wenn sie sich abgekühlt hat, dicht und mit einer Menge kleiner krystallinischer Blätter durchdrungen ist. Diese Verbindung kann sehr stark erhitzt werden, ohne ihre Flüssigkeit zu verlieren, weil der kohlensaure Baryt in der Hitze unzersetztbar ist.

*Sulfate.* — Die Gemenge von

kohlensaurem Natron 13,32 — 1 Atom

schwefelsaurem Kalk 17,14 — 1 -

und von

kohlensaurem Natron 13,32 — 1 -

schwefelsaurem Baryt 20,16 — 1 -

schmelzen ruhig und ohne irgend eine Gasentwicklung in der Rothglühhitze und werden sehr flüssig.

Das erste ist dicht, etwas durchscheinend und hat einen körnigen, etwas krystallinischen Bruch. Erhitzt man es in der Weissglühhitze, so kocht es etwas, lässt Kohlensäure fahren, verliert seine Flüssigkeit und verwandelt sich in ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und Aetzkalk.

Das zweite ist dicht, steinig, von unebenem, fast ebenem Bruch und zeigt nur schwache Spuren von Krystallisation. Es kann eine sehr hohe Temperatur ertragen, ehe es sich zersetzt und ehe es seine Flüssigkeit einbüsst.

Es ist wahrscheinlich, dass bei diesen Verbindungen jede Base einen ihrer Masse proportionellen Theil der beiden Säuren aufnimmt.

*Fluorete.* — Der Flusspath bildet mit dem kohlensauren Kali oder Natron sehr flüssige Verbindungen.

Kohlensaures Kali 17,30 Gr. 1 At. — 8,66 Gr. 1 At.

Flusspath . . 9,80 - 1 - — 9,80 - 2 -

wurden in der Rothglühhitze flüssig, wie Wasser. Abgekühlt waren diese Verbindungen dicht, steinig, etwas durchscheinend, von körnigem Bruch, zeigten hier und da einige krystallinische Blättchen, an der Luft zerfielen sie. Das Wasser löst kohlen- und flusssaures Kali auf und zwar von dem ersten Gemenge



weit mehr Carbonat als von dem zweiten. Wenn man die geschmolzenen Verbindungen stark erhitzt, so zersetzen sie sich, es entwickelt sich Kohlensäure und sie werden unschmelzbar.

*Phosphate.* — Der phosphorsaure Kalk, der von der Calcination der Knochen herrührt, müsste theoretisch durch 4 Atome kohlensaures Natron, 1332 auf 690 Phosphat, zersetzt werden können; allein er schmilzt mit dieser Quantität alkalischen Flusses nicht. Mit 8 Atomen giebt er nur einen consistenten Teig, allein mit 16 Atomen, oder mit dem Vierfachen seines Gewichts wird er vollkommen flüssig und nimmt beim Erkalten das Ansehn des weissen Marmors an. Wenn man die in der Rothglühhitze geschmolzene Verbindung der Weissglühhitze aussetzt, so lässt sie die Kohlensäure fahren und verliert ihre Flüssigkeit.

*Kieselerde.* — In der Rothglühhitze löst sich der pulverisirte Quarz in den kohlensauren Alkalien auf, indem er sich mit dem Alkali verbindet, welches er von der Kohlensäure abscheidet. Indem sich diese Säure entwickelt, veranlasst sie ein starkes Aufbrausen und Aufblähen, welches gewöhnlich die ganze Materie über den Rand des Tiegels hebt. Setzt man dem Gemisch Kohle zu, oder wendet man schwarzen Fluss an, so erfolgt die Zersetzung weit leichter und findet unter einem ruhigen Kochen und fast ohne alles Aufblähen Statt, indem die Kohle die Trennung der Kohlensäure von dem Alkali begünstigt, und die Säure in Kohlenoxydgas verwandelt. Das sich bildende Silicat ist um so flüssiger, je grösser das Verhältniss des Alkalis ist; mit 1 Theil Quarzsand und 5 Theilen wasserfreiem kohlensaurem Natron erhält man eine teigige, sehr blasige Email, mit 5 Theilen schwarzem Fluss erhält man ein dichtes, blasenfreies, stark durchscheinendes, im Bruche muschliges und etwas krystallinisches Glas. Um ein sehr flüssiges Glas zu erhalten, muss man 6 — 8 Theile schwarzen Fluss oder ein, mit Kohle vermengtes, kohlensaures Alkali anwenden.

Die erdigen Silicate, wie die Thone, die Silicate des Kalkes u. s. w. verhalten sich mit den reinen und mit Kohle vermengten kohlensauren Alkalien ganz so wie der Quarz; sie schmelzen nur mit 6 oder 8 Theilen Alkali gut.

*Küchensalz.*

Die ältern Probirer empfahlen häufig den Gebrauch des Küchensalzes; sie vermengten es entweder mit dem Fluss, oder sie bedeckten die Probe mit einer gewissen Quantität, entweder um sie gegen die Einwirkung der Luft zu bewahren, oder um das Aufblähen zu vermindern. Jedoch scheint uns die Anwendung dieser Substanz durchaus überflüssig, wenn sie blos dem Zweck hat, andere Substanzen zu bedecken. Vermengt man es mit den Flüssen, so kann es in Beziehung zu einer gewissen Anzahl von Körpern, selbst als Flussmittel dienen und folglich zuweilen zu der Flüssigkeit der Schlacken beitragen; allein da es sehr flüchtig ist, so hat es eine grosse Tendenz, die Metalle in Dampfform mit sich zu nehmen, so dass seine Anwendung stets starke Verluste veranlassen kann. Daher ist denn das Kochsalz ein nur in wenigen Fällen anwendbarer Fluss.

*Schmelzvermögen.*

*Metalle.* — Wir bemerkten so eben, dass, wenn man Kochsalz mit den Metallen glüht, es eine gewisse Quantität durch Verflüchtigung mit sich nehme. Wir schmolzen ein Gemenge von

10 Gr. Kupfer in Stückchen

10 - verpufftes Küchensalz

in einem Thontiegel (p. f.). Der Tiegel wurde bald mit dicken Dämpfen umgeben, welche der Flamme eine schöne, blaue Farbe mittheilten und nach kurzer Zeit hatte sich alles Salz verflüchtigt. Der Tiegel wurde darauf mit schwarzem Fluss angefüllt, um denjenigen Theil des Kupfers, welcher sich oxydirt hatte, in den metallischen Zustand zurück zu führen, und man erhielt einen Regulus von 9,7 Gr.; es hat daher bei der Operation ein Verlust von 0,3 Gr. = 0,03 Statt gefunden, den man nur der Verflüchtigung zuschreiben kann.

Auf die Erden, so wie auf die meisten Oxyde und Sulfurete, hat das Küchensalz gar keine Einwirkung.

Es verbindet sich weder mit den Erden, noch mit den Oxyden, oder mit den Sulfureten.

*Bleiglätte.* — Wenn man Küchensalz mit Bleiglätte schmilzt, so erhält man eine gelbe krystallinische Materie, die von einer mehr oder minder starken Salzschiicht bedeckt ist. Dieses Salz

## 296 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

ist etwas gelb gefärbt; wenn man es in Wasser auflöst, so verliert es 0,03 — 0,04 Bleioxyd, welches ohne Zweifel durch ein mechanisches Anhängen zurückgehalten worden ist, und die Flüssigkeit ist durchaus nicht alkalisch. Jedoch zersetzt sich bei der Operation ein Theil des Chlorets, denn die gelbe Materie, welche sich auf dem Boden des Tiegels findet, hat dasselbe Ansehen, wie das Turner'sche *Gelb* und enthält Chlorblei; es muss eine Verbindung von Chlorblei, Bleioxyd und Natron sein. In der Weissglühhitze entsteht ein dicker Rauch, bestehend aus Küchensalz und Chlorblei.

*Salze.* — Das Küchensalz verhält sich zu den Carbonaten und zu den Sulfaten mit Basen von alkalischen Erden, wie die alkalischen Carbonate und Sulfate, d. h. es bildet mit ihnen Verbindungen, die in lebhafter Rothglühhitze sehr flüssig werden.

12,62 Gr. kohlensaurer Kalk 1 Atom

14,67 - Küchensalz . . 1 -

geben eine durchscheinende Verbindung von unebenem und muscheligen Bruch. Der Weissglühhitze ausgesetzt lässt sie die Kohlensäure fahren und verwandelt sich in ein Gemenge von Kalk und Chlornatrium oder Küchensalz.

24,65 Gr. kohlensaurer Baryt 1 Atom

14,67 - Küchensalz . . 1 -

geben eine Verbindung, die einer weissen Email gleicht, durchscheinend ist und einen etwas schimmernden, zum Theil muschligen, zum Theil blättrigen Bruch hat.

29,16 Gr. schwefelsaurer Baryt 1 Atom

14,67 - Küchensalz . . . 1 -

geben eine schwach durchscheinende Verbindung, von unebenem und krystallinischem Bruch, die in Höhlungen selbst Spuren von Krystallen zeigt.

37,91 Gr. schwefelsaures Blei 1 Atom

14,67 - Küchensalz . . 1 -

geben eine dichte, graue, schwach durchscheinende und muschligen Bruch zeigende Verbindung. Die Materie kocht fortwährend, indem sie schmilzt und verbreitet in der Luft dicke Dämpfe von Chlorblei.

Das Küchensalz und der Flussspath schmelzen in der Weissglühhitze zusammen, reagiren aber nur schwach auf ein-

ander. In einer hohen Temperatur zersetzen sie sich dagegen wechselseitig, wenigstens theilweise.

9,80 Flussspath . . 1 Atom

14,67 Küchensalz . . 1 -

in einem Kohlentiegel (g. f.) erhitzt, geben einen dichten König von krystallinischem Korn, der leicht zu zerreiben ist und 14,95 wägt, wesshalb der Verlust 9,52 Gr. beträgt. Der König zerfließt und besteht aus 8 Gr. Flussspath und 6,95 Gr. von einem Gemenge von Chlorcalcium und Chlornatrium. Es folgt daraus, dass sich durch die Operation ungefähr ein Fünftel Calciumfluoret zersetzt und Natriumfluoret entstanden ist, welches sich nebst einer beträchtlichen Menge Küchensalz gänzlich verflüchtigt. Jedoch bleibt ein Theil von dem letztern in dem König zurück und findet sich auch in dem Kohlenstaube wieder, der gänzlich davon imprägnirt ist.

Der phosphorsaure Kalk scheint sich nicht mit dem Küchensalz verbinden zu können. Damit diese beiden Substanzen unter einander ein flüssiges Gemenge bilden, muss das Gewicht des Salzes wenigstens das Dreifache von dem Gewicht des Phosphats betragen.

Mit den Boraten und Silicaten verbindet sich das Küchensalz nicht. Es trennt sich selbst Borax und schwimmt auf der Oberfläche, wenn man ihn mit dem Salz zusammenschmelzt.

#### *Schwarzer Fluss und seine Aequivalente.*

*Schwarzer Fluss.* — Diess ist ein zu gleicher Zeit reducirendes und schmelzendes Reagens. Es ist ein Gemenge von kohlensaurem Kali und von Kohle, welche beide sehr fein pulverisirt werden müssen. Dieser Fluss ist einer von den ältesten, welche man kennt, er wird sehr häufig angewendet und ist vortrefflich.

Man präparirt ihn auf dieselbe Weise, wie den weissen Fluss. Man macht ein sehr inniges Gemenge von wenigstens 2 Theilen rohem Weinstein oder Cremor tartari und von 1 Theil Salpeter. Man bringt das Gemenge in ein eisernes Gefäss, z. B. in einen Kohlendämpfer, entzündet es mittelst einer glühenden Kohle und lässt es langsam verbrennen. Ist diess geschehen, so nimmt man die Materie aus dem Gefäss heraus, zerreißt sie, schlägt sie noch warm durch ein feines Haarsieb

und bewahrt sie in gut verschlossenen Flaschen auf, um sie gegen die Feuchtigkeit zu schützen, wodurch sie sehr bald zerfließen würde.

Die Kohle befindet sich in dem schwarzen Fluss in dem Zustande der feinsten Zertheilung, oder gewissermaassen als ein kohliges Färbemittel, welches an allen alkalischen Theilchen hängt; auch verhindert es nicht, dass die Schmelzung sehr flüchtig sei, und bleibt stets sehr gleichförmig in allen Theilen der geschmolzenen Materie vertheilt.

Der schwarze Fluss ist zu gleicher Zeit *Fluss-, Reductions- und Entschwefelungsmittel*. Man wendet ihn sehr häufig bei Blei- und Kupferproben an. Da er das Unangenehme hat, sich sehr aufzublähen, besonders im Anfange der Operation, so muss man die Tiegel nur ungefähr zwei Drittheile anfüllen.

Man wird einsehen, dass, wenn man zu gleicher Zeit reduciren und schmelzen will, das relative Verhältniss der Kohle und des kohlensauren Alkalis nach der Beschaffenheit der zu probirenden Materie verschieden sein muss und dass es oft zweckmässig sei, so wenig als möglich Alkali anzuwenden, um das grösstmögliche Verhältniss des Metalles zu erlangen. Man kann schwarzen Fluss mit grösserm Kohlegehalt bereiten, wenn man 1 Theil Salpeter mit  $2\frac{1}{2}$  — 3 Theilen Weinstein vermenget.

Der gewöhnliche schwarze Fluss enthält 0,05 Kohle 0,04 kohlensauren Kalk, der aus  $2\frac{1}{2}$  Theilen rohem Weinstein und 1 Theil Salpeter bereitete, 0,08 Kohle und 0,05 kohlensauren Kalk; endlich der aus 3 Theilen Weinstein und 1 Theil Salpeter bestehende enthält 0,12 Kohle und 0,06 kohlensauren Kalk.

*Gleichgeltende Gemische.* — Man kann den schwarzen Fluss durch Gemische von reinem kohlensaurem Natron, der durch ein Seidensieb geschlagen worden ist, und durch verschiedene Reductionsmittel ersetzen. Wendet man Kohle an, so muss man sie sehr fein pulverisiren, es wäre selbst gut, sie auf einem Reibestein oder in Tonnen zu zerreiben, die sich mit Kugeln umdrehen, wie es bei der Pulverfabrication der Fall ist. Man muss sehr trockene Kohlen nehmen, darf sie aber nicht calciniren, weil sie sonst von ihrer Verbrennlichkeit verlieren und folglich ein minder gutes Reductionsmittel sein würden. Es sind die folgenden drei Flüsse hinreichend, bestehend aus:

Kohlensaurem Natron 94 — 88 — 81,6

Kohle . . . . . 6 — 12 — 18,4

Der zweite gleicht fast dem Natrium und der Kohlensäure und der dritte dem Natrium und dem Kohlenoxyd. Jedoch muss bemerkt werden, dass, so vorsichtig man auch immer sein möge, diese Gemische nie dieselbe Flüssigkeit, wie der schwarze Fluss, erlangen, und dass die Kohle sich davon zu trennen sucht, indem sie sich an der Oberfläche anhäuft, wenn nach der Schmelzung noch ein bedeutendes Verhältniss davon übrig bleibt.

Es ist vorzuziehen, statt der Kohle Zucker oder Stärke anzuwenden, um mit dem kohlensauren Natron ein dem schwarzen Fluss gleiches Flussmittel darzustellen. Die Materien vermengen sich genauer mit einander und da sich das überschüssige Reductionsmittel grösstentheils in der Hitze zersetzt, so bleibt nach erfolgter Schmelzung nie so viel Kohle zurück, dass die Materien behindert werden könnten, gehörig flüssig zu sein.

Der durch eine halbe Verbrennung bis zur Hälfte seines Gewichts reducirte, gekohlte Cremor tartari, wird fast dahin geführt, um nichts weiter zu enthalten als kohlensaures Kali, vermenget mit etwas kohlensaurem Kalk und mit Kohle, ungefähr in dem Verhältniss von 0,10; wäscht man ihn aber in Wasser, so hat er noch eine braune Farbe, ein Beweis, dass noch eine gewisse Quantität auflösliche, vegetabilische Materie zurückgeblieben ist.

#### Seife.

Die harte weisse oder marmorirte Seife ist eine Verbindung von Natron und von einer Fettsäure. Von allen reducirenden Flüssigkeiten ist die Seife derjenige, welcher die grösste Quantität Sauerstoff absorbiren kann; und da der Rückstand von ihrer Zersetzung in der Wärme nicht viel Kohle enthält, so besitzt sie auch die Eigenschaft, sehr flüssige Schlacken zu geben. Jedoch wendet man sie wenig an, da ihre Vortheile durch grosse Nachtheile aufgewogen werden. Diese bestehen hauptsächlich darin, sich sehr aufzublähen und zu leicht zu sein. Um sie genau mit den zu reducirenden Materien vermengen zu können, muss man sie mittelst einer Reibe in Pulver verwandeln und in diesem Zustande nimmt sie ein sehr grosses

# 100 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

Volum ein. Will man daher keine ungebührlich grossen Tiegel anwenden, so muss man das Gemenge in kleinen Portionen und nach und nach hineinbringen, welches viel Zeit kostet und unbequem ist. Dennoch giebt es Fälle, in denen die Anwendung der Seife sehr vorthellhaft sein kann, besonders wenn man sie mit andern Flüssigkeiten vermengt.

## *Reductionsvermögen der verschiedenen Flüsse.*

*Reductionsvermögen.* — Indem man einen jeden von den reducirenden Flüssigkeiten, die wir in dem Obigen erwähnt haben, mit einem Ueberschuss von Glätte, auf eine am Ende des Werks, bei den Proben mit den Brennmaterialien beschriebene, Methode schmelzt, haben wir gefunden, dass gleiche Quantitäten von den verschiedenen Flüssigkeiten die folgenden Bleimengen produciren:

Schwarzer Fluss mit 2 Theilen Weinstein . . . .	1,40
- - - 2½ - - . . . .	1,90
- - - 3 - - . . . .	3,80
Kohlensaures Natron 0,94 } . . . . .	1,80
Kohle . . . . . 0,06 }	
Kohlensaures Natron 0,88 } . . . . .	3,60
Kohle . . . . . 0,12 }	
Kohlensaures Natron 0,90 } . . . . .	1,40
Zucker . . . . . 0,10 }	
Kohlensaures Natron 0,80 } . . . . .	2,80
Zucker . . . . . 0,20 }	
Kohlensaures Natron 0,90 } . . . . .	1,15
Stärkemehl . . . . . 0,10 }	
Kohlensaures Natron 0,80 } . . . . .	2,30
Stärkemehl . . . . . 0,20 }	
Boher Weinstein . . . . .	5,60
Cremer tartari . . . . .	4,50
Verkohlter Cremer tartari . . . . .	3,10
Calcinirter - - . . . . .	2,20
Kleesalz oder saures oxalsaures Kali . . . . .	0,90
Weisse Natronseife . . . . .	16,00.

Wenn man zerriebene Seife entweder mit Kleesalz, oder mit kohlensaurem Natron vermengt, so würde man vortrefliche reducirende Flüsse darstellen können.

Gemeenge von:			Blei.
Kleesalz . . . . .	0,85	} würden produciren	. 3,25
Seife . . . . .	0,15		
Kohlensaurem Natron	0,85		
Seife . . . . .	0,15		
		- -	. 2,40.

*Eigenthümliche Wirkung der alkalischen reducirenden Flüsse.* — Alle aus alkalischen und kohligen Substanzen bestehende Flüsse haben oft, ausser dass sie schmelzend, reducirend und entschwefelnd sind, noch eine andere Wirkung, deren Kenntniss wesentlich ist; sie können nämlich eine gewisse Menge Kalium und Natrium mit dem Metall, dessen Reduction sie bewirken, legiren. Vauquelin war der erste, welcher diese Erscheinung wahrnahm und bestätigte; er fand, dass, wenn man Antimon-, Wismuth- oder Bleioxyd mit Weinstein im Ueberschusse schmelze, die erfolgten Metalle eigenthümliche Kennzeichen hätten, die von dem Vorhandensein einiger damit verbundenen Hunderttheile von Kalium, herrührten. Serullas hat das Verfahren gezeigt, welches man anwenden müsse, um diese Metalle mit einem sehr starken Verhältniss des alkalischen Radicals zu verbinden, sei es nun Kalium oder Natrium; er zeigte auch ferner, dass sie mit Zinn ebenfalls Verbindungen eingehen. Um diese Legirungen hervorzubringen, muss der Fluss ein starkes Verhältniss von Kohle enthalten und diese muss im Zustande der feinsten Vertheilung vorhanden sein; roher oder verkohlter Weinstein ist von allen Flüssen derjenige, welcher am besten diesen Bedingungen entspricht. Die Legirung enthält um so mehr von dem Alkali-Metall, je stärkere und je längere Hitze man giebt. Bei dem gewöhnlichen Probirverfahren und in der Temperatur, in welcher man operirt, nehmen die Metalle, mit Ausnahme des Antimons, nur eine unbedeutende Quantität von dem Alkalimetal auf.

Es ist sicher, dass das Vorhandensein gewisser Metalle die Reduction der Alkalien mittelst Kohle sehr erleichtert; allein die Versuche von Brunner, Gmelin und Wöhler beweisen, dass diese Reduction selbst ohne das Dasein jedes fremdartigen Metalles Statt finden könne; nur erfordert sie eine weit höhere Temperatur als die ist, in welcher eine Legirung er-



### 3 02 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

folgt. In der Hitze der kleinen Probiröfen (50 bis 60° Pyr.) kann es noch nicht bewirkt werden.

#### *Zusammengesetzte nichtmetallische Flüsse.*

Wir wollen und können nicht alle die von den alten Probirern dargestellten, zusammengesetzten Flüsse kennen lehren; die Versuche dieser Art belaufen sich ins Unendliche und es war sonst gewissermaassen eine nothwendige Sache, einen neuen Fluss zu erfinden, dessen man sich ausschliesslich bediente. Wir beschränken uns darauf, die folgenden anzuführen, welche die meiste Berühmtheit erlangt haben, obwohl sie fast gar nicht mehr angewendet werden.

#### 1) Der Fluss von Schlüter:

Weinstein . . . .	33
Salpeter . . . .	16
Glasgalle . . . .	33
Sand . . . .	9
Kohle . . . .	9
	<hr/>
	100.

Dieser Fluss kann nur wie der schwarze angewendet werden, welcher letztere aber stets den Vorzug verdient. Die mit schwefel- und salzsauren Alkalien vermischte Glasgalle, die auf den Glashäfen schwimmt, kann selbst nachtheilig sein, wenn sie Sulfuret in die Probe bringt. Was nun das salzsaure Alkali betrifft, so schwimmt es zu Ende der Operation auf der Probe und schützt sie gegen die Einwirkung der Luft und in dieser Beziehung kann es Nutzen haben. Der Sand ist im Allgemeinen schädlich; vielleicht ist er nützlich, um die sehr kaligen Materien zu schmelzen.

#### 2) Cramer's Fluss:

Weinstein . . . .	60
Zerstossenes Glas	20
Glasgalle . . . .	10
Kohle . . . .	10
	<hr/>
	100.

Dieser Fluss enthält zu viel Kohle und ist daher nicht flüssig genug.

3) Snack's Fluss:

Weinstein . . .	16
Ammoniaksalz . .	16
Gestossenes Glas .	16
Schwarzer Fluss	32
Borax . . . . .	10
Kohle . . . . .	10
	<hr/>
	100.

Dieser Fluss ist noch zusammengesetzter als die vorhergehenden; auch kann das Ammoniaksalz Nachteile haben, da es die Eigenschaft besitzt, mehrere metallische Substanzen in Dämpfen mit wegzuführen.

4) Pelair's Fluss:

Glasgalle . . .	50
Küchensalz . .	50
	<hr/>
	100.

Dieser Fluss kann höchstens dazu dienen, um das zu schmelzende Gemisch zu bedecken, das Aufblähen zu mässigen und die Verflüchtigungen zu vermindern, wozu jedoch reines Küchensalz den Vorzug verdient.

5) Kirwan's Fluss:

Kalk . . . . .	18
Flussspath . .	18
Küchensalz . .	51
Kohle . . . . .	13
	<hr/>
	100.

Dieser Fluss ist nur zu Proben in einer hohen Temperatur anwendbar und alsdann kann das Vorhandensein von Salz nachtheilig sein, da es einen Theil von dem Metall verdampft.

6) Guyton's Fluss:

Gestossenes Glas	85
Borax . . . . .	10
Kohle . . . . .	5
	<hr/>
	100.

Dieser Fluss kann sehr gut sein, um Proben in einer hohen Temperatur zu machen; es ist ein sehr flüssiges Glas, welches aber keine Vorzüge vor dem reinen Borax hat, der ein besseres Flussmittel ist. Da er übrigens nicht aus fixen Materien zusammengesetzt ist, so kann man von dem Gewicht des Königs keine Folgerung auf die Genauigkeit der Probe machen.

## 7) Chaptal's Fluss:

Borax . . . . .	60
Kalk . . . . .	6
Salpeter . . . . .	34
	100.

Salpeter und Kohle, die man hier zusetzt, müssen kohlen-saures Kali hervorbringen, welches vorher zu präpariren, bes-ser gewesen sein würde. Der Kalk ist gänzlich überflüssig. Reiner Borax ist diesem Fluss vorzuziehen.

*Glätte und Bleiweiss.*

Die Glätte, so wie alle folgenden Flüsse gehören in die Reihe der metallischen; sie wirken zuweilen lediglich als Fluss-mittel, gewöhnlich bringen sie aber auch zu gleicher Zeit eine Legirung der, in dem zu probirenden Erz enthaltenen Metalle, mit einem Theile des in dem Flusse enthaltenen Metalles hervor.

Das Bleiweiss bringt als Flussmittel ganz dieselben Wir-kungen hervor wie die Glätte, weil sie alle Kohlensäure in einer wenig hohen Temperatur fahren lässt.

Als wir weiter oben die oxydirende und entschwefelnde Wirkung der Glätte betrachteten, lehrten wir auch die Eigen-schaften einer grossen Anzahl von Verbindungen kennen, wel-che diese Substanz mit den Metalloxyden bildet. Wir fügen hier noch Einiges hinzu, um das über diesen Gegenstand Ge-sagte zu vervollständigen; vorher aber wollen wir zeigen, wie sich die Glätte mit den Alkalien, Erden, Silicaten und einigen andern Salzen verhält.

Die Glätte wird nur in einer niedrigen Temperatur ange-wendet; auch die Versuche, deren Resultate wir hier mitthei-len sind nur in einer Hitze von 50 bis 60° Pyr. angestellt.

*Alkalien.* — Die Glätte schmilzt in allen Verhältnissen mit den Alkalien und mit den alkalischen Carbonaten, ohne dass eine Verbindung Statt findet.

*Erden.* — Mit den Erden scheint sie sich nicht verbind-en zu können, sondern sie hält sie mechanisch aufgelöst. Die Flüssigkeit wird durch diese Einmischung sehr vermindert.

Mit 1 Theil Kalk und 2 Theilen Glätte erhält man eine schlackige, gelbliche, nicht geschmolzene Materie.

Mit 1 Theil Kalk und 4 Theilen Glätte erfolgt eine weiche, aber nicht geflossene Masse.

Mit 1 Theil Kalk und 8 Theilen Glätte findet Schmelzung Statt, allein die Materie bleibt teigig, ist blasig, krystallinisch, gelb und undurchsichtig.

Ersetzt man den Kalk durch äquivalente Quantitäten kohlen-sauren Kalks, so bleiben die Resultate dieselben.

*Talkerde* schmilzt mit der Glätte noch schwieriger als die Kalkerde; mit 10 Theilen Glätte blieb das Gemenge noch teigig.

*Thonerde* giebt mit dem 10fachen ihres Gewichts Glätte ein Gemenge, welches eine flüssige Schmelzung erlangt. Die Materie ist dicht, wachsgelb, undurchsichtig und etwas kry-stallinisch.

Wir sahen weiter oben, dass das Silicat P S<sup>3</sup>, welches besteht aus:

Bleioxyd 70,6

Kieselerde 29,4

und alle diejenigen, welche ein stärkeres Verhältniss Bleioxyd enthalten, sehr leicht zu durchsichtigen Gläsern schmelzen, deren gelbe Farbe um so heller ist, je mehr Kieselerde sie enthalten.

*Salze.* — Die erdigen Silicate verbinden sich mit der Glätte und geben zu leichtflüssigen Verbindungen Veranlassung, wenn das Oxyd in passenden Verhältnissen angewendet wird.

Die *Thone* (Thonerdasilicate) erfordern zu ihrer Schmelzung eine um so grössere Quantität von Glätte, jemehr Thon-erde sie enthalten. Geschlämmte Porcellanerde, deren Thon-erdegehalt grösser als der jedes andern Thones ist, giebt mit dem Fünffachen ihres Gewichts Glätte einen flüssigen Teig. Die Materie ist dicht, blasenfrei, hat einen muschligen und glän-zenden Bruch, ist durchsichtig und sehr schön olivengrün.

Wir haben die folgenden Gemenge von Glätte, kohlen-sau-rem Kalk und Quarzsand probirt:

Glätte 55,74 Gr. 1 At. — 55,74 Gr. 2 At. — 84,61 Gr. 6 At.

Kreide 25,25 - 1 - — 12,62 - 1 - — 12,62 - 2 -

Sand 7,70 - 1 $\frac{1}{3}$  - — 3,15 - 1 $\frac{1}{3}$  - — 3,75 - 2 $\frac{2}{3}$  -

Glätte 111,48 - 4 -

Kreide 12,62 - 2 -

Sand 3,75 - 1 $\frac{1}{3}$  -

### 306 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

Das erste  $CP^2S^2$  ist nicht weich geworden.

Das zweite  $CP^2P^2$  ist sehr weich geworden, ohne zu schmelzen.

Das dritte  $CP^3S^2$  ist teigig geworden.

Das vierte  $CP^4S^2$  ist vollkommen geschmolzen; die Materie war dicht, körnig, wenig krystallinisch, undurchsichtig und hatte die gelbe Farbe des Bleioxyds.

Um das doppelte Blei- und Kalk - Silicat zu bilden, muss man eine sehr starke Hitze geben, um den kohlen sauren Kalk zu zersetzen. Wenn man statt des kohlen sauren Kalkes sein Aequivalent von Aetzkalk anwendet, so erfolgt die Schmelzung weit leichter; diess ist auch der Fall, wenn man eine vorher dargestellte Verbindung von Kiesel und Kalk mit Glätte behandelt.

Ein Gemenge von

Glätte . . . .	50
Kreide . . . .	10
Thon . . . .	10

schmilzt sehr leicht zu einem flüssigen Teige. Die erkaltete Materie ist dicht, wachsartig im Bruch, graulich und undurchsichtig.

Die Gemenge von schwefelsaurem Baryt und von Glätte werden nur dann flüssig, wenn letztere in der sieben - bis achtfachen Gewichtsmenge von dem erstern angewendet wird (8 Atome zu 1 Atom). Die Materie ist dicht, körnig und krystallinisch.

Dasselbe findet bei den Gemengen des wasserfreien, schwefelsauren Kalkes und der Glätte Statt.

Zu Flussspath muss man wenigstens 8 Theile Glätte (3 At. zu 1 At.) setzen, um eine gute teigige Schmelzung zu erlangen; die Materie ist dicht, hat glasisgen, schimmernden Bruch, ist schwach durchscheinend und hat erbsgelbe Farbe.

Aus der Calcination von Knochen gewonnener, phosphorsaurer Kalk geht keine Verbindung mit der Glätte ein. Im flüssigen Zustande befeuchtet sie jene Substanz und durchdringt sie, wie Wasser ein Papierfiltrum durchdringt. Wenn man phosphorsauren Kalk mit Glätte in einem Tiegel erhitzt, so wird das Gemenge kaum weich, wenn man 10 Theile der letztern auf einen Theil von erstern anwendet; zu einer ordentlichen Schmelzung bedarf man 15 bis 20 Theile.

Ein Zusatz von Quarz vermehrt die Schmelzbarkeit der

Gemenge von phosphorsaurem Kalk und Glätte nicht.

*Metalloxyde.* — Titanoxyd schmilzt nur mit 8 Theilen Glätte und giebt eine dichte, im Bruche ebene und schimmernde, undurchsichtige und kaffeebraune Materie.

Zwei Gemenge von Manganoxydul, bestehend aus:

Manganoxydul 10 Gr. 10 Gr.

Bleiglätte . 40 - 110 -

gaben:

Ersteres eine Verbindung, welche schmolz, aber teigig blieb, blasig, zum Theil krystallnisch, zum Theil dicht, dunkelgrünlichgrau und undurchsichtig war;

das zweite eine sehr flüssige Verbindung, die wie die Glätte in grossen Blättern krystallisirte und hell olivengrün war. Weder bei dem einen, noch bei dem andern dieser Versuche entstand metallisches Blei, ein Beweis, dass das Manganoxydul die Glätte nicht reducirt.

Wir sahen schon weiter oben, dass das Eisenoxydul eine sehr flüssige Verbindung mit dem Vierfachen seines Gewichts Glätte bildet; die Spatheisensteine, selbst wenn sie magnesiahaltig sind, schmelzen auch sehr gut mit 4 Theilen Glätte; die Verbindungen sind schwarzbraun, undurchsichtig, haben ebenen Bruch, sind sehr magnetisch, ihr Pulver ist schmutzig-bouteillengrün. Es reducirt sich immer eine geringe Quantität Glätte während der Operation, woraus man folgern könnte, dass sich ein Theil des Eisens überoxydirte.

Hammerschlag schmilzt auch sehr leicht mit 4 Theilen Glätte. Die Materie ist dicht, undurchsichtig, hat einen ebenen und schimmernden, so wie etwas metallartigen Bruch und ist sehr stark magnetisch.

Eisenoxyd schmilzt sehr rasch mit 10 Theilen Glätte und giebt eine dichte, im Bruche ebene und etwas schimmernde undurchsichtige, leberbraune, die Tiegel roth fleckende Substanz.

Wenn man das Eisenoxyd mit einer grossen Quantität, z. B. mit dem Zwanzigfachen seines Gewichts Glätte, schmelzt und man lässt die Masse schnell erkalten, so erhält man eine dichte, glasige, im Bruche glänzende Materie, von der dünne Splitter im brechenden Lichte gesehen, schön hyazinthroth erscheinen. Lässt man aber die geschmolzene Materie langsam erkalten, so theilt sie sich in zwei Theile, von denen die un-

### 308 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

tere aus reiner Glätte besteht, die andere obere aber identisch mit der Verbindung zu sein scheint, welche entsteht, wenn man das Eisenoxyd mit dem Zehnfachen seines Gewichts Glätte schmelzt.

Wir sahen weiter oben, dass das Kupferoxydul mit der Glätte, selbst wenn nur 0,60 von derselben in die Mischung eingehen, sehr flüssige Verbindungen bilde, die eine grosse Tendenz haben, durch die Poren der Thontiegel zu dringen.

Auch Kupferoxyd schmilzt sehr leicht mit Glätte, allein die daraus hervorgehenden Verbindungen durchdringen die Tiegel nicht, wie die vorhergehenden. Wenn man

Kupferoxyd 9,91 Gr. 1 At. — 9,91 Gr. 1 At.

Glätte . . 27,89 - 1 - — 55,78 - 2 -

anwendet, so erhält man (p. f.) sehr flüssige Verbindungen, die bei dem erstern Gemenge dicht, körnig, matt und braunroth im Bruche, auf der Oberfläche aber metallschwarz sind. Das Pulver ist chocoladenbraun und sie färbt den Tiegel metallglänzend schwarz. Die aus dem zweiten Gemenge erfolgende Verbindung ist krystallinisch wie die Glätte, dunkelbräunlichschwarz, glänzend, undurchsichtig und überzieht die Tiegel glänzend dunkelbraun, ins Grünliche spielend.

Die Farbe der Verbindungen giebt Veranlassung zu der Annahme, dass ein Theil des darin vorhandenen Kupferoxyds während des Schmelzens auf das Minimum der Oxydation zurückgeführt worden ist.

Das Antimonoxydul schmilzt in allen Verhältnissen mit der Glätte.

Um eine gute Schmelzung mit der antimonigen Säure zu erlangen, muss man das Fünffache ihres Gewichts Glätte anwenden. Mit den folgenden Verhältnissen:

Antimonige Säure 20,12 Gr. 1 At. — 20,12 Gr. 1 At.

Glätte . . . 55,78 - 2 - — 83,67 - 3 -

erhält man (p. f.):

Für das erste Gemenge eine stark erweichte, ungeschmolzene, etwas blasige Masse, von körnigem und mattem Bruch und von grünlichgrauer Farbe;

für das zweite bei lebhafter Hitze einen flüssigen Teig, der erkaltet eine dichte, im Bruche ebene, matte, dunkelgraue, olivengrüne und undurchsichtige Masse bildet.

Das Zinnoxid giebt mit dem Sechsfachen seines Gewichts Glätte nur eine weiche Schlacke; mit dem 12- bis 13fachen seines Gewichts von dieser Substanz findet vollkommener Fluss Statt und die Materie ist dicht, von muschligem Bruch, undurchsichtig und schmutzig gelb.

Zinnoxid schmilzt mit 6 bis 7 Theilen Glätte zu einem consistenten Teige, mit 8 Theilen bringt es aber eine sehr flüssige Verbindung hervor, die krystallinisch kleinblättrig wie die Glätte, blassgelb und undurchsichtig ist.

Das schwefelsaure Blei, welches sehr wenig schmelzbar ist, bildet ein Subsulfat, welches so flüssig wie Glätte wird, wenn man es mit einer, seinem Bleigehalt gleichen Menge von Bleioxid glühet.

Bleisulfat 37,91 Gr. — 1 At.  $P^2 S^3$ ,  
 Glätte . 27,89 - — 1 -

gaben eine dichte, krystallinische, farblose, durchscheinende Masse, in deren Mittelpuncte eine mit durchsichtigen, abgestumpften prismatischen Krystallen angefüllte Höhlung befindlich war. Wenn man auch einen noch so kleinen Ueberschuss von Glätte anwendet, so färbt sich das Subsulfat und wird stroh- oder schwefelgelb.

Die Arseniksäure und die Glätte bilden Verbindungen, welche so flüssig wie Wasser sind.

Die folgenden drei Gemenge:

Arseniksäure 28,8 Gr. 1 At. — 28,8 Gr. 1 At. — 28,8 Gr. 1 At.  
 Glätte . . 55,8 - 2 - — 111,6 - 4 - — 27,9 - 1 -  
 haben gegehen:

Das erste ein Arseniat ( $A^5 P^2$ ), dicht, von körnigem und blättrigem Bruch, etwas durchscheinend, emailweiss und etwas bläulich, da die Glätte immer etwas Kupfer enthält;

die zweite ein Arseniat ( $A^5 P^4$ ), dicht, von unebenem Bruch, glänzend, auf der Oberfläche und in den Höhlungen Krystalle zeigend, die aus langen dünnen Säulen bestehen, welche schwach durchscheinend, blassgelb und matt sind;

die dritte ein Arseniat ( $A^5 P$ ), dicht, durchsichtig, mit etwas muschligem Bruch und Spuren von Krystallisation zeigend.

Drei Gemenge von arseniger Säure und Glätte, bestehend aus:



### 310 Ueber das Verhalten der Erden u. Oxyde im Feuer.

Arseniger Säure	, 24,8 Gr. 1 At.	—	24,8 Gr. 1 At.
Glätte . . . . .	, 55,8 - 2 -	—	111,6 - 4 -
Arseniger Säure	, 24,8 - 1 -		
Glätte . . . . .	, 27,9 - 1 -		

schmolzen leicht unter Entwickelung von arsenikalischen Dämpfen und producirten:

Das erste ein orangefarbenes, mit einer olivengrünliesen Materie gemengtes Glas und einen kleinen Bleiregulus von 2 Gr. Gewicht;

das zweite eine dichte Materie von unebenem Bruch und in den Höhlungen krystallinisch, kaum durchscheinend, am obern Theile olivengrün und am untern grau ohne Metallglanz, so wie auch einen Bleiregulus von 9 Gr. Gewicht;

das dritte ein durchsichtiges, sehr glänzendes Glas, von schöner gelber Farbe.

Die Blei-Arsenio-Silicate sind sehr flüssig. Wir haben die beiden folgenden Verbindungen probirt:

Arsenige Säure	, 24,8 Gr. 1 At.	—	24,8 Gr. 1 At.
Quarz . . . . .	, 11,5 - 1 -	—	23,0 - 2 -
Glätte . . . . .	, 55,8 - 2 -	—	55,8 - 2 -

Die erste wurde flüssig wie Wasser und gab eine dichte, im Bruche muschlige, glänzende, sehr schön strohgelbe und undurchsichtige Materie.

Die zweite gab eine ähnliche, aber minder flüssige Substanz.

#### *Bleiglas, Bleisilicat.*

Die Bleisilicate sind der Glätte bei der Behandlung der Materien, welche keine Kieselerde, dagegen aber Erden und Oxyde enthalten, die für sich allein keine Verbindungen mit dem Bleioxyd eingehen können, welche jedoch beim Vorhandensein der Kieselerde erfolgen, vorzuziehen. Um diese Materien flüssig zu erhalten, muss man wenigstens eben so viel Bleisilicat anwenden, als man Glätte genommen haben würde; allein mit dem Silicat erhält man eine gleichartige Verbindung, in welcher keine metallischen Theilchen mechanisch eingemengt sein können, während mit der Glätte, da die Erden nur gemengt vorkommen, man nicht so gewiss ist, so genau die metallischen Theilchen abzuscheiden, die man daraus gewinnen kann.

Wir sahen, welches die Flüssigkeit der verschiedenen Bleisilicate ist und auf welche Weise man sie darstellt. Das Silicat P S<sup>2</sup>, bestehend aus ungefähr 1 Theil Kieselerde und aus 4 Theilen Bleioxyd, ist zu allen Proben hinreichend. Will man seine Flüssigkeit vermehren, so vermengt man es mit einem zweckmässigen Quantum Glätte. Man braucht auch gar kein Bleisilicat im Voraus zu präpariren, sondern man braucht nur Glätte mit Kieselsand zu vermengen.

### *Borsaures Blei.*

Für Substanzen, die freie Erden enthalten, sind die Bleiborate weit bessere Flussmittel als die Silicate; damit sie aber nicht die Unannehmlichkeit haben, sich aufzublähen, ist es nothwendig, dass sie einen Ueberschuss von Oxyd enthalten. Das Borat P B, mit 90,56 Bleioxyd und 9,44 Borsaure, ist sehr zweckmässig, wenn sich während der Operation nicht viel Bleioxyd reduciren soll; im entgegengesetzten Falle müsste man es mit Glätte vermengen.

Statt des borsauren Bleies wendet man auch oft ein Gemenge von geschmolzenem Borax und von Glätte an, welches dieselben Wirkungen hat.

### *Schwefelsaures Blei.*

Das Bleisulfat wird von allen kieseligen Materien und von dem Kalk zersetzt; so dass, wenn es sich mit diesen Substanzen findet, es sich in Glätte verwandelt und ihnen als Flussmittel dient. Es dient selbst als solches, wenn man es als Oxydationsmittel anwendet und wenn seine Säure allein zersetzt ist.

Das metallische Blei spielt jedesmal dann die Rolle eines Flussmittels, wenn man es unter Zutritt der Luft vollkommen flüssig erhält, weil es sich alsdann sehr rasch in Oxyd verwandelt. Unter sehr vielen Umständen zieht man es der Glätte vor, um eine sogenannte *Verschlackung* zu machen, eine Operation, welche den Zweck hat, eine gewisse Anzahl von Substanzen, welche mit den *edlen Metallen* legirt oder vermengt sind, in den Zustand von Schlacken zurückzuführen.

*Kupferoxyd.*

Das Kupferoxyd wendet man selten als Flussmittel der oxydirten Materien, aber zuweilen, z. B. bei den Gold- und Zinkproben, an, um eine Legirung mit dem darzustellenden Metall zu bilden. In diesem Falle muss das Oxyd mit einem Reducionsmittel vermengt werden. Man kann es durch Eisenfeilspäne ersetzen, obwohl sich das Oxyd genauer mit den übrigen Materien vermengt.

Wenn ein Theil des Kupfers als Oxyd in den Schlacken zurückbleibt, so ist es in dem Minimum der Oxydation vorhanden und trägt zur Leichtflüssigkeit der erdigen Silicate bei.

*Eisenoxyde.*

Die Eisenoxyde sind, mit Ausnahme des Peroxydes, sehr gute Flussmittel für die Silicate, obwohl man sie selten zu diesem Zweck anwendet. Am häufigsten gebraucht man sie noch, um metallisches Eisen in eine Legirung zu bringen, oder um ein unerschmelzbares oder sehr strengflüssiges Metall (wie z. B. das Mangan, Wolfram, Molybdän) mit dem Eisen zu verbinden. Man muss ein reines Oxyd anwenden, dessen Zusammensetzung gut bekannt ist, z. B. ausgesuchten Hammerschlag.

*Zusammengesetzte metallische Flüsse.*

Es giebt der von den alten Probirern ersonnenen Flüsse dieser Art eine ganze Reihe, von denen wir nur drei erwähnen:

## 1) Fluss von Borrichius:

Bleiglas . . . 66

Schwarzer Fluss 34.

Dieser Fluss kann sehr zweckmässig bei Gold- und Silberproben sein, jedoch nur in einigen besondern Fällen, denn gewöhnlich sind Gemenge von Glätte und schwarzem Fluss vorzuziehen.

## 2) Fluss von Hellot:

Eisenfeilspäne . . 7

Mennige . . . 13

Rother Weinstein 26

Küchensalz . . . 54.

Dieser Fluss soll zu gleicher Zeit durch das Eisen entschwefelnd, durch den Weinstein reducierend und im Stande

sein, durch die Mennige eine Legirung zu geben. Hellet sagt, dass mit demselben die kleinsten Gold- und Silbertheilchen vereinigt werden könnten. Da das Salz keinen andern Zweck hat, als die geschmolzenen Materien zu bedecken, um das Aufblähen zu mindern, so würde es wahrscheinlich zweckmässiger sein, es auf die zu schmelzenden Materien zu schütten, als es damit zu vermengen.

3) Fluss von Anton Amand:

Arsenige Säure . . . . .	25
Salpeter . . . . .	25
Glätte . . . . .	50.

Man schmelzt diese drei Substanzen zusammen; es ist klar, dass dadurch arseniksaures Blei und Kali erfolgen muss. Dieser Fluss ist gelblichweiss; man bewahrt ihn in wohl verschlossenen Flaschen auf. Ehedem hatte er grossen Ruf, da man behauptete, dass er vortrefflich sei, um alles Gold aus dem Gekrätz der Goldarbeiter zu gewinnen; jetzt scheint man aber keinen Gebrauch mehr davon zu machen. Die arsenige Säure soll zur Flüssigkeit der Schlacken beitragen, allein die Legirung von Blei und von edlen Metallen nimmt dadurch oft Arsenik auf und diess macht die Cupellirung schwierig und mangelhaft.

II.

*Chemische Untersuchung einer Porcellanerde von dem Gute Gutenberg, unweit Halle an der Saale,*

VON

Dr. L. F. BLEY, in Bernburg.

Diese Porcellanerde findet sich auf den Aeckern des dem Herrn Geheimenrathe von Lehmann zugehörigen Gutes Gutenberg.

Die Farbe ist schmutzig weiss, der geschlämmten Kreide ähnlich. Zwischen den Fingern lässt sich die Erde leicht fein zerreiben, wobei sich jedoch einzelne Quarzkörner absondern; sie fühlt sich weich an, hängt der feuchten Lippe etwas an, hat ein specifisches Gewicht von 2,20 und kommt lagerweise vor.

Vor dem Löthrohr gab dieselbe mit Borax geschmolzen

## 314 Bley, über Untersuchung einer Porcellanerde.

eine weisse, undurchsichtige Perle, dem Milchglase ähnlich. Die vorläufige Prüfung wies darin Kieselerde, Thonerde, Talkerde und ein wenig Eisen nach.

### *A n a l y s e.*

100 Gran wurden fein gepulvert und in einer sauberen Papiercapsel in den Trockenofen gebracht, wobei sie 3,0 Gran Verlust erlitten. Beim Ausglühen gingen noch 7,0 Gran verloren, mithin fand ein Abgang von 10,0 Gr. Statt, welche als Wassergehalt anzusehen sind.

100 Gran der fein geriebenen Erde wurden mit 400 Gr. chemisch reinem kohlen saurem Natron gemischt, mit Wasser übergossen, anhaltend im Tiegel gekocht, und endlich zum Glühen erhitzt, wobei die Masse zuvor sich teigartig erweichte, ohne jedoch in Fluss zu kommen.

Die gegläuhete Masse wurde mit destillirtem Wasser aufgeweicht, und so lange Salzsäure zugesetzt, als noch etwas aufgelöst wurde, der Rückstand abfiltrirt, mit gesäuertem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gegläuhet, und gab 39,625 Kieselerde.

Die helle Auflösung wurde mit salzsaurem Ammoniak versetzt, mit kohlen saurem Ammoniak präcipitirt, gesammelt, ausgewaschen, stark gegläuhet, gab 45,0 Thonerde.

Die rückständige Flüssigkeit wurde mit basisch phosphorsaurem Ammoniak gefällt; der Niederschlag betrug nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen 4,0 Gran phosphorsaure Ammoniaktalkerde = 3,320 kohlen saure Talkerde.

Um die kleine Menge des metallischen Antheils zu erhalten, liess ich 200 Gran anhaltend mit Salzsäure kochen, bis das Fossil ungefärbt blieb, sättigte die helle Flüssigkeit mit Aetzammoniak, nachdem zuvor ein Zusatz von Chlorammoniak gemacht worden. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, welcher noch erdige Theile enthielt, desshalb stark gegläuhet und dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde. So erhielt man 0,1340 Gran Eisenoxyd. Die rückständige Flüssigkeit wurde erhitzt, mit kohlen saurem Kali niedergeschlagen, wobei jedoch viel erdige Theile mit gefällt wurden. Es wurde der Niederschlag deshalb wieder in Salzsäure aufgelöst, vorsichtig, nicht völlig, mit caustischem Ammoniak versetzt, und dann Hydrothionschwefelammoniak zugesetzt, und

## Bley, über Untersuchung einer Porcellanerde. 315

in einer wohlverstopften Flasche bei Seite gestellt. Es sonderte sich ein allmählig dunkler werdender Niederschlag ab, welcher nach dem Auswaschen mit schwefelammoniakhaltigem Wasser mit Salzsäure übergossen wurde. Hierauf stellte ich den Porcellantiegel so lange auf einer kleinen Sandcapelle über die Spiritusflamme, bis sich kein Schwefelwasserstoffgas mehr wahrnehmen liess, und setzte nun kohlenaures Kali hinzu. Nach dem Auswaschen und Glühen wurden 0,375 Gran Manganoxydul erhalten. Die Zusammensetzung dieser Porcellanerde ist demnach:

Kieselerde . . . . .	39,625	Gran
Thonerde . . . . .	45,000	-
Kohlensäure Talkerde . . . . .	3,320	-
Eisenoxyd . . . . .	0,067	"
Manganoxydul . . . . .	0,187	"
Wasser . . . . .	10,000	"
	98,199	-
Verlust;	1,801	"
	100,000	"

## Mittheilungen vermischten Inhalts,

---

### 1) *Vermischte Notizen,*

vom

Hofrath J. N E P. F U C H S,

Professor der Mineralogie und Akademiker zu München.

(Aus einem Schreiben an Schweigger-Seidel, vom 20. Aug. d. J.)

#### 1) *Bieruntersuchung,*

Diese, auf höhere Veranlassung unternommene Untersuchung hat mir sehr viel zu thun gemacht. Ich habe dabei einen neuen Weg betreten, welcher viel schneller zum Ziele führt, als das gewöhnliche analytische Verfahren, und auf welchem man, wenn ich nicht sehr irre, zu eben so zuverlässigen, wo nicht zuverlässigern Resultaten gelangen kann. Ich bediene mich dazu des Kochsalzes; je mehr sich davon in einer bestimmten Quantität Biers auflöst, desto grösser ist überhaupt sein Wassergehalt. Durch zwei sehr einfache Operationen lässt sich damit auch das Extract, der Alkohol und die Kohlensäure bestimmen. Zu jeder dieser Operationen braucht man nicht mehr als 1000 Gran Bier, und zu beiden höchstens 2 Stunden Zeit.

Am leichtesten findet man den Extractgehalt, der bekanntlich durch Abdampfen nur sehr schwer mit Genauigkeit zu bestimmen ist. Zu diesem Zweck werden 1000 Gran Bier so lange in einem Glaskolben gekocht, bis aller Weingeist ausgetrieben ist, dann wieder gewogen und reines Kochsalz bis zur Sättigung darin aufgelöst. Wird das Wasser, was das Kochsalz zur Auflösung bedarf, vom ganzen Quantum des eingekochten Biers abgezogen, so ergibt sich als Rest das Extract; denn dieses nimmt kein Wasser in Anspruch, d. h. in der extracthaltigen Flüssigkeit löset sich eben so viel Kochsalz auf,

als das vorhandene Wasser auflösen würde, wenn kein Extract darin enthalten wäre.

Diess ist die eine Operation; die andere besteht darin, dass man in frischem Bier so viel Kochsalz auflöst, als sich darin auflösen mag, wobei sich aus der Gewichtsabnahme die Kohlensäure ergibt, und man aus der aufgelösten Salzmenge und dem derselben entsprechenden Wasser findet, wie viel das Extract und der Weingeist zusammen betragen. Wird nun hiervon das schon bekannte Extract abgezogen, so bleibt als Rest der Weingeist. Dieser Weingeist ist aber nicht wasserfrei, ist nicht Alkohol; denn der Alkohol nimmt dem Kochsalz gegenüber stets Wasser in Anspruch, und zwar nicht immer eine gleiche Menge, sondern verhältnissmässig desto mehr, je mehr vorhanden ist. Es mussten deshalb mehrere Versuche gemacht werden, um die hier Statt findende Gesetzmässigkeit auszumitteln und eine Tabelle herzustellen, aus welcher man den Alkoholgehalt des, der Kochsalzauflösung sich gegenüberstellenden Weingeists sogleich ersehen kann:

Zum Zweck dieser Untersuchung musste auch die Auflöslichkeit des Kochsalzes, worauf Alles beruhet, so genau als möglich bestimmt werden. Nach den Resultaten der hierüber angestellten Versuche ergab sich, dass sie von 0° bis 30° R. der Zahl 36 (d. i. auf 100 Theile Wasser 36 Kochsalz) so nahe kommt, dass man, ohne einen bedeutenden Fehler zu begehen, diese Zahl beibehalten kann, und nicht, wie ich früher glaubte, 37 annehmen darf. Die Versuche mit dem Bier sollen bei ziemlich gleicher Temperatur gemacht werden und zwar zwischen 27° und 30° R. Das aufgelöste Salz wird nach dem unaufgelösten Antheile bestimmt, indem man nämlich etwas mehr anwendet, als man glaubt, dass sich auflösen werde. Der Rückstand kann aber nicht gewogen, sondern muss gemessen werden; wozu ich mich einer kleinen graduirten Glasröhre bediene. Das Nähere über den ganzen Gang dieser Untersuchung und die dabei zu beobachtenden Cantelen gedenke ich in der Folge bekannt zu machen.

Von diesem Verfahren wird man ohne Zweifel auch bei der Untersuchung des Weines Gebrauch machen können, so wie auch zur Bestimmung des Wassergehalts verschiedener Flüssigkeiten und Auflösungen, besonders der Infuse, Decocte und



ausgepressten Pflanzensäfte. Nach einigen vorläufigen Versuchen zu urtheilen, dient es sogar, das Wasser zu bestimmen, was gewisse Körper im festen Zustande binden; so z. B. giebt in der Luft getrocknetes arabisches Gummi, wenn es in Wasser aufgelöst und Kochsalz zugesetzt wird, an dieses 10 Procent Wasser ab. — Der Zucker und einige vegetabilische Säuren scheinen in ihren Auflösungen dem Kochsalze gegenüber bloß ihr Krystallisationswasser in Anspruch zu nehmen, und einige sogar von diesem einen Theil an das Kochsalz abzutreten.

### b) Zinnesquioxid und Goldpurpur.

Von der Erfahrung ausgehend, dass nur diejenigen Metalloxyde, welche mehr als ein Mischungsgewicht Sauerstoff enthalten, durch den kohlensauren Kalk leicht präcipitirt werden \*), versuchte ich das Zinnesquioxid auf folgende Weise darzustellen: Aufgelöstes Zinnsalz (salzsaures Zinnoxidul) wurde mit einer Auflösung von salzsaurem Eisenoxyd gemischt, bis letzteres seine Farbe verloren und einen schwachen Stich ins grünliche bekommen hatte; zu diesem Gemische, was aus salzsaurem Zinnesquioxid und salzsaurem Eisenoxydul bestand, wurde kohlensaurer Kalk gebracht, wodurch bei gelinder Erwärmung, wie ich es erwartet hatte, sehr bald jenes Oxyd gefällt wurde. Auf diese Weise kann man sich also das Zinnesquioxid sehr leicht verschaffen, und wenn man einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk vermeidet, so erhält man es ganz rein. Es war dabei hauptsächlich meine Absicht, dieses Oxyd zur Darstellung des Goldpurpurs leichter zu bereiten, als ich es früher bereiten lehrte; allein zu diesem Zweck ist es nicht einmal nothwendig; dasselbe zuerst zu präcipitiren und dann in Salzsäure wieder aufzulösen, indem dazu ohne weiteres das obige Gewicht von Zinn- und Eisenauflösung angewendet werden kann. Setzt man nämlich dasselbe, nachdem es mit Wasser etwas verdünnt worden, zur gehörig verdünnten Gold-

\*) Vergl. des Herrn Verf. verdienstvolle Abhandlung über diesen Gegenstand in dem *N. Jahrb. d. Chemie u. Phys.* 1831. Bd. II. S. 184 — 194, worin S. 190 — 192 die S. 33. des 9ten Heftes von 1835. vorliegenden *Journ. d. pract. Chemie* mitgetheilten Methoden Zeller's zur Darstellung eisenfreier Mangansalze zum Theil schon angegeben sind.

aullösung, so entstehet sogleich der schönste Pürpur, indem das Eisenoxydul, was in der Auflösung zurückbleibt, keinen nachtheiligen Einfluss darauf ausübt. Da sich dieses Gemisch in verschlossenen Gefässen Jahre lang unverändert aufbewahren lässt, so kann man es sich in grösserer Menge vorräthig bereiten, um es, wenn man Goldpurpur darstellen will, sogleich bei der Hand zu haben. Selbst in offenen Gefässen scheint es sich in langer Zeit nicht merklich zu verändern. Somit ist die Darstellung des Goldpurpurs, die ehemals mit manchen Schwierigkeiten verbunden war, so einfach und leicht, dass in diesem Betreff kaum mehr etwas zu wünschen sein möchte. Die chemische Constitution desselben ist aber noch immer problematisch. Wäre das Gold metallisch darin enthalten, so müsste es ihm, sollte man glauben, im frisch präcipitirten Zustande das Quecksilber leicht entziehen können, aber dieses geschieht weder in der Wärme noch im Sonnenlicht. Da er ein ausgezeichnet amorpher Körper ist, so liesse sich diese Anomalie vielleicht durch den Amorphismus erklären?

### 3) *Triphylin.*

Dieses Mineral, dessen Fundort ich früher nicht genau wusste, kommt bei *Rabenstein* am bairischen Walde in dem nämlichen Quarzbruche vor, in welchem sich der rosenrothe Quarz, Beryll, Tantalit u. s. w. findet, und seine Begleiter sind Feldspath, Glimmer und Quarz, mit welchen es verwachsen und bisweilen innig gemengt ist. Der vermeintliche Triplit, welcher sich dort findet, ist, wie ich nun vollkommen überzeugt bin, nichts Anderes als verwitterter Triphylin; denn ich habe mehrere Stücke gesehen, an welchen sich ein deutlicher Uebergang beider in einander zeigte.

Der verwitterte Triphylin enthält keine Spur mehr von Lithion, und das Eisen befindet sich darin auf dem Maximum der Oxydation. Die Analyse gab von 100 Theilen

Phosphorsäure . . .	35,70
Eisenoxyd . . .	48,17
Manganoxyd . . .	8,94
Kieselerde . . .	1,40
Wasser . . .	5,30
	<hr/>
	99,51.

Die *Scheidung des Lithions* aus dem frischen Triphylin

kann sehr leicht auf folgende Weise geschehen: Nachdem er in Salzsäure aufgelöst worden, wird mittelst Salpetersäure das Eisen auf das Maximum der Oxydation gebracht und dann durch Ammoniak präcipitirt, womit zugleich alle Phosphorsäure niederfällt, so dass in der Auflösung nichts zurückbleibt als das Lithion nebst etwas Manganoxydul. Letzteres kann durch hydrothionsaures Ammoniak abgeschieden werden. Durch Abdampfen der Flüssigkeit, gelindes Glühen des Rückstandes und Wiederauflösen desselben erhält man reines salzsaures Lithion.

Will man schwefelsaures Lithion darstellen, so behandle man zuerst den Triphylin mit soviel Salpetersäure, als nöthig ist, das Eisen auf das Maximum zu oxydiren, setze dann auf 7 Theile 1 Theil concentrirte Schwefelsäure, die vorher mit Wasser gehörig verdünnt worden, hinzu, dampfe ab, trockne die Masse sehr scharf aus, zerreibe sie und behandle sie mit Wasser. In der hierbei erhaltenen Auflösung hat man, wenn gehörig verfahren worden, nichts als schwefelsaures Lithion, nebst etwas schwefelsaurem Manganoxydul. Die weitere Behandlung ist wie die vorhergehende bei dem salzsauren Lithion.

#### 4) Gewinnung des Lithions aus dem Lepidolith.

a) Mittelst Kalk. 1 Theil Lepidolith wird mit  $1\frac{1}{2}$  — 2 Theilen gelöschtem Kalk gut gemengt und  $1\frac{1}{2}$  — 2 Stunden in mässigem Feuer geglüht und hierauf wie die Proben von hydraulischem Kalk der nassen Cementation unterworfen. Nach 2 — 3 Monaten (wenn die Masse in einem warmen Orte stehet in weit kürzerer Zeit) findet sich fast alles Lithion nebst dem Kali dieses Minerals ausgeschieden, und ist theils in Wasser aufgelöst, theils in die steinharte Masse eingeschlossen. Diese wird pulverisirt und mit Wasser ausgekocht. Durch die vereinigten Flüssigkeiten lässt man eine Zeit lang einen Strom von Kohlensäuregas gehen, um die Alkalien, die schon während der Operation viel Kohlensäure aufgenommen haben, völlig zu kohlensauren Salzen zu machen. Durch Abdampfen der Flüssigkeit zu Trockniss, Behandeln des Salzgemenges mit Wasser und etwas Weingeist, wodurch das kohlensaure Kali aufgelöst wird, bekommt man das kohlensaure Lithion im Rückstande. Hat man Grund zu vermuthen, dass noch ein bedeutendes Quantum von Lithion im Lepidolith zurück sei, so kann man es

durch nochmaliges Glühen der ausgelaugten Masse und Cementiren desselben gewinnen, wobei man keinen Kalk mehr zusetzen braucht, oder nur wenig.

b) *Mittelst Eisenvitriol.* 7 Theile Lepidolith werden mit 2 Theilen calcinirtem Eisenvitriol gemengt, in einen Tiegel stark eingedrückt und eine Zeit lang gelinde geglühet, so dass die Masse, welche sehr leicht schmelzbar ist, nicht in Fluss kommt, sondern nur etwas zusammensintert. Wird diese Masse, nachdem sie zerrieben worden, mit Wasser ausgekocht, so erhält man in der Auflösung schwefelsaures Lithion und Kali — gewöhnlich verunreinigt mit etwas schwefelsaurem Mangan- und Eisenoxydul und Thonerde, welche durch hydrothionsaures Ammoniak oder etwas kohlsaures Kali weggeschafft werden können. Hierauf wird die Flüssigkeit abgedampft, die Salzmasse gelinde geglühet, dann zerrieben und endlich daraus das schwefelsaure Lithion mit einer mässigen Quantität Wasser, dem etwas Weingeist zuzusetzen ist, ausgezogen. Befindet sich dabei noch schwefelsaures Kali, so kann es durch Krystallisation abgetrennt werden. Ob es zum Zweck der Scheidung dieser beiden Salze besser sei, wenn man mittelst kohlsauren Kalis das schwefelsaure Lithion in kohlsaures verwandelt und aus der zur Trockne abgedampften Salzmasse das Duplicatsalz nebst dem überschüssig zugesetzten kohlsauren Kali durch Wasser auszieht, muss ich erst noch untersuchen. Jedenfalls kann man sich auf diese Art, wenn auch mit einigem Verlust, kohlsaures Lithion verschaffen, womit sich andere Lithionsalze leicht darstellen lassen.

Die hier angegebenen Verfahrensarten machen nicht auf analytische Genauigkeit Anspruch, sondern sollen nur dazu dienen, sich Lithionsalze auf eine leichte Weise in grösserer Menge zu verschaffen.

##### 5) *Mutterlauge der Saline bei Kissingen.*

Ich weiss nicht, ob schon bekannt ist, dass diese Salzlauge Lithion und Brom enthält, welche Bestandtheile ich unlängst darin gefunden habe. Jedenfalls will ich Ihnen die Resultate der Analyse derselben mittheilen, welche ein überaus hoffnungsvoller junger Chemiker — Friedrich Fikentscher — Sohn des rühmlichst bekannten und verdienstvollen praktischen Che-

mikers in Redwitz — unter meiner Leitung gemacht hat. 1000 Theile derselben gaben:

Wasser . . . .	637,18
Chlormagnesium . .	250,64
Chlornatrium . . .	54,69
Chlorkalium . . . .	19,52
Chlorlithium . . . .	4,53
Brommagnesium . .	1,34
Bittersalz . . . .	32,10
	<hr/>
	1000,00.

6) *Analyse der schwarzen Kreide (Zeichenschiefer) von Ludwigsstadt im Bayreuthischen.*

Dieses Mineral verlor in einem verschlossnen Tiegel ausgeglüht 6,3 Procent Wasser. 100 Theile des wasserfreien Minerals unter der Muffel so lange geglüht, bis die schwarze Farbe ganz verschwunden war, verloren 18,7 Theile, welche als Kohle oder Graphit zu betrachten waren. 100 Theile des hierbei erhaltenen Rückstandes gaben:

Kieselerde . . . .	75,60
Thonerde . . . . .	16,96
Kali (natronhaltig) . .	5,15
Bittererde . . . . .	0,75
Eisenoxyd . . . . .	1,14
	<hr/>
	99,60.

In 100 Theilen des ganzen Minerals sind demnach enthalten:

Kieselerde . . . . .	57,59
Thonerde . . . . .	12,92
Kali (natronhaltig) . .	4,02
Bittererde . . . . .	0,57
Eisenoxyd . . . . .	0,87
Kohle . . . . .	17,52
Wasser . . . . .	6,90
	<hr/>
	99,79.

Auffallend war mir das Verhalten der Thonerde dieses Minerals zur Schwefelsäure; als sie nämlich damit übergossen wurde, um sie aufzulösen, bekam sie sogleich eine schöne gelbe Farbe, und die Auflösung mit Weinsäure versetzt wurde bläulich. Ich möchte daraus auf die Gegenwart von etwas Vanadium schliessen.

Das Eisenoxyd zeigte vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz deutlich die Reaction von Titan; ich glaube jedoch nicht, dass

dieses Metalloxyd vorhanden war, sondern schreibe diese Reaction dem Chlorsilber zu, welches sich oft in kleiner Menge bildet, wenn Thonerde und Eisenoxyd aus der salzsauren Auflösung mit Ammoniak präcipitirt und mit Kali im Silbertiegel behandelt werden, wobei es mit dem Eisenoxyd gemengt zurückbleibt. Das Verhalten des Chlorsilbers vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz ist auch ohne die Gegenwart eines andern Körpers dem des Titanoxyds sehr ähnlich, und ich vermüthe daher, dass man, dadurch irre geführt, in manchen Körpern Titan gefunden zu haben glaubte, welche wahrscheinlich nichts davon enthalten.

Das Vorkommen des Kali in diesem Thon — denn die schwarze Kreide ist nichts Anderes als ein mit Kohle gemengter und etwas verhärteter Thon — überraschte mich nicht, da ich dieses Alkali schon früher bei Gelegenheit meiner Versuche über den hydraulischen Kalk fast in allen Thonsorten, insbesondere im Thon des Mergels gefunden hatte. Dass diese Entdeckung von Andern bestätigt wird, oder nachentdeckt wurde, frenet mich, aber schön finde ich es nicht, dass man mir hinsichtlich der Priorität, so zu sagen, den Weg ablaufen will.

### 7) Graphit.

Es scheint mir noch nicht erwiesen zu sein, dass der Graphit ein krystallinisch gebildeter Körper sei, sondern es ist mir sehr wahrscheinlich, dass er zu den amorphen Körpern gehöre, und dem Amorphismus die Eigenschaften verdanke, welche ihn vom Demant unterscheiden. Dieses glaube ich vorzüglich darum, weil er die grösste Aehnlichkeit mit der vegetabilischen Kohle hat, die gewiss amorph ist, und weil die reinsten Varietäten desselben, wie die von Wunsiedel, welche ich jüngst genau untersuchte, keine Spur von Krystallisation wahrnehmen lassen.

Von hieraus mache ich einen Sprung zu den sogenannten Metalloiden: Kalium, Natrium u. s. w. und wage die Vermüthung auszusprechen, dass sie, wie der Graphit, amorphe Körper seien und das metallische Ansehen und geringe specifische Gewicht u. s. w. ebenfalls dem Amorphismus zu verdanken haben. Im krystallisirten Zustande müsstent sie folglich dieses Ansehens beraubt sein, und dieses ist mir auch nicht unwahrscheinlich, ungeachtet man beim Kalium schon öfters krystallinisches Gefüge,

und Fleischl sogar deutliche Würfel mit metallischem Ansehen, beobachtet hat. Dieses Ansehen konnte aber von beigemengter amorpher Masse herrühren, was um so wahrscheinlicher ist, da die Metalloide überhaupt zum Krystallisiren wenig geneigt zu sein scheinen. Diese Ansicht habe ich weiter entwickelt in einem Aufsätze, der nächstens in den hiesigen gelehrten Anzeigen erscheinen wird.

## 2) Ueber eine aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehende Säure.

(Institut 8ème année No. 115. S. 235.)

In einer der letzten Sitzungen der Akademie stattete Herr Pelouze einen Bericht ab über einige Verbindungen einer neuen Säure, die aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff gebildet wird. Das Folgende ist ein kurzer Auszug aus diesem Berichte.

Wenn man Stickstoffoxyd in einer Eprouvette einige Minuten lang einer Temperatur von  $-15^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$  aussetzt, und darauf eine wässrige Auflösung von schwefligsaurem Ammoniak hinzutreten lässt, die auch bis zu dem Punkte abgekühlt ist, wo sie fest zu werden anfängt, — so vermindert sich das Volumen dieses Gases allmählig, ja, das Stickstoffoxyd wird, wenn man die Eprouvette von Zeit zu Zeit von der erkältenden Mischung wegnimmt, und die gefrorene Masse in ihr so lange schüttelt, bis sie flüssig ist, bei mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens vollkommen von dem schwefligsauren Salze absorbiert, und es entsteht aus diesen beiden Körpern ein neues Salz. Bringt man das schwefligsaure Salz und das Stickstoffoxyd statt bei  $-15^{\circ}$ , bei  $0^{\circ}$  oder gewöhnlicher Temperatur zusammen, so ist das Verhalten dieser Körper ein ganz anderes. Es wird nämlich dann das Stickstoffoxyd vollkommen zersetzt, aber statt seiner bildet sich ein halb so grosses Volumen Stickstoffoxydul, und statt eines neuen Salzes erhält man neutrales schwefelsaures Ammoniak.

Ist das Stickstoffoxyd vollkommen durch das schwefligsaure Salz absorbiert worden, und man überlässt diese Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so wird das neue Salz allmählig zersetzt, Stickstoffoxydul entbindet sich, und die Flüssigkeit

sigkeit enthält nur noch das schwefelsaure Ammoniak. Fängt man dieses sich bildende Gas auf; so erhält man genau die Hälfte vom Volumen des angewandten Stickstoffoxyds.

Wenn man eine concentrirte Auflösung von caustischem Kalk in eine graduirte Röhre bringt, die eine Mischung von 2 Volumen Stickstoffoxyd und 1 Volumen schwefliger Säure enthält, so verschwindet nach einigen Stunden dieses Gasgemenge vollkommen. Wendet man mehr Stickstoffoxyd bei gleicher Menge schwefliger Säure, als in dem Verhältniss von 2:1 an, so wird dieser Ueberschuss von der Flüssigkeit nicht absorhirt, sondern bleibt frei über derselben; und wenn man andererseits wieder weniger als die angegebene Menge Salpetergas (*gaz nitreux*) anwendet, so findet man das neue Salz immer gemengt mit schwefligsaurem Kali; — mit einem Worte, es wirken nur dann die beiden Gase, das Stickstoffoxyd und schweflige Säure auf einander, wenn sie in dem Verhältniss von 2:1, dem Raume nach, zu einander gebracht werden.

Es ist leicht zu beweisen, dass hierbei das schwefligsaure Salz verschwindet, und in dem Salze, welches jenes ersetzt, eine neue Säure ist, — die Stickstoffschwefelsäure. Denn bringt man rothes, schwefelsaures Manganoxydul in die Röhre, worin der Versuch angestellt wurde, — so wird dasselbe nicht entfärbt; andererseits können es auch keine salpetersauren oder salpetrigsauren Salze sein, da eine schwefelsaure Indigoauflösung davon nicht verändert wird, und ebenso kann man sich auch überzeugen, dass dabei kein schwefelsaures Salz gebildet worden ist; denn wenn man ein Barytsalz zu der Flüssigkeit bringt, den gebildeten Niederschlag sammelt, ihn mehrere Male mit kalihaltigem Wasser anwäscht, und darauf mit Salpetersäure behandelt, so löst er sich darin vollkommen auf; die chemische Formel dieser neuen Säure ist:  $(Az_2 SO_4)$ .

In Folgendem findet man eine kurze Zusammenstellung der Eigenschaften dreier neuen Salze, welche man erhält, wenn man die erwähnte Säure mit Ammoniak, Kali und Natron zusammenbringt

1) *Stickstoffschwefelsaures Ammoniak*. Dieses Salz ist von weisser Farbe, einem picanten bitterlichen Geschmack, der nichts Aehnliches von dem der schwefligsauren Salze hat, und reagirt nicht auf Lackmuspapier. Es krystallisirt in schiefeu,



rhombischen Prismen mit verschiedenen Zuspitzungen. In kaltem, wie warmem Alkohol ist es unlöslich; dagegen löst es sich leicht im Wasser, zersetzt sich aber um so leichter, je höher die Temperatur desselben wird; dabei bleibt schwefelsaures Ammoniak im Wasser zurück, während sich ein Gas entbindet, das die Eigenschaften und Zusammensetzung des Stickstoffoxyduls hat. Der Alkohol schlägt es aus seiner wässrigen Auflösung nieder. Bei einer Temperatur von  $110^{\circ}$  bleibt es noch unzersetzt, wird dieselbe jedoch nur um ein Geringes noch erhöht, so zersetzt es sich mit einer Explosion, die von der schnellen Entwicklung von Stickstoffoxydul herrührt. Auf glühende Kohlen gebracht, brennt es mit Funkenprühen. Alle Säuren zersetzen es unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffoxydul, und verwandeln es in schwefelsaures Ammoniak; nur langsam geschieht diese Zersetzung durch gasförmige Kohlensäure, sehr schnell jedoch, wenn dieselbe in Wasser aufgelöst ist. Lässt man das stickstoffschwefelsaure Ammoniak an der freien Luft stehen, so zersetzt es sich allmählig, entbindet Stickstoffoxydul, verwittert, und es bleibt reines schwefelsaures Ammoniak zurück.

2) *Stickstoffschwefelsaures Kali.* Dieses Salz ist weiss, in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich, geruchlos, von bitterlichem Geschmack, und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Es krystallisirt in unregelmässigen sechseckigen Prismen, die dem Salpeter ähneln. Einer Temperatur von  $110 - 115^{\circ}$  ausgesetzt, zersetzt es sich nicht, und verliert eben so wenig etwas von seinem Gewichte. Steigt die Temperatur jedoch bis  $130^{\circ}$ , so erfolgt die Zersetzung, aber statt, wie das stickstoffschwefelsaure Ammoniak, sich dabei in schwefelsaures Salz und Stickstoffoxydul zu verwandeln, entbindet sich vielmehr Stickstoffoxyd, und es bleibt ein Rückstand, der aus schwefligsaurem Kali besteht. Auch die schwächsten Säuren entbinden daraus ein Gas, welches die Eigenschaften und Zusammensetzung des Stickstoffoxyduls hat. Platinschwamm, Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Mangan, Chlorbaryum, essigsaures Blei zersetzen es in neutrales, schwefelsaures Kali (?) und Stickstoffoxydul.

3) *Stickstoffschwefelsaures Natron.* Dieses Salz ist noch weit löslicher, als das vorhergehende und schien Herrn Pe-

Iouze in seinen vorzüglichsten Eigenschaften mit demselben übereinzustimmen; aber, weil seine Darstellung schwieriger ist, so hat er es noch keiner besondern Untersuchung unterworfen.

Diese 3 Salze bestehn aus einem Atom Basis und einem Atom Säure. Ihre hervorstechendsten Eigenschaften sind also kurz: ihre Unbeständigkeit, ihre leichte Zersetzbarkeit in Stickstoffoxydul und gewöhnliche schwefelsaure Salze, wie auch ihre Beständigkeit, die sie erlangen, wenn sie mit alkalischen Auflösungen verbunden werden. Eine Menge Körper wirken bloß mechanisch auf sie, ohne sich dabei mit ihnen zu verbinden, oder ihnen einen Bestandtheil zu entreissen, und bieten dabei dieselben Erscheinungen dar, wie man sie beim Wasserstoffsüberoxyd wieder findet. Die Alkalien verhindern diese Contactwirkungen gänzlich.

Der Entdecker schliesst seinen Bericht mit folgenden allgemeinen Betrachtungen: Bestehen diese stickstoffschwefelsauren Salze aus einer eigenthümlichen Säure, die aus 2 Atomen Stickstoff, 1 At. Schwefel und 4 At. Sauerstoff gebildet ist, oder sind sie vielleicht schwefelsaure Salze, verbunden mit Stickstoffoxydul, das eine ähnliche Rolle dabei spielt, wie das Krystallisationswasser? Die erstere Hypothese scheint mir passender zu sein, und meine Gründe dafür sind:

a. Die stickstoffschwefelsauren Salze werden nicht durch Barytwasser niedergeschlagen, und wenn das Stickstoffoxydul in diesen Salzen auf ähnliche Weise enthalten wäre, wie das Krystallisationswasser in den gewöhnlichen Salzen, so ist es nicht wahrscheinlich, dass durch die Gegenwart desselben, die schwefelsauren Salze ihre charakteristischste Eigenschaft, mit Baryt unlösliche Verbindungen zu bilden, verlieren sollten.

b. Das stickstoffschwefelsaure Kali giebt bei blosser Einwirkung der Wärme nur Stickstoffoxyd und einen Rückstand von schwefelsaurem Salze. Es ist nicht wahrscheinlich, dass das Stickstoffoxydul bei einer so wenig hohen Temperatur, wie 140°, könnte in Stickstoffoxyd verwandelt werden, zumal da hierzu Sauerstoff nöthig ist, welchen es einem so beständigen Salze wie das schwefelsaure Kali ist, entziehen müsste. Ausserdem ist durch den Versuch bewiesen, dass das Stickstoffoxydul bei dieser und auch erhöhter Temperatur keine Einwirkung auf schwefelsaures Kali äussert.

Lieber demnach sehe ich die Wirkung der Wärme als eine entmischende Kraft an, deren Wirkungen verschieden sind, je nach der Natur der Stoffe, auf welche sie einwirkt; und die vorliegende Frage scheint mir dieselbe zu sein, wie bei den salpetrigen und unterschwefligen Salzen, bei denen es auch nicht möglich gewesen ist, die unterschweflige und salpetrige Säure isolirt darzustellen. Nur enthält die Stickstoffschwefelsäure, statt, wie die beiden vorher genannten Säuren 2 Elemente, deren drei, — ein Fall, der überdiess nicht der Einzige in der Chemie ist.

Herr Pelouze suchte auch diese Säure isolirt, und direct ohne Mitwirkung von Basen darzustellen, doch glückte ihm diess nicht. Aber im Laufe seiner Untersuchungen hatte er Gelegenheit einen merkwürdigen Fall zu bemerken, der nicht in Uebereinstimmung mit der Theorie der Schwefelsäure-Bildung zu bringen ist, — dass nämlich das Stickstoffoxyd und schweflige Säure Schwefelsäure bilden können, ohne dass Luft oder Sauerstoff zugegen zu sein braucht. Der Versuch ist leicht anzustellen, und er hat ihn sehr oft wiederholt. Bringt man nämlich in eine graduirte Glasröhre, worin sich eine kleine Menge ausgekochten Wassers befindet, 200 Volumina Stickstoffoxyd und 100 Volumina schweflige Säure, und überlässt dieses Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden lang sich selbst, so verwandeln sie sich theils in reine Schwefelsäure, theils in Stickstoffoxydul, dessen Menge genau 100 Volumina entspricht. Was die Theorie dieser Thatsachen anbelangt, so finde ich mich bewogen, anzunehmen, sagt Herr Pelouze, dass sich zuerst Stickstoffschwefelsäure bildet, und diese sich darauf auf dieselbe Weise, nur mit noch fast grösserer Leichtigkeit zersetzt, als diess bei den stickstoffschwefelsauren Salzen der Fall ist. Die Theorie, oder vielmehr die Theorien der Schwefelsäure-Bildung, wie man sie jetzt aufgestellt hat, müssen also nothwendig eine bedeutende Abänderung erleiden, denn es ist nicht möglich, dass sich nicht eine gewisse Menge Stickstoffoxyd in den Bleikammern bilden sollte.

In Bezug auf vorstehende Mittheilung bemerkt Herr Longchamp in Nr. 116 des „Institut“ Folgendes:

In einer Abhandlung, die ich im Februar 1833 unter dem Titel *nouvelle doctrine chimique* erscheinen liess, betrachtete

ich die Schwefelsäure als eine Verbindung, die aus einem Atom schwefliger Säure und einem Atom Wasserstoffsperoxyd bestehe. Daher finde ich in der neuen Säure, die Herr Pelouze in der letzten Sitzung hat kennen gelehrt, eine Säure von analoger Zusammensetzung, wie diess nach meiner Theorie mit der Schwefelsäure der Fall ist. Diese Säure wird aus einem Atom schwefliger Säure, 2 Atomen Stickstoff und 2 Atomen Sauerstoff gebildet. Es ist einleuchtend, dass in dieser Verbindung das Stickstoffoxyd dieselbe Rolle spielt, wie das Wasserstoffsperoxyd in der Schwefelsäure, auch beweiset die Zersetzung dieser Salze an der Luft, und das Entbinden von Stickstoffoxyd, während der Rückstand ein reines schwefelsaures Salz ist, dass in diesen Salzen das Stickstoffoxyd eine dem Krystallisationswasser in den schwefelsauren Salzen analoge Rolle spielte. In meinem neuen System hat die Schwefelsäure den Namen *acide sulfureux hydrogénique* und in Folge dessen müsste diese neue Säure *acide sulfureux azotique* genannt werden.

### 3) *Taxidermie.*

(Institut Nr. 115. 3<sup>ème</sup> année.)

In der Sitzung vom 14. Juli 1835 stattete Herr Breschet einen Bericht über eine von Herrn Gannal vorgeschlagene Methode zur Erhaltung von Cadavern ab. Die bis jetzt nach und nach angewendeten Mittel zur Erhaltung naturgeschichtlicher (zoologischer) Gegenstände haben noch nicht die Bedingungen erfüllt, durch welche es möglich wird, davon eine bequeme und leichte Anwendung beim Studium der Anatomie machen zu können. Es ist z. B. der Weingeist vorzüglich in den Städten theuer, und nur bei kleinen Gegenständen anwendbar, sein Transport auf Reisen ist schwierig, da er, besonders in den heissen Ländern, schnell verdunstet, und auch die zum Schliessen der Gefässe nöthigen Harze auflöst; setzt man Säuren zu demselben, so werden die Knochen erweicht, die Farben der Gewebe (*tissus*) zerstört, und obendrein die Sections-Instrumente sehr schnell oxydirt. Dasselbe ist's, wenn er Arsenik-, Aetzsublimat- und mehrere andere Metallsalzauflösungen enthält. — Terpentingöl kann nur bei kleinern Gegen-

ständen angewendet werden; überdies verändert es auch mehrere Gewebe, und wird trübe und dick. — Andere Oele können nur bei gewissen Fischen Anwendung finden. — Zur Aufbewahrung des Gehirns und Rückenmarks hat man auch Syrupe vorgeschlagen, aber theils sind sie zur Anwendung im Grossen zu kostspielig, theils dringen sie nicht einmal durch die Gewebe, und lagern auf der Oberfläche eine krystallinische oder klebrige Materie ab, die die natürlichen Farben verändert; und ausserdem sind dieselben auch in allen heissen Ländern der Gährung unterworfen. — Ferner hat man das Kreosot zur Erhaltung der Nerven und des Gehirns vorgeschlagen, aber es ist zu theuer, und man hat auch noch hauptsächlich zu wenig Erfahrungen über seine Wirkungen auf die Gewebe gemacht. — Chlorkalk, Chlornatron, Chlorkali sind auch in Vorschlag gebracht worden, aber bei dicken Gegenständen nicht anwendbar, und noch weniger bei ganzen Thierkörpern. — Wein mit einer salpetersauren Quecksilberauflösung vermischt, kann auch im Grossen nicht angewendet werden. — Die Säuren greifen die Gewebe, wie die Instrumente an. — Wässrige, oder weingeistige Lösungen von Quecksilber oder Arseniksalzen sind wegen ihrer Verdunstung, und des beständigen Umganges damit gefährlich, ziehen die Gewebe zusammen, machen sie hart, verändern ihre Farbe, und verderben die Sectionsinstrumente — Holzessig, Essigsäure und Weinessig greifen auch die organischen Gewebe an, zerfressen sie, und ziehen die erdigen Bestandtheile der Knochen aus, wobei sie dieselben biegsam und durchscheinend machen, und die weichen Theile mit einer klebrigen Schicht überziehen, welche ihre Structur verdeckt u. s. w.

Die von Herrn Gannal vorgeschlagene Methode besteht ganz einfach darin, dass man drei Salze, die man früher nur isolirt in den Laboratorien zu diesem Behufe angewendet hatte, in Wasser auflöst, nämlich Salpeter, Kochsalz, Alaun, und zwar in bestimmten Verhältnissen.

Es folgen hier einige Details der Versuche, die man zur Prüfung dieser Methode anstellte. Im März wurden zu diesem Behufe zwei Cadaver in einen Bottich gelegt, der mit einer Flüssigkeit, deren Bestandtheile folgende waren:

- 2 Theile Alaun
- 2 — Kochsalz
- 1 — Salpeter, angefüllt war.

Das Aräometer stand in dieser Flüssigkeit auf 150. Nach zwei Monaten hatten die Leichname sich in ihrem äussern Ansehen nicht verändert, ebenso waren auch die Gewebe und Eingeweide gut erhalten, und konnten noch zu anatomischen Vorlesungen benutzt werden. Man machte auch andere Versuche noch; — injicirte nämlich Arterien mit dieser Flüssigkeit, und darauf vergleichungsweise andere gleiche Arterien mit der gewöhnlichen Injectionsmasse, und nach zwei Monaten war jenes Stück vollkommen gut erhalten, hatte durchaus keinen übeln Geruch, und konnte noch zu Sectionen angewendet werden. Einen jener Leichname nahm man aus dieser Flüssigkeit, und setzte ihn 14 Tage lang der Luft, wie den fauligen Ausdünstungen des Amphitheaters aus, ohne dass er merklich in Fäulniss übergegangen wäre, und zwar geschah diess in einer Jahreszeit, wo selbst frische Cadaver während eines ähnlichen Zeitraums unfehlbar in Fäulniss übergegangen sein würden. Die Muskeln waren dabei eingetrocknet, die Gewebe, welche von der Flüssigkeit nicht berührt worden waren, oder welche man nicht davon hatte bedecken lassen, waren in einem solchen Zustande, dass man noch die Organisation der einzelnen Theile genau wahrnehmen konnte. Sind die Gewebe unmittelbar mit dieser Flüssigkeit in Berührung, so verlieren sie ihre natürliche Farbe, die tiefer liegenden Organe bleiben aber völlig unverändert. In dem Zellgewebe der zur Probe angewendeten Stücke war durchaus keine Luftansammlung und nichts desto weniger der Widerstand geringer, als selbst bei einem nur erst 24 — 48 Stunden Todten; gleichwohl waren keine Einschnitte gemacht worden, damit die Flüssigkeit in die Organe eindrange; und so war z. B. das Gehirn nach zwei Monaten noch zu anatomischen Vorlesungen brauchbar.

Aber nun werfen sich die Fragen auf: — Wie lange schützt jenes Mittel? und bei welcher Temperatur ist diess der Fall? Diess sind Fragen, die spätere Erfahrungen nothwendig entscheiden müssen.

Auch die Commission ist der Meinung, dass diese Versuche noch in grösserer Zahl angestellt, und auf einen längern Zeitraum, und eine grössere Anzahl Thierkörper ausgedehnt werden müssen. In Folge dessen schlägt sie der Akademie vor, ein Capital auszusetzen, um Herrn Gannal für seine ge-

haben Kosten zu entschädigen, wie auch, ihn zu veranlassen, in seinen Forschungen fortzufahren u. s. w.

#### 4) Ueber das Opium.

(Institut Nr. 117. 3ème année.)

Folgendes ist der Inhalt eines Berichtes der Herren Thé-  
nard, Dumas und Robiquet, abgestattet am 3. Aug. 1835  
über eine diesen Gegenstand betreffende Abhandlung von  
Pelletier.

Der Hauptinhalt dieser Abhandlung ist die Geschichte  
zweier neuen Substanzen, die Herr Pelletier bei Behandlung  
des Opiums mit Kalk und Ammoniak entdeckt zu haben an-  
kündigt, und die er Paramorphin und Pseudomorphin nennt. In  
Folgendem findet man die Eigenschaften dieser beiden Körper.

**Das Paramorphin.** Es ist weiss, kaum in Wasser, dage-  
gen selbst in der Kälte sehr leicht in Alkohol und Aether löslich,  
und von bitterem zusammenziehendem Geschmaeke. Lässt man  
es freiwillig verdunsten, so krystallisirt es in Nadeln, die sich  
wie eine Art Efflorescenz an den Wänden des Gefässes in die  
Höhe ziehen. Schwache Säuren lösen es auf, dagegen schla-  
gen es die Alkalien aus seinen Auflösungen nieder; ein Ueber-  
schuss des Alkalis löst es nicht wieder auf, wenigstens darf  
dann die alkalische Auflösung nicht sehr concentrirt sein. Aus  
sauren Auflösungen krystallisirt das Paramorphin nie, und giebt  
beim Abdampfen nur eine gelbliche Lage. Es schmilzt bei  
150°, und verflüchtigt sich nicht bei einer noch höheren Tem-  
peratur, sondern zersetzt sich ganz, wie die Pflanzenalkaloide,  
indem es stickstoffhaltige Producte dabei liefert. Vom Morphin  
unterscheidet es sich dadurch, dass es nicht von concentrirter  
Salpetersäure rothgefärbt wird, mit den Säuren keine krystalli-  
sirbaren Salze bildet, und die Eisensalze nicht bläut. Es näh-  
ert sich dem Codein durch seine Löslichkeit in Alkohol und  
Aether, wie durch seine alkalischen Eigenschaften; aber es un-  
terscheidet sich von demselben dadurch, dass es niemals in gros-  
sen Krystallen anschiesst, keine krystallisirbaren Salze bildet  
und immer aus seinen sauren Auflösungen durch Ammoniak  
niedergeschlagen wird; es hat ferner keine Aehnlichkeit mit

dem Mekonin und Narcein; und die einzige Substanz, mit der das Paramorphin einige Analogie zeigt, ist das Narcotin. Es ist jedoch allemal leicht davon zu unterscheiden durch den Geschmack, die Schmelzbarkeit und Löslichkeit in Alkohol.

**Pseudomorphin.** Es ist beinahe unlöslich in Wasser, noch weniger löst es sich in absolutem Alkohol und Aether. Alkohol von 36° B. löst etwas mehr auf, und ammoniakhaltiges Wasser nur eine unbedeutende Menge. Kali- und Natronauflösungen lösen es dagegen in grosser Menge auf, und sättigt man diese Alkalien mit einer Säure, so schlägt sich das Pseudomorphin nieder; verdünnte Säuren begünstigen die Auflösung ein wenig. Concentrirte Schwefelsäure bräunt es stark, und zersetzt es; concentrirte Salpetersäure wirkt auf dasselbe wie auf das Morphin; färbt es nämlich intensiv roth, und verwandelt es endlich in Oxalsäure. Die hervorstechendste Eigenschaft dieser Substanz ist, dass sie sich, mit Eisenoxydsalzen in Berührung gebracht, intensiv blau färbt, und vorzüglich ist dies der Fall beim Eisenchlorid. Diese Färbung verschwindet, wenn überschüssige Säure hinzu kommt, ganz, wie es beim Morphin der Fall ist. Die Verwandtschaft dieser Substanz zum Eisenoxyd ist so gross, dass, während sie der lösenden Kraft der Schwefelsäure widersteht, und sich nur in sehr geringer Menge in Chlorwasserstoffsäure auflöst, das Eisenchlorid es in beträchtlicher Menge auflöst und zwar mit schön blauer Farbe. Erhitzt wird diese Auflösung schmutzig grün, und wenn man Ammoniak hinzu thut, entsteht nur ein unbedeutender Niederschlag, während die Flüssigkeit eine Farbe, wie der Wein von Alicante annimmt; und man kann dann die organische Materie nur in einem Zustande vollkommener Entmischung erhalten. Diese Erscheinungen sind fast dieselben, wie sie sich beim Morphin darbieten, wenn dasselbe einer gleichen Behandlung unterworfen wird.

Wird das Pseudomorphin erhitzt, so verflüchtigt es sich nicht, und schmilzt nicht einmal vollständig, zersetzt sich aber im Augenblicke, wo es weich zu werden scheint. In einer Glasretorte destillirt, giebt es ein wenig Oel und Wasser, letzteres etwas säuerlich; hieraus entbindet Kali Ammoniak, und lässt eine voluminöse Kohle zurück, die an der Luft erhitzt, ohne Rückstand zu lassen verschwindet.



Es folgen hierbei die Analysen der Substanzen, und vergleichungsweise auch die Analyse des Morphins von Herrn Liebig:

Paramorphin,	Pseudomorphin,	Morphin.
Kohlenstoff . 71,810	. . . . . 52,74	. . . . . 72,20
Wasserstoff . 6,290	. . . . . 5,81	. . . . . 6,24
Stickstoff . . 4,408	. . . . . 4,08	. . . . . 4,92
Sauerstoff . . 17,992	. . . . . 37,37	. . . . . 16,66.

### 5) Ueber Ersparung von Indigo beim Färben.

Die zweite Lieferung des laufenden Jahrganges der Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen enthält hierüber eine beachtungswerthe Mittheilung vom Schönfärber Herrn Karkutsch in Cöslin.

„Zur Zeit der Continentsperre,“ bemerkt Herr Karkutsch, „im Jahre 1807 theilte ich dem verstorbenen Geheimen Medicinalrathe Hermbstädt die Benutzung des Blauwassers aus der kalten Kùpe mit und wurde dieser Vortheil von vielen Färbern wahrgenommen. Später bei niedrigen Preisen des Indigos fanden viele es nicht für nöthig, das Blauwasser zu nützen, es wurde vielmehr fortgegossen. Hierzu fand man sich auch hauptsächlich aus dem Grunde veranlasst, weil eine Menge Schwefelsäure, mit dem Blauwasser vermischt, in die Kùpe kommt und nachtheilig wirkt. Es ist mir gelungen, durch eine Maschine zu bewirken, dass der Indigo von Säure rein erhalten und ohne den geringsten Nachtheil verbraucht werden kann.

Die Maschine selbst ist ein Fass aus Kiehnholz von  $5\frac{1}{2}$  Fuss Tiefe, oben 3 Fuss 6 Zoll weit, unten spitz zulaufend. Auf diesem Fass ist ein kleines Gerüst angebracht, auf welchem das Waschrad ruht, welches aus drei Abtheilungen besteht. Jede dieser Abtheilungen ist ein in sich geschlossenes Ganze, die Stäbe 1 Zoll von einander entfernt und dreikantig. Eine eiserne Welle geht durch das ganze Rad und ruht an beiden Enden in eisernen Pfannen. Das Rad wird mittelst einer an der einen Seite der Welle angebrachten  $1\frac{1}{2}$  Fuss hohen gebogenen Kurbel gedreht. Die gefärbte Waare wird in jeder der drei Abtheilungen gleichmässig vertheilt, in jede Abtheilung ungefähr 30 — 35 Ellen, sodann das Rad, welches, um die Farbe

nicht anzugreifen, so tief als möglich im Wasser liegen muss, 25 Mal links und eben so oft rechts gedreht und diess Drehen bis zu 100 Mal wiederholt. Hierauf wird die Waare mit den Händen gelüftet und diess Lüften bei jedem Hundert Umdrehungen wiederholt und so lange fortgeföhren, bis man 3 — 400 Mal umgedreht hat. Nach vollendetem Waschen wird die Waare herausgenommen und in einem dazu bestimmten Fasse, in welchem die gefärbten Waaren zuvor gereinigt worden, durchgespült, auf eine Docke geschlagen und des Wassers entledigt. Das Blauwasser thut man in das sogenannte Blauwasserfass und giesst in die Kufe reines Wasser, setzt halb so viel Schwefelsäure hinzu, als bei der frühern Reinigung der Waare genommen worden war, zieht die Waare um und wäscht sie nochmals durch, nimmt sie heraus und spült sie im Flusswasser aus. Hierbei habe ich die Bemerkung gemacht, dass nur ein ganz geringer Schein von Blauem sich dem Wasser mittheilt, woraus der Vortheil sogleich ersichtlich und durch den Gewinn der Säure und des Indigos der etwaige Kostenaufwand gedeckt wird. Bekanntlich setzt sich der Indigo im reinen Wasser nicht so leicht; um diess zu beschleunigen thut man ungefähr 1 — 2 Pfund gelöschten Kalk in das Fass und rührt alles gut um. Bald ist alles klar und die Wäsche kann wieder von Neuem beginnen. Der Zusatz von Kalk ist jedoch nur dann erforderlich, wenn der Indigo sich nicht setzen will. In einem solchen Wasser können 4 — 5000 Ellen gedruckte Waaren gewaschen werden. 300 Ellen dunkelblau gefärbte Leinewand liefern 1 Pfund guten Indigo, und somit dürfte der Vortheil zu überwiegend sein, als dass diese Maschine nicht Nachahmung verdiente.“ Die Einrichtung des Waschfasses ist im Originale durch Abbildungen verdeutlicht.

Die königl. preuss. technische Deputation für Gewerbe erstattete über die Vorschläge des Verf. einen nicht ungünstigen Bericht. Sie bemerkt darin:

Die Vorschläge des Karkutsch gehen dahin, die dunkelblau gefärbten oder bedruckten Leinenwaaren in einem kleinen Waschrade, welches über einem Fasse mit Wasser angebracht ist, zu waschen, wodurch man den mit dem Wasser fortgespülten, dem Gewebe mechanisch anhängenden Indigo durch Sedimentiren sammeln kann. Das von demselben construirte Wasch-

rad weicht von dem gewöhnlichen darin etwas ab, dass dasselbe abwechselnde Längespalten hat, durch welche das Wasser ein- und austreten kann.

Der Vorschlag des Einsenders ist nicht neu. Bereits seit längerer Zeit bedient man sich des sogenannten Blauwassers, in welchem mechanisch eingemengter Indigo sich befindet, vom Spülen nach dem Blaufärben herrührend, zum Ansatz neuer Küpen; man hat also den Indigo gesammelt und genutzt. Die rheinischen Färbereien und Druckereien bedienen sich unter andern eines solchen Verfahrens. Der Vorschlag, eine Waschtrommel zum Spülen der Waaren in einem Fass anzuwenden, um den Indigo zu sammeln, ist an sich auch so nahe liegend, dass hierin nichts Eigenthümliches zu suchen ist. (?)

Wir glauben aber, schliesst der Bericht, dass nach den Angaben des Einsenders einige Ersparnisse auch in weniger grossen Färbereien und Druckereien erzielt werden können u. s. w.

---

# Organische Chemie und Physiologie.

---

## L.

### *Bemerkungen über die Ernährung und das Wachsthum der Pflanzen,*

VON

LUDWIG SCHNAUBERT.

**S**o wie in den thierischen Körpern die Nerven, giebt es wahrscheinlich auch in den vegetabilischen ähnliche Organe, welche nicht allein die verschiedenen Nahrungsstoffe in mannigfache Substanzen verändern, sondern auch unter ihnen die zur Ausbildung der Pflanzen und ihrer Theile dienlichsten auswählen können, so lange letztere in gesundem Zustande bleiben. Verändert sich derselbe aber in einen krankhaften, durch Einwirkung gewisser Mittel und Umstände, so verlieren auch jene Organe mehr oder weniger das Vermögen, die aufgenommenen Stoffe zu verändern und die zum Wachsthum der Pflanzen dienlichen auszusuchen. Ueberdiess ist die Verrichtung jener erwähnten Organe verschieden nach dem Orte, wo sie sich in den Pflanzen befinden, und hieraus ist erklärbar, wie sich aus gleichen Nahrungsstoffen die verschiedensten Theile der Pflanzen bilden können. Es ist freilich nicht zu läugnen und durch Versuche bewiesen, dass auch die Beschaffenheit des Bodens einen grossen Einfluss auf das quantitative Verhältniss der Bestandtheile in den Pflanzen habe, allein innerhalb gewisser Grenzen, über welche hinaus letzteres nicht mehr verändert wird. Dieses bringt uns auf die Vermuthung, dass, wenn man für die Theile einer gewissen Pflanzenart ein bestimmtes Verhältniss ihrer Elemente annimmt, und ihnen eines derselben im Ueberschusse zur Aufnahme zuführt, gewisse Organe der Pflanzen

Journ. f. prakt. Chemie. V. 6. u. 7.

zen dadurch fähig werden, zur Wiederherstellung des gestörten Verhältnisses eine entsprechende Menge der fehlenden Elemente sich anzueignen, durch Zersetzung der Luft, Kohlensäure, der nährenden Theile des Erdbodens und des Wassers, selbst wenn sie solches unter anderen Umständen nicht vermögen. Hieraus lässt sich nun erklären: a) Warum bei der Vegetation der Gewichtsverlust der Erde nicht im Verhältniss stehe mit der viel grösseren Gewichtsvermehrung der Pflanzen in allen ihren Theilen, wie namentlich Lampadius in neuerer Zeit und vor ihm mehrere Naturforscher erfuhren. b) Wie nach des ersteren Versuchen (s. dieses Journal B. I. S. 356.) die organischen und unorganischen Bestandtheile der Kartoffeln dieselben sein können, sie mögen in thierisch gedüngtem Boden oder in Ziegelmehl gewachsen sein. c) Dass nach des genannten Chemikers Erfahrungen (a. a. O. B. II. S. 381.) sich Pflanzen, auch ohne eigentlichen organischen Dünger, in blossen mineralischen Substanzen ziemlich vollkommen ausbilden können, indem das Pyrrhin, die Luft mit ihrer Kohlensäure und ihren Staubtheilchen, die Mittel zur Bildung der pflanzlichen Materie geben, obgleich nicht in zureichender Menge. — Der Lebensprocess der Pflanzen besteht übrigens, wie bei den Thieren, in einem beständigen Aufnehmen und Ausstossen von Nahrungsstoffen, wobei sich ein mehr oder weniger bedeutender Antheil derselben assimilirt und zum Wachsthum und zur Ernährung der Pflanzen dient.

Gasarten scheinen von aussen nicht in das Innere der Pflanzen dringen zu können, sondern nur dadurch auf solche zu wirken, dass sie mit deren Säften in Berührung kommen, welche die Poren der verschiedenen Pflanzentheile füllen. Dieses geschieht gewiss auch bei der Umwandlung des Sauerstoffgases der Luft in Kohlensäuregas, und bei der Zersetzung des letzteren in Sauerstoffgas und abgeschiedenes Carbon. Daher wurde auch wahrscheinlich in einem Versuche Saussure's, wo ein Kastanienbäumchen fortwuchs, dessen Wurzel unter einer Glasglocke mit den Spitzen Wasser berührte, sonst aber mit Luft umgeben war, während der Stamm, durch den Tubulus der Glocke gehend, in freier Luft verweilte, die eingeschlossene Luft vom Wasser aufgenommen, ehe sie das Wachsthum des Bäumchens befördern konnte. Ueberhaupt scheint es,

dass Wurzeln nur wässrige Nahrungsstoffe verschiedener Art, so auch die Kohlensäure, aufnehmen, und das Sauerstoffgas aus der Luft absorbiren, indem sie es in Kohlensäure verwandeln, die sie nachher im wässrigen Zustande einsaugen. Auch ist schon wegen des beständigen Kreislaufes des Saftes in den Pflanzen, welche von den Wurzeln durch die inneren Gefässe derselben nach den Blättern, und aus solchen durch die äusseren Theile, vorzüglich den Splint, nach den Wurzeln zurückgeht, um wieder denselben Weg zu machen, und wegen der Umgebung der Wurzeln mit Erdreich, zu vermuthen, dass letztere nicht geschickt sind, Gasarten zu absorbiren.

Die Luft ist zum Wachsthum der Pflanzen ein nothwendiges Mittel aus dem Grunde: 1) Dass die grünen Theile der Pflanzen am Tage aus ihr Kohlensäuregas verschlucken, und den grössten Theil des Sauerstoffs desselben als Gas aushauchen, in der Nacht aber Sauerstoffgas absorbiren, so wie die übrigen Theile der Pflanzen dieses zu jeder Zeit thun, um den grössten Theil desselben in Kohlensäure verändert wieder von sich zu geben; wonach also nicht allein von den Pflanzen Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wird, der in ihre Bestandtheile eingeht, sondern durch ihn auch das überschüssige Carbon, in Kohlensäure verwandelt, entfernt wird. 2) Wegen ihres Wassergehaltes, den nach Umständen alle Theile der Pflanzen als Dunst einsaugen. 3) Weil die Dammerde aus ihr Sauerstoffgas absorbirt, um Kohlensäure zu bilden, die, mit wässriger Feuchtigkeit verbunden, von den Wurzeln aufgenommen wird. 4) Dass der Dünger und daher wohl auch die Dammerde aus der Luft Stickstoffgas absorbiren, wodurch der Stickstoffgehalt verschiedener Pflanzentheile zu erklären ist. — Wenn Pflanzen unter Wasser wachsen, wo sie durch das Tageslicht ebenfalls grün werden, so geschieht solches nur, wenn ersteres Luft und vermuthlich auch Kohlensäure enthält, auf dieselbe Weise als wenn sie mit Luft umgeben sind; die Kohlensäure mag nun dabei vorher in Wasser gegenwärtig gewesen, oder erst aus dem Sauerstoffe der Luft gebildet worden sein. — Dass aber die Luft den Wurzeln der Pflanzen nicht dadurch Nahrungsstoff zuführe, dass ihr Sauerstoffgas von ihnen, wie etwa von den Blättern zur Nachtzeit absorbirt, und grösstentheils als Kohlensäuregas wieder ausgehaucht werde, sondern vielmehr dadurch;

dass das Sauerstoffgas der Luft von der Dammerde in Kohlensäure verändert und diese von der wässrigen Feuchtigkeit aufgenommen werde, ist mir aus dem Grunde wahrscheinlich, dass die Samen nur dann in dem Erdboden keimen, wenn sie nicht tief darin liegen, weil sie die unmittelbare Berührung mit dem Sauerstoffgase zur Bildung von entweichendem Kohlensäuregase verlangen, dass aber später, wann sie zur Pflanze herangewachsen und also mehr Nahrung bedürfen, die Wurzel gerade tiefer in die Erde dringt, wo die Luft entweder abgehalten, oder wenigstens ihr Sauerstoffgehalt durch den Humus bald in Kohlensäure verwandelt wird.

Die Annahme, dass die Kohlensäure ein wichtiges Nahrungsmittel für die Pflanzen sei, wird dadurch bewiesen, dass solche in kohlensaurem Wasser besser gedeihen als in reinem, und im Frühjahr, ehe die grünen Theile der Pflanzen hervorkommen, Kohlensäure, in wässrigem Zustande von den Wurzeln aufgesogen, wesentlich zum Wachstume der Pflanzen beiträgt. Dagegen scheint ein Versuch Saussure's zu sprechen, in welchem, wie oben erwähnt worden, ein Kastanienbäumchen, dessen Wurzel mit den Spitzen in Wasser tauchte, sonst aber von Kohlensäuregas umgeben war, bald, und noch eher als in Wasserstoffgas und Stickstoffgas, abstarb, während es in der Luft fortwuchs. Allein im ersten Falle lässt sich der Erfolg dadurch erklären, dass die Wurzel wässrige Kohlensäure einsaugte, diese mit dem Saft in die Blätter ging, grösstentheils als Gas von ihnen ausgehaucht wurde, indem ein Theil derselben zersetzt in die Mischung der näheren Bestandtheile des Saftes überging, dieser in die Wurzel zurückkehrte und derselbe Erfolg immer von Neuem eintrat. Hierdurch häufte sich in dem Bäumchen, bei fehlendem Wasserstoffe, Carbon und mehr oder weniger Sauerstoff an, es erkrankte und der Lebensprocess musste endigen. — War dagegen die Glocke mit Wasserstoff- oder Stickstoffgas gefüllt, so wurde die Absorption des Kohlensäuregases aus der freien Luft, durch dessen Zersetzung am Tage die Entwicklung von Sauerstoffgas, bei Nacht aber die Verschluckung des Sauerstoffgases und Umwandlung in Kohlensäuregas mittelst der Blätter, nicht verhindert, das Bäumchen entbehrte nur die Nahrung durch die Wurzel, und die Vegetation dauerte länger als im Kohlensäuregase. — In dem

Falle endlich, wo die Wurzel von eingeschlossener Luft umgeben war, verwandelte sie den Sauerstoff derselben in Kohlensäure, welche, vom Wasser und dann von der Wurzel aufgenommen, vielleicht mit der aus der freien Luft von den Blättern am Tage zersetzt wurde; der zum Leben der Pflanze nöthige Kreislauf und ihre Ernährung blieb ungestört, weil gewisse Organe wegen fehlenden organischen Nahrungstoffes fähig waren Wasser zu zersetzen, wodurch das Verhältniss der Bestandtheile ausgeglichen wurde. — Bei dem natürlichen Wachsen scheint übrigens die von den Wurzeln aufgenommene Kohlensäure ganz zur Ernährung der Pflanzen zu dienen, da die Blätter und grünen Theile derselben am Tage etwas mehr Kohlensäure aus der Luft absorbiren, als sie Sauerstoffgas aushauchen, und in der Nacht etwas mehr Sauerstoffgas verschlucken, als sie Kohlensäuregas von sich gehen.

Dass die Pflanzen beim Wachsen in der freien Natur ihren Gehalt an Wasserstoff unmittelbar aus dem Wasser durch dessen Zersetzung erhalten sollen, ist nach Berzelius nicht wahrscheinlich, da sie nicht im Stande sind, den wässrigen Dunst zu zerlegen, sondern das Wasser ist gewöhnlich nur als aufweichendes Mittel der vegetabilischen Organe, und als Lösungsmittel für die nährenden Theile der Pflanzen zu betrachten. Der Fall ändert sich aber, wenn Pflanzen unter erkünstelten Umständen wachsen, wo man ihnen eines der ihnen nöthigen Elemente im Ueberflusse darbietet, andere aber mehr oder weniger fehlen lässt. Je grösser der Mangel letzterer ist, desto mehr steigt nach dem Vorausgeschickten die Kraft der die Stelle von Nerven vertretenden Organe, solche sich zu verschaffen, und dadurch kann es geschehen, dass sie, besonders bei reichlicher Gegenwart von Carbon, Wasser zerlegen, um dessen Wasserstoff und Sauerstoff getrennt als fehlende Nahrungsstoffe oder Mittel zur Verminderung des überschüssigen, aufzunehmen. — Ausserdem können aber auch Pflanzen veranlasst werden, Wasser zu zersetzen und dessen Bestandtheile sich anzueignen, wenn ihnen unter sonst günstigen Umständen der natürliche Weg der Ernährung durch die Wurzeln entzogen wird. Hieraus lassen sich Saussure's Erfahrungen erklären, dass nämlich Pflanzen, die in kohlenstofffreier Luft mittelst reinen Wassers wachsen, an festem Stoffe zunehmen, ohne dass sich



die Reinheit und das Volum der Luft ändert; ferner, dass, wenn Pflanzen ein gewisses Maass Kohlensäuregas zersetzen, die Gewichtszunahme derselben an trockner Substanz doch viel mehr betrage, als das Carbon der Säure, und nur den Bestandtheilen des zerlegten Wassers zuzuschreiben sei.

Die Dammerde oder schwarze Gartenerde ist ein Gemenge von verschiedenem unorganischem Erdpulver, mit wenig veränderten abgestorbenen Pflanzentheilen und solchen, die schon in Humus verwandelt worden. Der Humus besteht nach Berzelius aus: a) in Wasser löslichem Humusextracte; b) Humusabsatz oder Moder, welcher auch aus dem Extracte durch Einwirkung der Luft entsteht, sich wenig in Wasser löst, mehr vielleicht bei Gegenwart von Extract, sich leicht mit Erden, Alkalien und Säuren verbindet, namentlich aber mit Alaunerde und Kalk schwerlösliche Zusammensetzungen giebt; c) Humuskohle, die in keinem Mittel löslich, unter der Erde vom Wasser verändert wird. — Der Humus bewirkt die Ernährung der Pflanzen durch seine drei Bestandtheile auf verschiedene Weise. Das Humusextract, sobald es sich erzeugt, wird, in wässriger Feuchtigkeit gelöst, von den Wurzeln der Pflanzen unmittelbar aufgenommen. Von dem Moder gilt solches in geringem Grade wegen seiner Schwerlöslichkeit, aber er verbindet sich mit verschiedenen Salzbasen, und giebt Zusammensetzungen, die, ob schon wenig in Wasser löslich, ein fortdauerndes Hülfsmittel sind, unorganische Stoffe in Pflanzen überzuführen. Nicht weniger wichtig für die Vegetation ist der Einfluss der Humuskohle, die an sich unwirksam, unter der Erde die Zerlegung von Wasser veranlasst, wodurch sich Kohlensäure erzeugt, welche in wässrigem Zustande von den Wurzeln aufgenommen, den Pflanzen zur Nahrung dient; hierdurch vermindert sich die Menge des Carbons in der Humuskohle, sie verändert sich in Moder und Humusextract, und wird auch auf solche Weise ein Mittel zur Ernährung der Vegetabilien. Dass aber das Wasser von der Humuskohle unter der Erde zerlegt werde, wird durch das Verhalten weicher Pflanzentheile unter Wasser bestätigt, wobei sie allmählig in ein kohliges Pulver zerfallen und Hydrocarbonürgas nebst Kohlensäure erzeugen, welche letztere vom Wasser aufgenommen wird. — Ganz anders ist aber das Verhalten des feuchten Humus in der Luft, aus welcher er den

Sauerstoff anzieht. Es entwickelt sich Kohlensäuregas, während das Humusextract in Moder und dieser in Humuskohle verändert wird, die zuletzt vom Sauerstoffgase der Luft verzehrt, verschwindet; da sich bei der erwähnten Zersetzung des Wassers durch Humuskohle das Umgekehrte ereignet, so ist zu vermuthen, dass sich bei der Einwirkung der Luft auf feuchten Humus Wasser erzeugt. Auf jeden Fall erhellet hieraus, wie der Humus stets zur Ernährung der Pflanzen beiträgt, sowohl unter der Erde, bei abgehaltener Luft, durch Wasserzerlegung, als nahe an der Oberfläche des Erdbodens bei zutretender Luft, und wie die letztere Art der Ernährung in dem Maasse abnimmt, als die erstere mit der Tiefe des Erdreichs zunimmt.

Nach Schübler besitzen Kalkstein, Lehm, Thon (und wahrscheinlich gebrannter mehr als frischer), Ackererde, Gartenerde und Dammerde ein nach dieser Ordnung zunehmendes Vermögen, mit Wasser benetzt aus der Luft Sauerstoffgas zu absorbiren. Da nun auch die Erfahrung lehrt, dass Hydratkalk, Kalkstein, ausgelaugte Holzasche und Mergel mit Ackererde vermengt, den Humusgehalt letzterer verzehren, indem sie das Wachsthum der Pflanzen befördern, so ist zu vermuthen, diese Wirkung gründe sich darauf, dass jene erdigen Körper Sauerstoff aus der Luft anziehen, solcher nachher den Humus zersetzt und zur Bildung von Kohlensäure veranlasst, die von der wässrigen Feuchtigkeit aufgenommen, den Pflanzen zum Nahrungsstoffe dient. — Hieraus und aus dem Vorhergehenden wird nun der Nutzen klar, welchen in Betreff des einwirkenden Sauerstoffs der Luft, das Auflockern eines lange unberührt gelegenen und mehr oder weniger Humus enthaltenden Erdreichs hat. In solchem hat sich nämlich das Verhältniss von Humusextract und Moder bei verminderter Humuskohle in dem Grade vermehrt, dass die Einwirkung des Wassers auf letztere und dadurch die Bildung von Kohlensäure nachlässt, wodurch die Ernährung der Pflanzen abnimmt, weil sie fast blos auf die von jenen ersteren beiden Substanzen beschränkt ist. Bringt man nun durch Auflockern des Erdreichs den Humus mit der Luft in Berührung, so erfolgt Absorption des Sauerstoffgases, erstens vom Humusextract, um Moder zu bilden; zweitens, von diesem und der entstandenen Humuskohle, um Kohlensäure zu er-

zeugen, die von der wässrigen Feuchtigkeit aufgenommen das Wachsthum der Pflanzen begünstigt, und, endlich drittens, von den genannten erdigen Stoffen. Dadurch wird nun das Erdreich auf das Neue fähig, wann es der Regen wieder dichter gemacht, durch Wasserzersetzung und vermuthlich auch durch Einwirkung des von den Erden absorbirten Sauerstoffs auf Humuskohle, Kohlensäure zu bilden, und so wieder die Ernährung der Pflanzen zu bewirken.

Da das Wachsthum der Pflanzen sehr von der Menge und Beschaffenheit des gegenwärtigen organischen Düngers abhängt, so haben wir dessen Wirkung näher zu betrachten. Er besteht aus pflanzlichen und thierischen, mehr oder weniger verwesten Substanzen, die zuletzt ein Gemenge von pflanzlichem und thierischem Humus bilden. Létzterer soll eine braune oder schwärzliche Materie darstellen, aus Kohle mit anhängendem Fette und Ammon bestehen, ist aber noch nicht näher untersucht worden; jedoch ist es gewiss, dass er weniger Carbon als der Pflanzenhumus, Stickstoff und manche Salze, besonders mit Ammon enthält. Der Dünger befördert die Ernährung und das Wachsthum der Pflanzen auf eine vierfache Weise: a) Indem er sowohl durch Wasserzersetzung als durch Absorption des Sauerstoffs aus der Luft zur Bildung von Kohlensäure veranlasst, die, mit Wasser verbunden, von den Wurzeln aufgenommen und von den Organen der Pflanzen zersetzt, zur Ernährung der letztern dient. Ob der Wasserstoff des zerlegten Wassers etwa als Hydrocarbonürgas entweicht, oder in die Zusammensetzung der Pflanzentheile eingeht, ist nicht bekannt. b) Durch die löslichen organischen und unorganischen Stoffe, die er dem Wasser mittheilt, und die, mit solchem verbunden, nährende Bestandtheile der Pflanzen abgeben. c) Durch verschiedene Salze, die er enthält, indem solche in gelöstem Zustande vermuthlich als Reizmittel belebend auf die Organe der Pflanzen wirken, und dadurch zu ihrer Ernährung beitragen. Ausgenommen die Carbonate, welche wahrscheinlich die Basen zur Bildung mancher Salze mit Pflanzensäuren hergeben, und die Ammonsalze, welche vielleicht durch Zersetzung ihrer Base den Pflanzen Stickstoff und Wasserstoff zuführen, werden die unorganischen Salze in lebenden Pflanzen gewöhnlich nicht zersetzt. d) Auch machep es Saussure's Erfahrungen (s. d.

Journ. B. III. S. 136.) wahrscheinlich, dass der Dünger unter gewissen Umständen Stickstoffgas aus der Luft absorbiert und dadurch zu einem stickstoffhaltigen Nahrungsmittel für Pflanzen wird.

Ein wesentliches Erforderniss zum Wachsen der Pflanzen ist aber der Dünger und die Dammerde nicht, da man oft Pflanzen bis zum Blühen in mit Wasser befeuchteten Mineralsubstanzen gezogen hat, und im Wasser und der hinzukommenden Kohlensäure die vorzüglichsten Elemente enthalten sind, aus welchen sich die Pflanzen bilden. Da nun auch nach Saussure's Versuchen Wasser aus gut gedüngter Gartenerde nur  $\frac{1}{1000}$  lösliche Bestandtheile aufnimmt, wovon in Pflanzen nur der vierte Theil eingeht, wenn sie alles angewandte Wasser eingesaugt haben, und da z. B. Lackmuspflanzen aus gedüngtem Erdreiche nur  $\frac{1}{20}$  von ihrer Gewichtsvermehrung an trockner Substanz sich aneignen, so schliesst der genannte Naturforscher, dass allerdings die Pflanzen einen Theil des Düngers zu ihrer Ernährung verwenden, und deswegen die Beschaffenheit des Erdreichs einen grossen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Pflanzenstoffe habe, dass aber der bei Weitem grössere Antheil der Nahrungsstoffe der Pflanzen nicht aus dem Erdboden, sondern aus der Luft und aus dem Wasser gezogen werde, welches die Vegetabilien dabei zersetzen sollen. Uns scheinen jedoch die Gründe Saussure's für diese Behauptung nicht hinreichend zu sein, denn erstens, wie aus dem Vorhergehenden erhellet, ist die Ernährung der Pflanzen durch einen wässrigen Auszug von Gartenerde keine natürliche, und ganz verschieden von der bei unmittelbarer Berührung der Wurzeln mit demselben Erdreiche; und zweitens kann die Gewichtszunahme der Pflanzen mit der Gewichtsabnahme des Erdreichs an trockner, fester Substanz nicht verglichen werden, da diese aus flüchtigen Stoffen entstehen und in solche sich verwandeln kann.

Nach Saussure's neueren Erfahrungen wird beim Keimen der Samen aus der umgebenden Luft ausser dem Sauerstoffgase, immer ein geringer Antheil von Stickstoffgas absorbiert, was aber später von den sich entwickelten Pflanzen und selbst von deren Blättern nicht mehr geschieht; im Gegentheil hauchen verschiedene Theile der lebenden Pflanzen, und besonders Blumen, Stick-

stoffgas zugleich mit Kohlensäuregas, oder, wie die Blätter am Tage, mit Sauerstoffgas aus. Da nun, wie erwähnt, die Erfahrung zu lehren scheint, dass sowohl der pflanzliche als thierische Dünger aus der Luft ausser dem Sauerstoffgase auch Stickstoffgas absorbiert, und dieses, wiewohl in geringerem Grade, gewiss auch von der Dammerde gilt, so ist es klar, woher jenes Aushauchen von Stickstoffgas aus manchen Pflanzentheilen, und der Stickstoffgehalt vieler vegetabilischen Substanzen kommen kann. Die Absorption des Stickstoffgases aus der Luft vom Dünger erklärt uns freilich noch nicht, aus welchem Grunde solche erfolge, allein wenn wir die ausserordentliche düngende Eigenschaft des Ammons und seiner Salze erwägen, so lässt sich die Entstehung solcher dabei mit Recht vermuthen. Der feuchte Dünger zersetzt nämlich nicht allein die Luft, sondern auch das Wasser, es bildet sich Kohlensäuregas, wahrscheinlich auch Hydrocarbonürgas, ein Theil des Wasserstoffs bildet aber mit dem Stickstoff aus der Luft, oder aus den verwesenden stickstoffhaltigen organischen Stoffen, Ammon, das zu basischem Carbonate wird. Wahrscheinlich ist es dieses Salz, das dem Dünger seine Kraft giebt, indem es *erstens* als Reizmittel das Wachsthum der Pflanzen befördert; *zweitens*, in wässrigem Zustande die Verbindungen des Moders mit den Salzbasen löst und dadurch den Wurzeln mehr Nahrungsstoff verschafft; und *drittens* ein vorzügliches Mittel ist, den Pflanzen Stickstoff zuzuführen, vermuthlich indem es in solchen wieder zersetzt wird. Hieraus erklärt sich auch, wie die grössere Ammonbildung im thierischen Dünger, wegen grösserem Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen, diesen geschickter macht, das Wachsen der Pflanzen zu befördern, als es der vegetabilische vermag, und dass das Auslockern des Erdreichs auch dadurch der Vegetation zuträglich sei, indem es die Erzeugung von Ammon und Kohlensäure durch Einwirkung der Luft begünstigt. — Auch die düngende Eigenschaft des, Eisenoxyd enthaltenden, gebrannten Thons gründet sich vorzüglich auf Ammonbildung, da diese auch Statt findet, wenn man frische Asche von Rasen, die ebenfalls viel Eisenoxyd enthält, oder Eisenoxyduloxyd der feuchten Luft aussetzt.

## II.

*Destillation einiger Pflanzensubstanzen mit Kalk,*

VON

EDMOND FREMY.

(Annales de Chimie et de Physique. Mai 1835.)

Mehrere Chemiker haben sich mit den Wirkungen beschäftigt, die eine erhöhte Temperatur auf freie, wie an Basen gebundene Pflanzensäuren äussert. So hat vorzüglich unlängst Herr Pelouze, theils auf die merkwürdigen von den Herren Bussy und Eugen Peligot bekannt gemachten Thatsachen, theils auf seine eignen, mit der grössten Genauigkeit angestellten Arbeiten gestützt, — gezeigt, dass bei der Destillation der Säuren Producte entstünden, die immer wieder demselben Formationsgesetze unterworfen sind. Diess Hauptgesetz schien bisher blos bei den Säuren Statt zu finden, denn wurden die andern Pflanzensubstanzen, welche man neutrale nennen kann, wie der Zucker, Gummi, Stärkemehl, einer höhern Temperatur ausgesetzt, so erhielt man nur empyreumatische Producte, die durchaus in keiner Beziehung zu den Körpern standen, aus denen sie hervorgegangen waren.

Nicht unbekannt mit dem von Herrn Pelouze aufgestellten Gesetze, dass bisher ein durch höhere Temperatur entstandener Körper von dem Ursprünglichen nur durch Wasser oder Kohlensäure unterschieden war, kam ich auf den Gedanken, dass, wenn man Zucker, Gummi u. s. w. mit einem Körper destillirte, der grosse Verwandtschaft zum Wasser und der Kohlensäure hätte, dadurch die Destillation einigermaassen regelmässiger sein, und deswegen auch Producte entstehen würden, die unter dasselbe Hauptgesetz treten. Gebrannter Kalk oder caustische Baryterde schienen mir diesem Endzwecke gleich gut entsprechen zu müssen, — jedoch habe ich mich bei den hier folgenden Untersuchungen des Kalkes bedient. Die Körper, die ich einer Destillation mit Kalk unterworfen habe, sind: Zucker, Gummi, Stärke und Harz. Da bei der Destillation der drei ersten Substanzen ganz dieselben Producte entstehen, so will ich hier sorgfältig blos die Destillation von einem dieser Körper beschreiben; und das, was ich hierüber angeführt haben werde, gilt auch für die beiden andern; sollten ja kleine Ausnahmen

Statt finden, so werde ich nicht unterlassen, sie gehörigen Orts zu erwähnen. Als Beispiel nehme ich die Destillation des Zuckers. Letzterer wurde in ganz feines unfühlbares Pulver verwandelt, darauf mischte ich ihn mit gebranntem Kalk, der vorher durch ein seidnes Sieb geschlagen worden war. Die Mengung muss innig sein, denn unterlässt man diese Vorsicht, so erhält man Producte, die complicirter sind.

Da die Operation zum Zwecke hat, den Kalk bei erhöhter Temperatur auf den Zucker einwirken zu lassen, so muss, so zu sagen, jedes Molecülohen Zucker von Kalkmolecülen umgeben sein; wäre diess nicht der Fall, so würden die isolirten Zuckertheilchen jenes Oel vom Geruche des Caramels liefern, das sich allemal bei der blossen Destillation des Zuckers bildet. Die Erfahrung hat mir als die passendsten Mengen 1 Theil Zucker auf 8 Theile Kalk angegeben. Da die durch höhere Temperatur entstandenen Körper in Folge ihrer Zusammensetzung, oft wiederholte Reinigung verlangen, so muss man wenigstens 500 Grammen Zucker bei dieser Operation anwenden.

Ist die Mengung einmal nach den angegebenen Vorsichtsmaassregeln gemacht, so bringt man sie in das Destillationsgefäss, welches jedoch allemal ein doppelt so grosses Volumen haben muss, als das der Mengung ist, weil während der Operation die Masse bedeutend aufschwillt. Darauf erhitzt man langsam; das Wasser, das der Zucker verliert, trifft den gebrannten Kalk, und steigert auf einmal die Temperatur bedeutend, so dass man fast ganz das Feuer wegnehmen kann, da die Einwirkung allein, und zwar ziemlich ungestüm, vor sich geht. War die Mengung gut gemacht, so entbinden sich kaum einige Blasen brennbaren Gases, und es geht eine zusammengesetzte ölartige blassgelbe Materie von ätherischem Geruche über. Wird dieses Oel mit Wasser zusammengeschüttelt, so löst sich darin ein Theil, ein anderer bleibt ungelöst. Wir wollen uns zuerst mit der im Wasser löslichen Substanz beschäftigen. Wird diess Wasser im Wasserbad bei einer Temperatur von 70 — 80° destillirt, so erhält man eine Substanz von brennendem Geschmack, angenehmem Geruch, die sehr flüssig ist, und ungefähr bei 60° siedet, sich gänzlich

Im Wasser löst, und nach wiederholten Versuchen folgende Zusammensetzungen hat:

Angewandte Substanz . . . . .	0,330 Gr.		
Wasser . . . . .	0,317 —		
Kohlensäure . . . . .	0,748 —		
	In 100	Atome	der Berechnung nach in 100
Kohlenstoff . . . . .	62,66	C <sub>3</sub>	62,5
Wasserstoff . . . . .	10,64	H <sub>6</sub>	10,2
Sauerstoff . . . . .	26,70	O	27,3.

Aus der Zusammensetzung dieser Substanz, wie aus ihren Reactionen geht deutlicher hervor, dass es kein anderer Körper ist, als das Aceton, (brenzlicherer Essiggeist, esprit pyrocétique). Bald wird man sehen, dass die Entstehung dieses Körpers sich vollkommen erklären lässt. Um das Aceton rein zu erhalten, muss man es zu wiederholten Malen im Wasserbade destilliren, weil es immer eine kleine Menge einer andern Substanz mit sich führt, die bei der Destillation sich bildet, und im Wasser unlöslich ist. Mit der Ermittlung ihrer Eigenschaften bin ich jetzt noch beschäftigt. Das im Wasser unlösliche Oel wird von Neuem sorgfältig destillirt; die ersten übergehenden Producte müssen in die Retorte zurückgethan werden; da sie grösstentheils immer aus Aceton bestehen, das man niemals durch längeres wiederholtes Schütteln mit Wasser vollkommen entfernen kann, und man sammelt das übergehende Product nur dann erst auf, wenn es sich nicht mehr in Wasser löst. Man erhält dann eine weisse angenehm riechende Substanz, welche im Wasser unlöslich ist, sich dagegen in Alkohol und Aether löst. Damit sie vollkommen rein werde, muss sie längere Zeit mit Wasser geschüttelt werden, um alles Aceton abzuschneiden; darauf wird sie von Neuem destillirt.

Soll diese Substanz getrocknet werden, so muss man sie zwei oder drei Tage mit Chlorcalcium stehen, sie darauf sich klären lassen und destilliren. Bekannt ist es, dass man diese flüchtigen Substanzen nie über Chlorcalcium destilliren darf, weil dasselbe sich dann entweder mit ihnen verbinden, oder wohl auch das Wasser wieder abgeben würde, das es ihnen erst entzogen hat. Den Siedepunct dieser Substanz habe ich bei 84° constant gefunden. Ich glaube, die Schwierigkeiten nicht



## 350 Fremy, über Destillation einiger Pflanzensubstanzen.

unerwähnt lassen zu dürfen, auf die ich stieß, wenn ich diesen Körper ganz rein erhalten wollte; denn er hielt hartnäckig bald ein wenig Aceton, bald ein wenig empyreumatische Substanz zurück. Mit der Reinigung habe ich mich jedoch nicht aufgehalten, da ich bei der Destillation einer gewissen Quantität sah, dass die Analyse von den zuerst übergehenden Substanzen merklich mit der übereinstimmte, welche ich mit den letzten übergehenden Portionen anstellte.

Es folgen hier zwei solche Analysen.

### I. Analyse.

Angewendete Menge . . . . .	0,330		
Wasser . . . . .	0,305		
Kohlensäure . . . . .	0,873		
In 100 Theilen		Atome	der Berechnung nach
C . . . . . 73,4		C <sub>6</sub>	73,7
H . . . . . 10,3		H <sub>10</sub>	10,0
O . . . . . 16,4		O	16,3.

### II. Analyse.

Angewendete Menge . . . . .	0,285	C	In 100 Theilen	73,60
Wasser . . . . .	0,258	H		10,04
Kohlensäure . . . . .	0,759	O		16,36.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Körpers mit der des Acetons, so sieht man, dass der Erstere sich vom Letzteren nur durch ein halbes Atom Wasser unterscheidet.

In Folge dieser Aehnlichkeit, welche die beiden Substanzen in der Zusammensetzung haben, und ihrer gleichzeitigen Bildung, habe ich diese zweite Substanz Metaceton genannt.

Leicht würde es jetzt sein, in Formeln die Bildung dieser beiden Körper darzustellen; so nur ein Fall, wo Aceton gebildet wird: Zucker = C<sub>12</sub> H<sub>22</sub> O<sub>11</sub> = O<sub>3</sub> H<sub>18</sub> C<sub>9</sub> + O<sub>6</sub> C<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> H<sub>4</sub>. In diesem Falle giebt der Zucker 3 Atome Kohlensäure und 2 Atome Wasser an den Kalk ab.

Ist der sich bildende Körper Metaceton, so hat man: Zucker = C<sub>24</sub> H<sub>44</sub> O<sub>22</sub> = C<sub>18</sub> H<sub>30</sub> O<sub>3</sub> + C<sub>6</sub> O<sub>12</sub> + H<sub>14</sub> O<sub>7</sub>.

Hier ist, wie man sieht, die Menge Wasser, die der Kalk aufnimmt, ein wenig grösser.

Uebrigens beweisen diese Formeln, was auch ganz mit der Erfahrung übereinstimmt, dass hierbei der Kalk Kohlensäure und Wasser entziehend wirkt, und deswegen frischgebrannt angewendet werden muss. Wollte man sich bei diesem Versuche des gelöschten Kalkes bedienen, so müsste man die

Temperatur ziemlich hoch steigern, um ihn zu entwässern; ein Umstand, der dort nicht Statt findet, da die Einwirkung schon weit unter der Rothglühhitze erfolgt. Dasselbe, was ich über die Destillation des Zuckers angeführt habe, gilt auch von der Stärke und dem Gummi, und es sind dabei dieselben Vorsichtsregeln anzuwenden; ebenso bilden sich auch dieselben Producte, mit dem einzigen Unterschiede, dass vielleicht die Stärke ein wenig mehr Metaceton als Aceton zu geben scheint, und beim Gummi sich immer mehr Aceton, als Metaceton bildet.

Aus diesen Destillationsversuchen sieht man, dass Körper, welche, wie die Essigsäure, aus Wasser und Kohlenstoff zusammengesetzt sind, bei erhöhter Temperatur unter Mitwirkung des Kalkes, wieder einen ihnen analogen Körper bilden, wie z. B. das Aceton ist.

Um jedoch die Identität dieser Destillationsproducte vollständig zu machen, müsste noch die Essigsäure auch Metaceton liefern können; ein Umstand, den man bis jetzt noch nicht bemerkt hat. Indessen weiss man, dass bei der Destillation von essigsaurem Kalk sich immer eine kleine Quantität einer ölartigen Materie bildet, die durch Wasser niedergeschlagen wird; sollte dieses nicht vielleicht Metaceton sein?

Bis jetzt ist es mir trotz meiner Bemühungen noch nicht gelungen, mir eine zur Analyse hinreichende Menge dieses Oels zu verschaffen.

Da ich nun wusste, dass das Aceton vom Metaceton nur durch ein halbes Atom Wasser unterschieden ist, so wollte ich die Bildung dieses letztern Körpers dadurch zu bewirken suchen, dass ich essigsauren Kalk mit gebranntem Kalk mischte, und ich habe selbst Aceton über schwach erhitzten Kalk gehen lassen, aber bis jetzt sind die dabei erhaltenen Resultate noch nicht befriedigend gewesen. Es scheint also, als ob das Metaceton das Resultat der directen Wirkung von gebranntem Kalk auf Gummi, Zucker und Stärke sei, das aber das einmal gebildete Aceton nicht mehr durch Kalk und Metaceton zersetzt werden könne.

#### *Destillation des Harzes.*

Da das im Handel vorkommende Harz, dessen ich mich bei meinen Untersuchungen immer bedient habe, durch eine

merkliche Menge Terpentinöl verunreinigt ist, so musste ich vor Allem Mittel auffinden, das Harz davon zu befreien, da es sonst die Producte der Destillation sehr verwickelt haben würde. Zu diesem Behufe that ich das zur Untersuchung bestimmte Harz in eine Retorte, und setzte es der Einwirkung einer erhöhten Temperatur aus. Es entweicht dann alsbald eine grosse Menge Wasser und Terpentinöl; und ich steigerte nun allmählig die Temperatur so lange, bis sich aus dem Harze kein Terpentinöl mehr entband, und dieses selbst zersetzt zu werden anfang. Das nun so gereinigte Harz, wendete ich bei den folgenden Versuchen an. Bevor ich jedoch die Wirkung des Kalkes bei der Destillation von Harz näher prüfte, glaubte ich erst die Producte der Destillation ohne Kalk einer nähern Untersuchung unterwerfen zu müssen.

Hat man das Harz von Wasser und Terpentinöl getrennt, und setzt die Destillation fort, so geht ein sehr dichtes, schwach gefärbtes Oel über, das beinahe geruch- und geschmacklos und fast unlöslich in Alkohol ist, dagegen sich sehr leicht in Aether löst, unlöslich im Wasser ist, und bei mehr als 250° siedet, und unzersetzt destillirt werden kann. Kali scheint ohne Wirkung darauf zu sein, Salpetersäure zersetzt es, und verwandelt es dabei in eine gelbliche harzartige Masse.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure entbindet sich Salpetergas. Bleiglätte bringt auf dasselbe eine ähnliche Wirkung hervor. In diesem Falle wird das Oxyd reducirt. Dieses Oel nähert sich mit einigen seiner Eigenschaften den fetten Oelen, brennt wie sie, russt aber vielleicht ein wenig mehr; um dasselbe rein zu erhalten, muss man es wieder destilliren, weil ihm immer noch ein wenig Harz beigemischt ist. Die Analyse giebt:

	In 100	Atome	der Berechnung nach
C . . .	84,6	C <sub>20</sub>	84,4
H . . .	10,7	H <sub>30</sub>	10,3
O . . .	4,7	O	5,3.

Bei den verschiedenen Analysen, die ich mit dieser Substanz anstellte, erhielt ich immer einen geringen Ueberschuss von Kohlenstoff; diess rührt von der Schwierigkeit her, alle Spuren von Terpentinöl abzuschneiden die immer dabei bleiben.

Nimmt man als die Formel des Harzes C<sub>20</sub> H<sub>32</sub> O<sub>2</sub> an,

so sieht man, dass es bei der Destillation  $H_2O$  verliert, und sich in  $C_{20}H_{40}O$  verwandelt. Bei der Destillation bildet sich allemal Wasser; und ich habe diese letztere Substanz Resinein genannt \*). Ich gehe nun zur Destillation des Harzes mit Kalk über.

Hier kann man gelöschten Kalk anwenden, da er nur Kohlensäure entziehend wirkt.

Ist das Harz von Terpentinöl befreit, so pülvert man es fein, und mengt es mit Kalk; hierbei habe ich immer auf 1 Theil Harz 8 Theile Kalk angewendet; auch ist es hier noch nöthiger, als bei den vorhergegangenen Körpern, eine ziemlich beträchtliche Menge Harz zur Untersuchung anzuwenden, zum wenigsten 500 — 1000 Gr.

Die Destillation muss ganz allmählig vor sich gehen, und man erhält dann ein ziemlich zusammengesetztes Oel von einem sehr ätherischen Geruche, das immer auf etwas Wasser schwimmt. Dieses Oel wird aufgefangen; und noch einmal im Oelbad bei einer Temperatur, die nicht  $160^{\circ}$  übersteigen darf, destillirt.

Auf diese Weise kann man aus demselben zwei Substanzen abscheiden wovon die eine in der Retorte zurück bleibt, und bei  $160^{\circ}$  kein Educt mehr giebt; sie besteht aus Resinein und Theer. Die zweite Substanz, die bei der Destillation übergegangen ist, besteht wieder aus zwei und manchmal auch aus drei Substanzen.

Die erste Substanz ist sehr flüchtig, die zweite ist es etwas weniger, und die dritte rührt von dem Terpentinöl her, das sich zufällig bei dem Harze befindet, wenn letzteres nicht sorgfältig genug gereinigt worden war. Man kann bis zu einem gewissen Grade die Anwesenheit des Terpentins erkennen, wenn man das destillirte Product mit Alkohol behandelt; denn ist solches darin vorhanden, so schlägt es sich vermöge seiner geringen Löslichkeit in Alkohol nieder, während die beiden andern Substanzen sich sehr leicht darin lösen. Hat man sich nun überzeugt, dass die Flüssigkeit kein Terpentinöl enthält,

\*) Das Resinein ist schon dargestellt worden. Weil diese Substanz künftig eine wichtige Rolle in den Künsten spielen wird, so glaubte ich, hier nur einige seiner Eigenschaften anführen zu müssen, da ich dieselben später einer genauern Untersuchung unterwerfen will.

## 354 Fremy, über Destillation einiger Pflanzensubstanzen.

so destillirt man sie bei einer niedrigen Temperatur, und enthält dann einen ätherischen Körper, der vollkommen weiss, sehr dünnflüssig und von brennendem Geschmacke ist, sich in Wasser nicht löst, dagegen in Alkohol und vorzüglich in Aether sehr löslich ist, wie Alkohol brennt, und bei 78° siedet.

Die Analyse desselben giebt:

### I. Analyse.

Angewendete Menge . . . . .	0,385		
Wasser . . . . .	0,406		
Kohlensäure . . . . .	1,107		
	In 100	Atome	der Berechnung nach.
C . . . . .	78,6	C <sub>10</sub>	78,3
H . . . . .	11,6	H <sub>18</sub>	11,5
O . . . . .	9,8	O	10,3.

### II. Analyse.

Angewendete Menge . . . . .	0,315	C . . . . .	77,8
Wasser . . . . .	0,335	H . . . . .	11,7
Kohlensäure . . . . .	0,890	O . . . . .	10,5.
			In 100.

Diese Substanz habe ich *Resinon* (*résinone*) genannt. Hat man das Resinon erhalten, und setzt die Destillation fort, so erhält man dann ein weniger flüchtiges Oel, als das vorhergehende, das keinen solchen brennenden Geschmack besitzt, und nur erst bei 148° siedet; auch ist dasselbe in Alkohol etwas unlöslicher, als das Resinon.

### Analyse.

Angewendete Menge . . . . .	0,325		
Wasser . . . . .	0,328		
Kohlensäure . . . . .	1,000		
	In 100	Atome	der Berechnung nach.
C . . . . .	85,07	C <sub>29</sub>	85,23
H . . . . .	11,20	H <sub>48</sub>	11,05
O . . . . .	3,73	O	3,71.

Diese Substanz habe ich *Resineon* genannt und man kann sich die Wirkung, die der Kalk auf das Harz äussert, durch folgende Formel versinnlichen: Harz = C<sub>40</sub> H<sub>64</sub> O<sub>4</sub> = C<sub>10</sub> H<sub>18</sub> O + C<sub>29</sub> H<sub>48</sub> O + C O<sub>2</sub>. Hieraus ersieht man, dass das Harz bei diesem Vorgange seine Kohlensäure verliert, und sich theils in Resinon, theils in Resineon verwandelt.

Zugleich will ich alle die Vorsichtsmaassregeln angeben, die ich anwendete, um diese beiden Körper darzustellen, die ich nur durch ihre verschiedenen Siedepuncte von einander trennen konnte. Das Resinon erhielt ich in Folge sei-

ner grossen Flüchtigkeit am leichtesten; aber um es vom Resineon zu trennen darf man es nicht im Wasserbad destilliren; denn dann geht die Destillation zu langsam, und das Resinon führt dabei merkliche Mengen von Resineon mit fort, — sondern muss es über der Spirituslampe destilliren, wobei die zuerst übergehenden Tropfen gewiss reines Resinon sind. Aber man muss die Operation sogleich unterbrechen, wenn man die Flüssigkeit in der sehr kalt gehaltenen Vorlage streifig werden sieht, denn diess ist immer ein Anzeichen, dass Resineon dabei ist.

Um das Resineon zu erhalten, so muss man, nachdem man sich durch Alkohol überzeugt hat, dass kein Terpentinöl mehr da ist, die Flüssigkeit längere Zeit einer Temperatur von 120 — 130° aussetzen, um alles Resinon auszutreiben, und abwarten bis ihr Siedepunct bei 148° constant bleibt. Sehr interessant war es mir, die Wirkung des Kalkes auf eine Verbindung zu prüfen, die isomerisch mit dem Harze ist, nämlich auf den Kampher, und zu sehen ob Isomerie auch noch bei den durch höhere Temperatur entstandenen Producten der isomerischen Körper Statt finden würde.

Ich that Kampher auf gebrannten Kalk, der bis zum Rothbraunen erhitzt war, und nur bei dieser Temperatur wurde der Kampher zersetzt. Mein Verfahren dabei war folgendes: Der Kalk wurde in eine Porcellanröhre gebracht, an deren einem Ende sich ein Kühlapparat (*systeme condensateur*) befand, während das andere mit einem Pfropfe verschlossen wurde. War nun die Röhre hinreichend erhitzt, so that ich Kampherstückchen hinein, welche dann langsam über den Kalk gingen. Man erhält so ein schwach gefärbtes Liquidum, das flüssig ist, einen starken eigenthümlichen Geruch besitzt, der nichts mit dem des Kamphers gemein hat. Bei einer einmaligen Destillation giebt dasselbe ein leichtes Oel, dass sich in Alkohol und Aether löst, unlöslich im Wasser ist, und bei 75° siedet.

Zusammensetzung.

Angewendete Substanz . . . .	0,195		
Wasser . . . . .	0,180		
Kohlensäure . . . . .	0,608.		
	In 100	Atome	der Berechnung nach.
C . . . . .	85,90	C <sub>30</sub>	86,1
H . . . . .	10,24	H <sub>4</sub>	10,3
O . . . . .	3,86	O	3,6.

Dieser Substanz gab ich den Namen *Kamphron*. Das Kamphron ist oft sehr schwer zu verbrennen, und meiner Ansicht nach, ist es das Beste, nur sehr kleine Mengen zur Analyse anzuwenden. Bisweilen enthält es noch Kampher. Um sich von seiner Reinheit zu überzeugen, muss sein Siedepunct bei  $75^{\circ}$  constant sein, oder noch besser ist wohl die Probe, dass es, auf einer Glasplatte verdunstet, nicht die geringste Spur von Kampher zurücklässt.

Betrachtet man den Kampher als aus  $C_{30} H_{48} O_2$  bestehend, so sieht man, dass ihm der Kalk  $H_4 O_2$  entzieht, und  $C_{30} H_{44} O$ , — das Kamphron — bildet. Ich glaube, dass blos erhöhte Temperatur schon kleine Mengen Kamphron bilden kann, aber alsdann ist dasselbe mit empyreumatischem Oele gemengt, das man nicht davon abscheiden kann.

Zog ich in Erwägung, dass der Kalk bei Rothglühhitze dem Kampher theilweise das Wasser entzieht, und das Radical  $C_{30} H_{42}$ , verbunden mit einem einzigen Atom Wasser, bildet, während in dem Harze und Kampher es mit 3 Atomen Wasser, und mit  $1\frac{1}{2}$  in dem Resinein verbunden war, so hoffte ich dieses Radical isolirt darzustellen, indem ich den Kampher oder das Kamphron bei einer sehr hohen Temperatur über gebrannten Kalk gehen liess. Dabei erhielt ich jedoch nur Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoff, während sich der vorgelegte Ballon mit schönen Krystallen von ganz reinem Naphtalin füllte.

Meiner Meinung nach ist eine genügende Erklärung der Bildung des Naphtalins hier zu geben, unmöglich. Diese Substanz, welche wahrscheinlich das Product complicirterer Wirkungen ist, entsteht nur vermöge der Beständigkeit seiner Elemente.

Bei so hohen Temperaturen lassen sich über die Bildung der dabei zum Vorschein kommenden Producte keine andern, als höchst willkürliche Hypothesen feststellen. So kann man bei der Darstellung des Kamphron, wo es nöthig ist den Kampher vollkommen zu zersetzen, nicht die Entstehung von Naphtalin vermeiden, da dasselbe sich bei Erhöhung der Temperatur bildet; und es sind oft wiederholte Destillationen nöthig, um vom Kamphron die letzten Spuren Naphtalin zu trennen, welche es äusserst fest hält.

Am Schluss dieser Abhandlung, die ich als den ersten

Theil meiner Arbeit betrachte, muss ich noch mit Bedauern erwähnen, hier nur eine sehr unvollständige Kenntniss der von mir entdeckten Substanzen geben zu können; aber die grosse Schwierigkeit, diese flüchtigen Körper von einander zu trennen, erfordert fast zur Darstellung eines jeden derselben ein specielles Studium. Das hier noch Fehlende, was ich so eben erwähnt habe, werde ich später ergänzen, indem ich die Dichtigkeit ihrer Dämpfe, wie auch jeden dieser Körper noch genauer untersuchen will.

---

### III.

#### *Ueber die Zusammensetzung des Palmenwachses,*

VON

BOUSSINGAULT.

(Annales de Chimie et de Physique Tome LIX. P. 19. Mai.)

Bei meinem Uebergange über die Cordilère von Quindî, bot sich mir zum ersten Male Gelegenheit dar, die vom Herrn von Humboldt unter dem Namen *Ceroxylon Andicola* beschriebene Wachspalme zu sehen. Ich hatte mein Bivouac an den Ufern des Flusses Tohecito, mitten unter einer herrlichen Gruppe dieser Palmen aufgeschlagen. An diesem Orte ist der Tohecito 2600 Meter über dem Meeresspiegel. Diese Höhe ist nur erst die untere Grenze dieser Wachspalme, denn man findet sie noch bei 3000 Meter absoluter Höhe. Die mittleren Temperaturen zwischen diesen beiden Stationen betragen von 11 — 18° C., aber an seiner obern Grenze in der Nachbarschaft der Paramos ist dieser Baum in hellen Nächten einer Temperatur ausgesetzt, die dem Gefrierpuncte nahe kommt; auch findet man ihn oft mit der grossen amerikanischen Eiche zusammen vorkommend, deren Klima sie sehr gut verträgt.

Wie ich *Ceroxylon Andicola* in einem so gemässigten Klima wachsen, und inmitten der Nebel, welche so häufig die hohen Gipfel der Anden umlagern, gut gedeihen sah, und vorzüglich auch wahrnahm, wie sie der Dürre und den Regengüssen, die in diesen Gebirgen so schnell auf einander folgen, gleich gut Trotz bot, fasste ich die Hoffnung, diesen schönen Baum in Europa einheimisch zu machen. Ich nahm daher, als ich



### 358 Boussingault, üb. Zusammensetz. des Palmenw.

auf meiner Rückreise nach Frankreich im Jahre 1833 zum dritten Male durch den Wald von Quindiu kam, mehrere junge Pflanzen der Wachspalme mit; unglücklicher Weise aber konnten sie, trotz meiner sorgfältigen Bemühungen, das brennende Klima der Ebenen von Magdalena nicht ertragen; und ich verlor sie alle vor meiner Einschiffung auf dem Rio-Grande. Die *Ceroxylon Andicola* erreicht eine Höhe von ungefähr 50 Metern, und sie ist gewiss einer der majestätischsten Palmenbäume, welche die Gegend innerhalb der Tropen aufzuweisen hat. Ihr Stamm, welcher an der Basis zwei Fuss im Durchmesser haben kann, ist in seiner ganzen Länge mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt. Dasselbe gewinnt man, indem man die Rinde des Palmbaumes abschabt; diese Spähne darauf mit Wasser erhitzt, wobei das Wachs obenauf schwimmt, weich wird, und die Unreinigkeiten sich abscheiden. Diese oben auf schwimmende Masse formt man zu Kugeln zusammen, und legt diese zum Trocknen in die Sonne. Dem Wachs fügt man oft eine kleine Menge Talg hinzu, um es weniger zerbrechlich zu machen, und macht solche Wachsbrode und Wachslichter daraus, wie man sie im Handel zu Carthago häufig antrifft. Wird das Palmenwachs geschmolzen, so erhält es eine tief gelbe Farbe, ist im geringen Grade durchscheinend, brüchig wie Harz, und hat zugleich einen sehr deutlichen Wachsbruch. Es schmilzt bei einer Temperatur, die etwas höher liegt, als der Siedepunct des Wassers. Durch Reiben wird es sehr elektrisch; angezündet brennt es mit einer stark russenden Flamme. Alkohol löst es leicht in der Wärme auf; wird die Auflösung jedoch wieder kalt, so wird sie durch und durch gelatinös. Der Aether löst das Palmenwachs eben so auf, und durch eine langsame Verdunstung erhält man das Wachs zum Theil in Gestalt von kleinen Federn, die ein seidenartiges Ansehen haben. Die caustischen Alkalien greifen das Palmenwachs nur schwierig an, nach längerer Zeit jedoch löst es sich darin.

Vauquelin ist der erste Chemiker, der das Palmenwachs einer chemischen Untersuchung unterworfen hat; aber das, was ihm zu Gebote stand, war wahrscheinlich mit einem fetten Körper verunreinigt. Im Jahre 1825 stellte ich einige Untersuchungen über diese Substanz an, die mich zu der Folgerung führten, dass dieselbe eben so viel Analogie mit den Harzen,

als mit dem eigentl. sogenannten Wachse zeigte. Später untersuchte es Herr Bonastre, und beschrieb unter dem Namen Ceroslin eine dem Anscheine nach krystallinische Materie, welche er durch Ausziehen des Wachses mit Alkohol erhielt.

Die folgenden Versuche werden, wie ich hoffe, den Beweis liefern, dass das Palmenwachs aus zwei verschiedenen Stoffen besteht, wovon der eine alle Eigenschaften mit dem Wachse gemein hat, während der Andere alle Charaktere der Harze zeigt. Diese Mischung von Wachs und Harz ähnlichen Eigenschaften lassen sich dann auch leicht verstehen. Und wahrscheinlich ist es, dass, wenn mehrere Harze aus diesem Gesichtspuncte betrachtet würden, man zu demselben Resultate gelangen, und vielleicht dadurch das Studium dieser Körper vereinfacht würde.

Da das Wachs und das Harz, welche zusammen das Palmenwachs ausmachen, nicht dieselbe Löslichkeit in Alkohol haben, so ist dadurch die Möglichkeit an die Hand gegeben, diese beiden Substanzen von einander zu trennen. Zu diesem Zwecke ist es hinreichend, das Palmenwachs mit einem grossen Ueberschuss von siedendem Alkohol zu behandeln, wird dieser wieder kalt, so scheidet sich eine weisse gelatinöse Substanz ab. Dies ist Wachs, welches noch mit etwas Harz vermengt ist; dasselbe muss man nun durch öfters wiederholtes Auflösen in Alkohol abscheiden. Der kalt gewordene Alkohol enthält dann den harzigen Stoff; man dunstet ihn nun bis zu zwei Drittheilen ein, und lässt ihn kalt werden. Dabei scheidet sich ein Harz aus, das aber noch mit einer geringen Menge Wachs gemengt ist. Nun fährt man mit der Eindunstung so lange fort, bis nur noch ein Viertel der ursprünglichen Menge da ist. Dann erhält man den harzigen Stoff, der eine ausgezeichnet krystallinische Structur und blendende Weisse hat. In dem Alkohol bleibt dabei eine Substanz von unerträglich bitterem Geschmack, welche ein Alkaloïdsalz von unbekannter Natur zu sein scheint; mit der Untersuchung dieses bitteren Stoffes jedoch, glaubte ich mich nicht aufhalten zu müssen, da er ohnediess nur in sehr geringer Menge im Palmenwachs vorkommt. Das aus dem Palmenwachs gezogene Wachs schmilzt noch bei einer Temperatur, die unter der des siedenden Wassers ist; geschmol-

## 360 Boussingault, üb. Zusammensetz. des Palmenw.

zen ist es schwach gefärbt, zeigt aber alle physischen Eigenschaften des Bienenwachses; auch die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung sind ganz dieselben.

Zwei Analysen, die ich damit anstellte, gaben folgende Resultate:

I. Angewendete Substanz 0,397 Gramm. Kohlensäure 0,872, Wasser 0,350.

II. 0,308 Gramm. Kohlensäure 0,909, Wasser 0,369. — Hieraus erhält man:

	I.	II.
Kohlenstoff . . . .	0,812	0,816
Wasserstoff . . . .	0,113	0,133
Sauerstoff . . . .	0,057	0,051.
Das Bienenwachs enthält:	Kohlenstoff . . . .	0,818
	Wasserstoff . . . .	0,127
	Sauerstoff . . . .	0,055.

Das harzige Princip im Palmenwachs erfordert, um geschmolzen zu werden, eine höhere Temperatur, als die des siedenden Wassers. Wenn es geschmolzen worden ist, so hat es die Farbe und das Ansehen des Bernstein; beim Erkalten zerreisst es nach allen Richtungen. Seine chemischen Eigenschaften haben viele Aehnlichkeit mit den Unterharzen (*sous-résines*) des Herrn Bonastre. Es löst sich in Alkohol, aber weit besser in warmem, als kaltem. Gleich gut löst es sich in Aether und ätherischen Oelen. Wurde dieses Harz mit Kupferoxyd analysirt, so erhielt ich folgende Resultate:

I. Substanz 0,320 .	Kohlensäure 0,960 .	Wasser 0,333
II. - 0,334 .	- 1,011 .	- 0,346
III. - 0,262 .	- 0,880	

Daher:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . . .	0,831	0,837	0,833
Wasserstoff . . . .	0,115	0,115	
Sauerstoff . . . .	0,054	0,048	

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{40} H_{32} O$ , und es ist dieselbe Formel, die Herr Rose bei einer nur unlängst angestellten Analyse des Elemiharzes gefunden hat.

Keinem Zweifel unterliegt es, dass man mit Vortheil das Wachs aus dem Palmenwachs gewinnen könnte. Demnach kennen wir jetzt in den Gegenden, die zwischen den Tropen liegen, zwei Bäume, die in grosser Menge ein, dem Bienen-

wachs ganz ähnliches Wachs liefern können; es sind diess: 1) der hier oft erwähnte Ceroxylon Andicola, und 2) der Kuhbaum (*l'arbre de vache*), dessen milchichten Saft ich und Herr Rivero untersucht haben. Diese Milch, die der Kuhmilch gleicht, auch zu demselben Zwecke angewendet werden kann, enthält eine stark animalische Substanz, die der thierischen Faser ähnelt; und, in noch grösserer Menge Wachs, das dem schönsten Bienenwachse gleich ist. Der Ceroxylon und der Kuhbaum erfordern zu ihrem Gedeihen fast einerlei Umstände, und es ist wahrscheinlich, dass es möglich wäre, diese beiden Bäume im mittäglichen Frankreich, oder wenigstens auf der afrikanischen Küste einheimisch zu machen. Die Menge Wachs, welche man bei guter Pflege dieser Bäume gewinnen könnte, wäre so beträchtlich, dass sie ohne Zweifel einen bedeutenden Einfluss auf den jetzigen Preis des Bienenwachses ausüben würde.

---

# Färberei und Zeugdruck.

---

## I.

### *Ueber die Bestandtheile des Krapps und die Krappfärberei.*

Der zweiten Lieferung der Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preussen, 1835, ist als besondere Beilage eine *chemisch-technische Monographie des Krapps oder vergleichende Untersuchungen der Krappfarbstoffe und der verschiedenen Krappsorten: Alizari, Krapp, Munjeet und Râthe in ihrem Verhalten zur gebeizten Baumwollenfaser*, von Dr. F. F. Runge, beigegeben. Herr Prof. Runge hat in dieser höchst schätzbaren Arbeit, in derselben interessanten Weise wie in seiner bekannten *Farbenchemie*, die erhaltenen Resultate durch, mit chemischer Genauigkeit im Grossen dargestellte, Probemuster erläutert, indem er von dem Grundsatz ausging, dass nur das Färben selbst über ein Farbmateriale genügenden Aufschluss geben könne.

Soweit die Resultate ohne die Probemuster verständlich sind, theilen wir dieselben im Auszuge in Folgendem mit, müssen jedoch das für Färberei speciell sich interessirende Publicum auf das Original selbst verweisen, da es uns hier vorzüglich darauf ankommt, das Wesentlichste über die Natur der vom Verfasser unterschiedenen Farbestoffe des Krapps auszuzeichnen und im Uebrigen nur eine Probe der musterhaften Behandlung des Stoffes zu geben.

---

**Krappsorten.** Die in der Abhandlung erwähnten Krappsorten, durch Sachkenner bezogen, waren:

1) Alizari, oder levantische Krappwurzel, 22 Rthlr. der Centner.

2) Munjeet, einschl. Fracht, 28 Rthlr.

3) Avignon-Krapp, 27½ Rthlr.

4) Desgl., 20 Rthlr.

5) Elsasser Krapp, 25 Rthlr.

6) Holländischer Krapp, 25 Rthlr.

7) Speierscher Krapp, 28 Rthlr.

8) Herbströthe, 18 Rthlr.

9) Keimröthe, 12 Rthlr.

Da diese Sorten an der Luft verschiedene Mengen Feuchtigkeit anziehen, so wurden sie alle bei 80° getrocknet und dann erst abgewogen.

*Gebeizter Kattun.* — Für die Beurtheilung und die chemische Untersuchung des Krapps dient besonders der *Thonbeizkattun*. Er wird dargestellt, indem man das Zeug mit essigsaurer Thonerde, bereitet aus

30 Alaun

90 Bleizucker und

80 Wasser

tränkt, zwischen Walzen gleichförmig auspresst und schnell trocknet. Hierauf lässt man das gebeizte Zeug 8 Tage lang hängen, spült es in fließendem Wasser und nimmt es hernach noch durch siedendes. Zum Behuf der Darstellung der Probenmuster wurde es zuletzt durch destillirtes Wasser genommen.

Der *Eisenbeizkattun*, dessen in dieser Abhandlung Erwähnung geschehen, wird durch blosses Tränken des Zeuges mit einer Eisenaunaufösung (1 in 120 Wasser) und gleich darauf folgendes Spülen dargestellt. Eine so schwache Beizung lässt viel leichter die Eigenthümlichkeiten der färbenden Stoffe erkennen. Es verhält sich hiermit eben so, wie bei den Reactionsversuchen mit verdünnten Auflösungen der Reagentien.

*Zinnbeizkattun* wird eben so, wie der Eisenbeizkattun, mittelst einer Auflösung von 1 Zinnsalz in 50 reinem Wasser dargestellt.

*Bleibeizkattun* mit einer Bleizuckerauflösung von 1 Bleizucker in 30 Wasser. Auch hier wird das Zeug nach dem Tränken sogleich gespült. Es nimmt unter diesen Umständen hinlänglich viel Bleioxyd auf.

*Kupferbeizkattun* wird erhalten durch eine ähnliche Anwendung von Kupferammoniak. Auch diesem entzieht die Baumwollenfaser, schon beim blossen Eintauchen und darauf folgenden Spülen, so viel Kupferoxyd, als zur Hervorbringung hinlänglich dunkler Farben erforderlich ist.

Ueber das Einzelne der Beizen- und Beizkattundarstellung vergleiche man meine „Farbenchemie, L. Berlin bei Mittler 1834.“

*Probefärben.* — Der gebeizte Kattun wird in der Hand des Chemikers zu einem Instrument, mittelst welchem er den Stoff einer zweifachen Prüfung, einer qualitativen und quantitativen, unterwerfen kann. Die eigenthümlichen Farbenüancen, welche der Farbestoff in Verbindung mit dem Kattun hervorbringt, zeigen ihm die *Güte*, und der Grad, oder die Stärke des Gefärbtseins zeigt ihm den *Werth* desselben an. Bei einem richtigen Verfahren kann man beide Ergebnisse, worin zugleich auch die Eigenthümlichkeit des Stoffes aufs deutlichste ausgesprochen ist, durch *einen* Versuch erhalten.

Man wiegt eine kleine Menge des Farbstoffs oder Farbmaterials ab, erwärmt sie mit reinem Wasser in einer Porcellanschale über einer Weingeistflamme, bringt nun den zu färbenden, in gleiche Theile getheilten, Beizkattun stückweise und nach einander hinein und färbt aus, indem man die Hitze nach und nach bis zum Sieden steigert. Wenn man bemerkt, dass das zuerst hineingebrachte Kattunstückchen nicht mehr an Farbe zunimmt, wird es herausgenommen, in wenig Wasser gespült und dieses der Flotte wieder zugesetzt. Jetzt verfährt man mit einem zweiten, dritten und vierten Stückchen Kattun eben so, bis endlich der Punct kommt, wo die Flotte an Farbestoff erschöpft ist, und folglich sich der Kattun nicht mehr färbt.

Nach dem Trocknen werden nun die Kattunstückchen, welche eine gleiche Sättigung erlangt haben, gewogen und hiernach die färbende Kraft des Stoffes geschätzt. Auf diese Weise habe ich das Sättigungsvermögen der unten abgehandelten 3 Krapppigmente bestimmt. — Wenn ein Farbmateriale aus mehreren Farbstoffen gemischt ist, so kann man durch dieses Nacheinanderfärben eine theilweise Scheidung bewirken. Man erhält dann im Anfang und am Ende ganz verschiedene Nüancen, wovon ich ein durch 5 Probemuster erläutertes Beispiel in

meiner Farbenchemie S. 174 gegeben. Auch bei sogenannten einfachen Farbmaterialien, wie bei Krapp, kann man durch dieses Verfahren zeigen, dass er mehrere färbende Stoffe enthalte. Auch diess habe ich in meiner Farbenchemie S. 39 durch 3 Probemuster zu veranschaulichen gesucht. Da in allen diesen Fällen die zuerst gefärbten Kattunstückchen sich gleichsam mit Farbstoff übersättigen und eine Nüance, einen Farbton erlangen, der dem Färber nicht immer erwünscht sein kann, wie es z. B. bei No. 3 \*) der gesättigten Verbindung des Krapppurpurs mit Thonbeizkattun der Fall ist, so sind noch andere Versuche nöthig, um das Verhältniss auszumitteln, in welchem Farbstoff und Zeug genommen werden müssen, um eine *bestimmte* Nüance zu erzeugen. Diess geschieht dadurch, dass man (nachdem das Verhältniss ausgemittelt ist, in welchem das Zeug die grösste Menge des Farbstoffes aufzunehmen vermag) mit demselben Gewichte Farbstoff, aber verschiedenen Gewichten Kattuns, etwa dem Doppelten, Dreifachen, Vierfachen des frühern Quantum, noch mehrere Probefärbungen macht, den Kattun aber nicht theilweise und nach einander, sondern auf einmal in die Flotte bringt. Durch solche Färbungen mit steigender Kattunmenge bin ich zu dem Resultate gelangt, dass 1 Krapppurpur mit 80 Zeug noch ein sattes Roth hervorbringt, wie es in No. 4 sich darstellt. Besonders um einen Farbstoff chemisch zu charakterisiren und seine Verschiedenheit von einem andern ähnlichen darzuthun, ist es, wie oben angegeben, nothwendig, den Farbstoff im Ueberschuss zum zu färbenden Zeuge anzuwenden. Nur auf solche Weise ist es mir gelungen, das Krapproth vom Krapppurpur aufs bestimmteste zu unterscheiden. Anders ist es dagegen, wenn es darauf ankommt, das Färbevermögen eines Farbstoffs, im Vergleich zu einem andern ähnlichen, mit Genauigkeit zu messen. Hier lassen gesättigte, oder zu dunkle Farbverbindungen keinen richtigen Vergleich zu. Man muss daher umgekehrt verfahren und das Zeug im Ueberschuss zum Färbenden nehmen. Es ist dieses Verfahren bei Anfertigung der Tafeln für die Schätzung verschiedener Krappsorten beobachtet worden.

\*) Diese und die folgenden Zahlangaben beziehen sich auf die dem Originale beigegebenen Probemuster.



Der Färbungsapparat des Verf. besteht in einem Dampf- und Färbekessel nebst Kühlrohr und Kühlfass. Die Temperatur erreicht darin 78 — 79° R.

*Von den Bestandtheilen des Krapps.*

Die Krappwurzel gehört rücksichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu den sehr merkwürdigen. Es lassen sich daraus 7 verschiedene Stoffe darstellen, unter denen 6 eigenthümlich gefärbte Verbindungen bilden, wovon 3 wirkliche Pigmente sind. Durch folgende allgemeine Kennzeichen unterscheiden sich diese Stoffe unter sich und von einander. Ihre Benennung ist von ihren vorzüglichen Eigenschaften abgeleitet.

1) *Krapppurpur* stellt ein orangefarbenes krystallinisches Pulver dar. Er ertheilt dem gebeizten Kattun eine *tief braunrothe Purpurfarbe*, wenn er im Ueberschuss zum Färben angewendet wird. Ist dagegen der Kattun im Ueberschuss, so giebt er ein *glänzendes Hochroth*. Siedende Alaunauflösung bildet mit dem Krapppurpur eine *kirschrothe* Auflösung, die beim Erkalten dieselbe Farbe behält und keinen Farbestoff fallen lässt, sofern dieser nicht im Ueberschuss vorhanden war. Kalilauge löst ihn mit *prächtig kirschrother* Farbe auf. Kohlensaure Sodaauflösung bildet eine *kirschrothe* Flüssigkeit, deren Farbe durch Kali nicht geändert wird. Schwefelsäure löst ihn mit *hochrother* Farbe auf.

2) *Krapproth* stellt ein braungelbes krystallinisches Pulver dar. Es ertheilt dem gebeizten Kattun eine *dunkelrothe* Farbe, wenn es im Ueberschuss zum Färben angewendet wird. Ist dagegen der Kattun im Ueberschuss, so giebt es ein *ziegelfarbenes Rosa*. Siedende Alaunauflösung bildet mit dem Krapproth *keine* Auflösung. Wenn dieselbe erfolgt, so rührt sie vom beigemengten Krapppurpur oder Krapporange her. Kalilauge löst es mit *prächtig veilchenblauer* Farbe auf. Kohlensaure Sodaauflösung bildet eine *rothe* Flüssigkeit, die durch Kali gelbläuet wird. Schwefelsäure löst es mit *ziegelrother* Farbe auf.

3) *Krapporange* stellt ein gelbes krystallinisches Pulver dar. Es ertheilt dem gebeizten Kattun eine *glänzende Orange*farbe, wenn es im Ueberschuss zum Färben angewendet wird. Ist der Kattun im Ueberschuss, so erhält man dieselbe Nüance, nur blässer. Siedende Alaunauflösung bildet mit dem Krapp-

orange eine *orangegelbe* Auflösung, die beim Erkalten nur wenig Farbstoff fallen lässt. Kalilauge löst es mit *dunkler Rosa-farbe* auf. Kohlensaure Sodaauflösung bildet eine *orangefarbne* Flüssigkeit. Schwefelsäure löst es mit gelber Orangefarbe auf.

4) *Krappgelb* stellt eine gelbe gummiartige Masse dar. Es ertheilt dem gepelzten Kattun nur eine blasse Nankingfarbe und ist kein eigentliches Pigment.

5) *Krappbraun* stellt eine schwarzbraune, trockne Masse dar. Es ertheilt dem gepelzten Kattun keine Farbe, da es weder im Wasser noch im Weingeist auflöslich ist.

6) *Krappsäure* ist eine farblose Säure, die beim Färben nicht in Betracht kommt.

7) *Rubiacensäure* ist ebenfalls eine farblose Säure, die durch Erhitzen mit Salzsäure in einen Stoff verwandelt wird, der damit eine schöne *blaue* Verbindung bildet. Diese Farbe lässt sich nicht auf den Kattun übertragen.

Von diesen Stoffen verdienen in technischer Beziehung nur die 3 zuerst genannten eine nähere Berücksichtigung.

#### Vom Krapppurpur.

Die Darstellung des reinen Krapppurpurs im Grossen ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden. Sie besteht in folgenden Operationen:

- 1) Auswaschen des Krapps mit Wasser von 11° bis 16° R.
- 2) Auskochen des gewaschenen Krapps mit starker Alaunauflösung.
- 3) Fällung des Krapppurpurs aus der Alaunauflösung mittelst Schwefelsäure.
- 4) Ausfässen und Auskochen des gefällten Krapppurpurs mit Wasser und hierauf mit Salzsäure enthaltendem Wasser.
- 5) Ausziehen des ausgekochten Krapppurpurs mit Weingeist von 90%.
- 6) Verdunsten der weingeistigen Auflösung des Krapppurpurs bis zum Krystallisationspunct.
- 7) Wiederauflösen des krystallisirten Krapppurpurs in heissem Weingeist und abermaligem Krystallisiren.

Der so erhaltene Krapppurpur stellt ein lockeres, meist krystallinisches Pulver dar, von schöner orangegelber Farbe, etwas dunkler als die Farbe des Probemusters No. 1.

Das Auswaschen gemahlner Krappe ist umständlich und mit Verlust verbunden. Die unverkleinert im Handel zu habende Alizari ist dagegen sehr leicht auszuwaschen, sie wurde demnach zur Darstellung des Krapppurpurs verwendet. Um die Alizari, die unter allen Krappsorten die grösste Menge nicht färbender, durch Wasser ausziehbarer, Stoffe enthält, möglichst vollständig an letzterem zu erschöpfen, muss sie im gröblich zerschnittenen Zustande 6 Mal 12 Stunden lang mit frischem Wasser eingeweicht und ausgewaschen werden. Um hier Zeit und Wasser zu sparen, stellt man 6 Fässer, die unten eine Abziehhahn haben, neben einander, füllt sie zur Hälfte mit Alizari und giesst anfangs nur das erste Fass voll Wasser. Nach 12 Stunden zieht man das erste Wasser ab und giesst es auf die Alizari im Fasse No. 2. Gleichzeitig wird das erste Fass wiederum mit frischem Wasser angefüllt. Nach abermals 12 Stunden kommt das Wasser des Fasses No. 2 auf die Alizari im Fasse No. 3, das des erstern auf die Alizari des zweiten und auf die des ersten giesst man wieder frisches Wasser. So geht es fort, bis das erste Fass 6 Mal frisches Wasser bekommen hat. Die Alizari dieses Fasses ist nun hinlänglich ausgewaschen und wird zur Darstellung des Krapppurpurs verwendet. 4 Pfund gröblich geschnittene Alizari wiegen nach 6maligem Auswaschen in noch nassem Zustande  $15\frac{1}{2}$  Pfund. Sie ist sehr weich und lässt sich leicht zu Brei zerstampfen.

Um gepulverten Krapp, behufs der Darstellung des Krapppurpurs, ohne vielen Verlust an Farbstoff auszuwaschen, muss man ihn mit Wasser zum Brei angerührt gähren lassen und nun, wie oben angegeben, verfahren.

Um aus der ausgewaschenen Alizari den Krapppurpur zu scheiden, werden:

15 $\frac{1}{2}$  Pfund noch nasse Alizari mit

12 Pfund Alaun und

70 Pfund Wasser

eine Stunde lang gekocht und die rothe Flüssigkeit, welche eine Verbindung von Krapppurpur mit Alaunauflösung ist, abgeseiht. Hierauf bringt man auf den Wurzelrückstand von Neuem

6 Pfund Alaun und

70 Pfund Wasser,

kocht eine halbe Stunde lang, seihet das Flüssige ab, mischt es mit dem ersten Absud und lässt es 4 Tage lang ruhig stehen, zum Klären.

Die ausgekochten Wurzeln werden nun noch mit 70 Pfund Wasser ausgekocht und die Abkochung wird statt des Wassers zur ähnlichen Behandlung von frischer Alizari verwendet.

Wenn die krappurpurhaltige Alaunauflösung völlig klar geworden ist, und eine schöne dunkle Rosafarbe besitzt, wird sie von dem braunen Bodensatz, welcher grösstentheils Krapp-  
roth ist, abgelassen und mit einem Gemisch aus

8 Pfund Schwefelsäure und

9 Pfund Wasser

versetzt und wohl umgerührt. Nach einigen Tagen erscheint die Flüssigkeit blassgelb gefärbt und gelbrothe Flocken haben sich ausgeschieden. Diese werden auf einem Filter gesammelt und mit reinem Wasser ausgesüsst. Sie betragen getrocknet  $1\frac{1}{2}$  Loth und sind ein unreiner Krapppurpur, der noch Krappgelb, Krapporange und Thonerde enthält, denn er löst sich jetzt nur zu einem kleinen Theil in heissem Wasser, zu einem etwas grösseren in Weingeist auf.

Um nun den Krapppurpur von allem Fremdartigen zu trennen, wird der eben erwähnte Niederschlag mit vielem Wasser, und dann mit Salzsäure und Wasser mehrere Male ausgekocht, ausgesüsst, getrocknet, hierauf mit Weingeist von 85 bis 90% siedend behandelt und noch heiss filtrirt. Man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit, die bis zur Salzhaul abgedampft beim Erkalten den Krapppurpur als orangefarbne, krystallinische Körner fallen lässt. Diese werden durchs Filter geschieden, und durch nochmaliges Auflösen in Weingeist und wiederholte Krystallisation von der noch anhängenden Mutterlauge getrennt. Endlich löst man ihn noch in Aether auf, der eine braune Materie hinterlässt.

Diess Verfahren ist, wie man sieht, keineswegs technisch-praktisch, es musste aber befolgt werden, um diesen Farbstoff und sein Verhalten in der reinsten Gestalt kennen zu lernen. Weiter unten werde ich Gelegenheit nehmen, über wohlfeilere Darstellungsarten des Färbenden im Krapp zu sprechen.

Die verhältnissmässig grosse Menge Alana, welche zum Abscheiden des Krapppurpurs aus der Krappwurzel erforderlich

ist, kann wieder gewonnen und dadurch zu gute gemacht werden, dass man die mit Schwefelsäure versetzte Alaunlösung, aus welcher der Krapppurpur gefällt und geschieden ist, in Bleigefässen verdunstet, damit sich der Alaun durch Krystallisation abscheide. Die Mutterlauge ist dann alauhaltige Schwefelsäure, die wieder zum Fälln des Krapppurpurs dienen kann, so wie man den Alaun, durch Umkrystallisation von der abhängenden Schwefelsäure befreit, wieder zum Ausziehen von Krapppurpur verwendet. Durch eine solche Verfahrensart kommt der Krapppurpur bedeutend wohlfeiler zu stehen.

*Verhalten des Krapppurpurs.* Das Verhalten des Krapppurpurs, in sofern es den Färber angeht, ist folgendes.

Beim vorsichtigen Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt der Krapppurpur zu einer dunkelbraunen, zähen Flüssigkeit, aus der sich rothe Dämpfe erheben, welche sich nicht in Gestalt von Nadeln, sondern als rother Anflug und braanrothe zähe Masse an der Glaswand sammeln. Beim ferneren Erhitzen kann man ihn die Glasröhre entlang treiben, wobei sich diese stets mit schwarzer Kohle überzieht, so dass also das einmal Sublimirte nicht ohne Zersetzung von Neuem zu sublimiren ist. Es färbt Thon- und Eisenbeizkattun eben so wie der Krapppurpur selbst, auch löst es sich mit *kirschrother* Farbe in Kalilauge auf. In ganz reinem Wasser löst sich der Krapppurpur durch Erhitzen mit einer dunklen Rosafarbe auf. In kaltem Wasser ist er schwer auflöslich. Eine heiss bereitete Auflösung lässt jedoch beim Erkalten keinen Krapppurpur in Flocken fallen. Säuren verändern die rosenfarbene Auflösung ins Gelbe.

Im *Brunnen- oder kalkhaltigen Wasser* löst sich der Krapppurpur erst dann, wenn ein Theil desselben bereits mit allem Kalk zu einem *dunkelrothen* Lack niedergefallen ist. Das Färben mit Krapppurpur muss daher mit einem ganz kalkfreien Wasser geschehen, sonst ist der Verlust an Farbstoff sehr gross.

*Weingeist, Alkohol und Aether* lösen den Krapppurpur sehr leicht mit orangegelber Farbe auf. Nach dem Verdunsten des Flüssigen bleibt des Krapppurpur als ein *hochorangegeß gefärbtes*, krystallinisches Pulver zurück. Mischt man an einer heissen concentrirten weingeistigen Auflösung des Krapppurpurs Wasser, so bemerkt man ein Schillern der Flüssigkeit,

hervorgebracht durch die Abscheidung einer Menge seidenartig glänzender Krystalle, die in derselben schwimmen.

*Verdünnte Säuren* lösen den Krapppurpur bei der Siedhitze mit gelber Farbe auf, beim Erkalten scheidet er sich in orangegelben Flocken wieder ab.

*Ammoniakflüssigkeit* bildet mit dem Krapppurpur eine *prächtig hochrothe* Flüssigkeit, die, auf ungebeizten Kattun gedruckt und nach dem Trocknen in heissem Wasser ausgewaschen, ein helles Rosa hinterlässt. Drückt man sie auf mit Thonbeize gebeizten Kattun und wäscht gleichfalls in siedendem Wasser aus, so erhält man ein schönes Mittelroth, das in Hinsicht der Tiefe mit der Farbe des Probemusters Nr. 43 übereinstimmt.

*Kalilauge* löst den Krapppurpur mit *prächtig kirschrother* Farbe auf und giebt als Tafeldruck angewendet auf ungebeiztem Kattun, nach dem Reinigen mit heissem Wasser, ein blaßes Rosa. Auf gebeiztem Kattun erhält man unter denselben Umständen ein sattes Dunkelroth, welches der Farbe des Probemusters Nr. 44 nahe kommt.

Dem ungebeizten Kattun ertheilt die weingeistige Auflösung des Krapppurpurs eine Rosafarbe, welche durch Alkalien geröthet wird. Der mit Thonbeize gebeizte Kattun erhält beim wirklichen Ausfärben in der Siedhitze, je nach der Menge des zum Färben angewendeten Purpurs, eine verschiedene Farbe.

1 Purpur auf 16 geb. Zeug giebt ein *dunkles Braunroth*.

1 Purpur auf 40 geb. Zeug giebt ein *sattes Purpurroth*.

1 Purpur auf 80 geb. Zeug giebt ein *sattes Hochroth*.

*Kleie* der Flotte zugesetzt, nūancirt diese Farben, macht sie heller und scharlachähnlicher. Viel Kleie schadet, weil, unter Bildung eines rothen Lacks, viel Farbstoff verloren geht. So fällt bei

240 Kleie auf 1 Purpur und 40 geb. Zeug

die Nūance nur halb so dunkel aus, als die, wozu keine Kleie genommen wurde. Das beste Verhältniss ist, eine dem Gewicht des Zeuges gleichkommende Menge Kleie zu nehmen, wie die Nebeneinanderstellung der Proben des Originals beweist.

Diese Proben machen zugleich das grosse Färbungsvermögen anschaulich, welches der Krapppurpur besitzt. Es reicht 1 Pfund davon hin, 80 Pfund des Probezeuges, welche bei

6 $\frac{1}{2}$  Viertel Breite 787 Ellen betragen, in der Nüance zu färben, wie sie die beiden Probemuster Nr. 4 und 5 darstellen.

Ein Zusatz von *Kreide* ist hier entschieden *schädlich*. Kocht man 1 Krapppurpur und 1 Kreide mit viel Wasser, so bildet sich kein Niederschlag, sondern eine hochrothe Auflösung, in welcher jedoch 80 geb. Zeug beim Ausfärben nur halb so dunkel werden, als Nr. 4. Zugleich setzt sich an den Gefässrand ein schöner rother Lack. Vermehrt man das Kreideverhältniss, so kommt endlich ein Punct, wo aller Krapppurpur von der Kalkerde in Beschlag genommen und in rothen Lack verwandelt ist. Die Flotte färbt nun nicht mehr. Ein Zusatz von Kreide beim Färben mit Krapp ist also, was den Krapppurpur betrifft, immer *schädlich*. Diess kann aber durch andere Stoffe des Krapps, welche die Kreide vorzugsweise in Beschlag nehmen, gemildert oder beseitigt werden, wie z. B. durch das Krapproth.

Mit Kattun, welcher behufs der Türkischrothfärbung geölt und gebeizt ist, bildet der Krapppurpur kein wirkliches Türkischroth. Es hat *zu viel Bläuliches* und es müssen, um ersteres zu erzeugen, die gewöhnlichen Operationen des Avivirens damit vorgenommen werden. Ohne diese ist es aber schon bei Weitem lebendiger als Nr. 4 und fällt, wenn man wie dort auf 80 Zeug 1 Purpur anwendet, noch einmal so dunkel aus, so dass man also bei Anwendung von geöltem Kattun 50 pCt. Farbstoff spart. — Da sich ein solcher Oelkattun nur im Grossen darstellen lässt, und ich nicht die hinlängliche Menge aus den Fabriken erhalten konnte, so kann ich leider kein Probemuster beifügen.

Mit Zinn-, Blei-, Kupfer- und Eisenbeizen giebt der Krapppurpur Farben, die von Roth durch Braunroth und Braun ins Blaue übergehn.

Die Farbe mit Zinnbeize ist *rosa*,  
 mit Bleibeize ist *ponceau*,  
 mit Kupferbeize ist *rothbraun* und endlich  
 mit Eisenbeize ist *violett*.

Alle diese Farben haben, bei Anwendung einer schwachen Beizung, deren Darstellung oben angegeben, einen angenehmen vollen Ton; sie sind aber nicht von der Schönheit, dass es lohnte, diess theure Farbmateriale dazu zu verwenden.

Durch Seife, kohlensaure Soda und Kleie wird weder das dunkle, noch das helle Roth des Krapppurpurs Nr. 3 und Nr. 4. bedeutend verändert. Unter diesen wirkt aber doch *Seife* schädlich ein, wenn man sie in zu grossem Verhältniss anwendet. Kocht man z. B. die dunkle Farbe Nr. 3  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit 1 Seife auf 3 Zeug und 240 Wasser, so verliert die Farbe etwas von ihrem Luster und wird auch heller, indess das Seifenwasser sich röthlich färbt. Dasselbe ist mit der hellen Farbe Nr. 4, wiewohl in einem geringeren Masse, der Fall. *Kohlensaure Soda* in dem Verhältniss von 1 Soda auf 8 Zeug und 240 Wasser wirkt bei einem viertelstündigen Kochen vortheilhaft ein. Bei der dunkeln Probe Nr. 3 färbt sich die Flüssigkeit etwas röthlich, bei der hellen Nr. 5 färbt sie sich gar nicht. Die Nüancen werden nicht merklich geändert. — *Kleie* ist ohne nachtheilige Wirkung auf beide Farben. Nimmt man auf 1 Zeug 3 Kleie und 240 Wasser und kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, so entzieht die Kleie keine Farbe und nur die Flüssigkeit von der dunkeln Probe Nr. 3 färbt sich im höchst geringen Grade röthlich. Die Nüancen werden nicht merklich geändert. Aus diesem Verhalten ist es nun klar, dass es vorzugsweise die Verbindung von Krapppurpur mit der Thonerde ist, welche das sogenannte Krapppurpur oder das Türkischroth bildet, und dass sie auch im gemeinen Krapproth den Hauptbestandtheil ausmacht. Seife, Soda und Kleie, die nach dem Obigen diese Verbindung nicht angreifen, oder doch nicht zu ihrem Nachtheil ändern, dienen daher beim Aviviren dazu, durch Entfernung des die Farbe Trübenden, dieselbe gleichsam bloss zu legen und sichtbar zu machen. Auf gleiche Weise wirkt das *Licht*, gegen welches diese Farbe, selbst auf ungeöltem Zeuge, so beständig ist, dass eine 60stündige Einwirkung der Julisonne sie zwar heller und glanzloser macht, allein lange nicht in dem Grade, wie es mit dem Krapproth Nr. 2 der Fall ist.

Für den Krapppurpur als Farbmateriel ist es demnach charakteristisch, dass seine Verbindung mit Thonerde, namentlich die hellere Nr. 4, weder durch Zusätze beim Färben, noch durch chemische Mittel u. s. w. nach dem Färben einer Verbesserung fähig ist, etwa den Scharlachten abgerechnet, welchen ihm die Kleie bei Nr. 5 ertheilt. Mit dem Krapproth



verhält es sich wesentlich anders. Diess giebt für sich ein sehr unangenehmes Roth, wie Nr. 2 beweist, und nur Kreide oder Kleie geben ihm eine schöne Nüance, wie unten gezeigt werden wird.

#### *Vom Krapproth.*

Die Darstellung des Krapproths und seine Trennung vom Krapppurpur beruht auf Unauflöslichkeit desselben in starker Alaunauflösung. Wenn man, wie bei der Darstellung des Krapppurpurs angegeben, den gewaschenen Krapp mit Alaunauflösung kocht, so sondert sich ein braunrother Niederschlag ab, der viel Krapproth enthält. Aus diesem wird dasselbe dargestellt, indem man ihn mehrere Male mit schwacher Salzsäure ansucht, gut auswäscht und mit Weingeist in der Siedhitze behandelt. Dieser giebt eine dunkelbraunroth gefärbte Tinctur, die nach dem Abdampfen bis zur Salzhaut und dem Erkalten einen orangegelben Niederschlag fallen lässt. Mit kaltem Weingeist ausgewaschen besteht er aus Krapproth, dem noch viel Krapppurpur beigemischt ist. Letzteren trennt man durch ein Auskochen mit Alaunauflösung, was so oft wiederholt werden muss, als diese sich noch roth färbt. Da beide Farbstoffe eine harzige Beschaffenheit haben; so muss man sie, um die Einwirkung des Alauns zu erleichtern, vorher in wenig Weingeist auflösen und so der Alaunauflösung zusetzen. Wenn man auf den Punct gelangt ist, wo die Alaunauflösung farblos bleibt, also kein Krapppurpur mehr vorhanden ist, so süsst man den gelben Niederschlag wohl aus, trocknet ihn und löst ihn in Aether auf. Die ätherische Auflösung lässt man freiwillig verdunsten und erhält dann das Krapproth als ein bräunlichgelbes krystallinisches Pulver.

*Verhalten des Krapproths.* — Das Verhalten des Krapproths, insofern es den Färber besonders angeht, ist folgendes:

Beim vorsichtigen Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt das Krapproth zu einer dunkel orangefarbenen Flüssigkeit und verflüchtigt sich unter Hinterlassung von etwas Kohle in gelben Dämpfen, die sich zu glänzend orangefarbenen Nadeln verdichten. Beim fernern Erhitzen kann man sie die Glasröhre entlang treiben, ohne dass ein kohligter Rückstand bleibt, so dass also das einmal Sublimirte ohne Zersetzung von Neuem zu sublimiren ist. Es färbt Thon- und Eisenbeizkattun eben so wie

das Krapproth selbst, das Roth hat aber mehr Feuer, als das des unsublimirten. — Auch das sublimirte Krapproth löst sich mit blauer Farbe in Kalilauge.

In ganz reinem Wasser löst sich das Krapproth durch Erhitzen mit dunkelgelber Farbe auf. In kaltem Wasser ist es sehr schwer auflöslich. Eine heiss bereitete Auflösung lässt beim Erkalten das Krapproth zum Theil in orangegelben Flokken fallen. Säuren verändern die dunkelgelbe Auflösung in eine hellgelbe. In Brunnen- oder kalkhaltigem Wasser löst sich das Krapproth mit purpurrother Farbe, unter Bildung eines blaugefärbten Lacks. Ein Stückchen Thonbeizkattun erhält darin keine mittelrothe Farbe, wie Nr. 2, sondern eine dunkelbraunrothe glänzende Purpurfarbe. Kreide bewirkt, wie unten gezeigt werden wird, dasselbe und begründet so einen technisch sehr wichtigen, merkwürdigen Unterschied vom Krapppurpur.

Weingeist, Alkohol und Aether lösen das Krapproth mit röthlich-gelber Farbe. Nach dem Verdunsten des Flüssigen bleibt es als ein bräunlich-gelbes, krystallinisches Pulver zurück. Mischt man zu einer heissen concentrirten weingeistigen Auflösung des Krapproths Wasser, so bemerkt man ein Schillern von einer Menge seidenartig glänzender Krystalle, die in der Flüssigkeit schwimmen.

Verdünnte Säuren lösen das Krapproth mit gelber Farbe auf, beim Erkalten scheiden sich orangegelbe Flokken ab.

Ammoniak bildet mit dem Krapproth eine prächtig purpurrothe Flüssigkeit, die auf angebeizten Kattun gedruckt und nach dem Trocknen in heissem Wasser gewaschen, ein dunkles Rosa ohne Glanz hinterlässt. Drückt man auf mit Thonbeize gebeizten Kattun und wäscht gleichfalls in siedendem Wasser aus, so erhält man ein Roth, wie das Probemuster Nr. 38, aber ohne Lebhaftigkeit.

Kalilauge löst das Krapproth mit prächtig veilchenblauer Farbe, die durch einen Ueberschuss an Krapproth ins Purpurne übergeht. Zum Tafeldruck angewendet, giebt es keine bessern Resultate als die Ammoniakverbindung.

Dem ungebeizten Kattun ertheilt die weingeistige Auflösung des Krapproths eine rostgelbe Farbe. Durch Aufdrucken

von ätzenden Alkalien, besonders Baryt, entstehen schöne, blaue Muster, die aber keinen Bestand haben.

Dem mit Thonbeize gebeizten Kattun ertheilt das Krapproth eine dunkelrothe Farbe ohne Feuer und Schönheit. Auf 28 Zeug ist 1 Krapproth zur Sättigung hinlänglich.

Wendet man mehr zum Färben an, so wird die Farbe nicht dunkler und der Ueberschuss bleibt in der Fette.

Ein Kleiezusatz beim Färben ist von einer sehr vortheilhaften Wirkung. Die *Kleie* macht die Farbe bedeutend *dunkler* und *röther*. Es ist viel nöthig, um die Farbe vollständig zu entwickeln.

Das beste Verhältnis ist, das *6fache* des Zeuggewichts, oder 128 Kleie auf 1 Krapproth und 22 Zeug zu nehmen, wie die Probemuster zeigen.

Wenn ein Zusatz von *Kreide* beim Färben mit Krapppurpur sehr schädlich war, so ist er dagegen hier von ganz auffallend *vortheilhafter* Wirkung. Kocht man 1 Krapproth und 1 Kreide mit hinlänglichem Wasser, so färbt sich die vorher gelbe Flotte *dunkelpurpurroth* und 22 Thonbeizkattun nehmen darin eine Farbe an, die nur um wenig heller ist, als das mit Krapppurpur gesättigte Probemuster Nr. 3; auch der ziegelrothe Farbenton ist ganz verschwunden und dabei ist während des Färbens noch viel Lack in der Flotte entstanden; also Farbstoff verloren gegangen. Mehr Kreide, z. B. noch einmal so viel, giebt auch ein gutes Resultat, indem die Farbe das mit Krapproth erzeugte Roth mit Kleie Nr. 7 noch um das Doppelte an Dunkelheit übertrifft; im Allgemeinen ist jedoch eine grössere Menge schädlich, weil dann die Farbe heller als mit 1 Kreide ausfällt, da sich sehr viel rother Lack bildet.

Diese auffallende Wirkung der Kreide aufs Krapproth erklärt nun die vielfältig erprobte Nützlichkeit des Kreidezusatzes beim Ausfärben mit bestimmten Krappsorten. In diesen macht wahrscheinlich das Krapproth den Hauptbestandtheil aus. Auch begründet sie einen wesentlichen Unterschied zwischen Krapppurpur und Krapproth, da bei ersterem, wie bereits gesagt, ein Kreidezusatz nicht vortheilhaft wirkt. Man hat daher sehr das Mengenverhältniss der Kreide zu berücksichtigen; es sollte sich eigentlich genau nach dem Gehalt der Krappsor-

ten an Krapproth richten, sonst verliert man an Krapppurpur, was man an Krapproth gewinnt.

Noch bei weitem auffallender ist die Wirkung der Kreide auf das Krapproth beim Ausfärben von Kattun, welcher Bebufs der Türkischrothfärbung geblüt und gebeizt ist. Ohne Kreidezusatz nimmt der letztere nur ein *schmuziges höchst glanzloses Braunroth* an, das durchs Aviviren nicht gewinnt, mit Kreide dagegen erhält man, ohne alles Aviviren, ein *wirkliches Türkischroth*, mit einem reinen Scharlachton. Mit dem besten schweizer Türkischroth verglichen, weicht obiges nur in sofern ab, als ihm die, diesem eigenthümliche, rosa oder bläuliche Beimischung fehlt, die nur der Krapppurpur mit dem Oelkattun zu geben vermag. Da nun beide Farbentöne, der scharlachrothe und der purpurrothe, sich im schweizer Türkischroth gemischt befinden, so ist dieses als eine *zweifache Verbindung*, nämlich des Krapppurpurs und des Krapproths mit dem gebeizten Oelkattun zu betrachten, und man wird es künftig in der Gewalt haben, seine Nüancen nach Gefallen zu mischen; soll es scharlachähnlicher sein, so wendet man mehr Krapproth, soll es purpurähnlicher sein, so wendet man mehr Krapppurpur an.

Schon beim Krapppurpur ist angemerkt, dass 160 Oelkattun durch 1 Krapppurpur noch schöner, satter und dunkler gefärbt werden, als die Hälfte, oder 80, gewöhnlicher Thonbeizkattun; hier beim Krapproth stellt sich das Verhältniss noch vortheilhafter. Färbt man auch hier die *doppelte* Zeugmenge, nämlich 44 Oelkattun mit 1 Krapproth und 1 Kreide, so erhält man eine Farbe, die noch einmal so intensiv ist, als No. 3, wo auf 44 Thonbeizkattun das Doppelte von Krapproth in Anwendung gekommen, und überdiess bildet sich in der Flotte noch eine beträchtliche Menge rother Lack. Dieses über alle Erwartung günstige Resultat lässt für die Zukunft eine *ausgedehnte* Anwendung des Krapproths in der Färberei erwarten.

Mit Zinn-, Blei- und Kupferbeizen giebt das Krapproth nur unansehnliche Farben, nämlich: gelbröthliche, rothbräunliche und violettbräunliche, mit Eisenbeize bildet es dagegen, bei Anwendung einer schwachen Beizung durch Eintauchen in die Beize und gleich darauf folgendes Spülen, ein sehr *schönes Lilaviolett*, das bei dem Kreidezusatz sehr dunkel ausfällt.

Hiernach ist es also das Krapproth, welches vorzugsweise die violetten und lila Farben hervorbringt, die man mittelst Avignonkrapp und schwachen Eisenbeizen erhält. Das Violett des Krapppurpurs ist zwar auch ein schönes, allein es fehlt ihm der angenehme blaue Thon, der das Krapprothviolett auszeichnet. Wenn demnach die Thonerde die eigentliche Beize für den Krapppurpur ist, indem letzterer damit ohne allen Zusatz das möglichst schöne Roth giebt, so ist es das Eisenoxyd für Krapproth in Bezug auf Lilaviolett, welches beide in Verbindung darstellen.

Seife, kohlensaure Soda und Kleie wirken verschieden auf das Krapproth, je nachdem dasselbe ohne oder mit einem Zusatz von Kreide ausgefärbt worden. Das ohne Kreide dargestellte wird nämlich durch Seife, in dem Verhältniss von 1 Seife auf 3 Zeug, bedeutend angegriffen, wird blass und noch glanzloser als vorher, indess das mit Kreide ausgefärbte, selbst durch ein noch längeres Kochen, fast gar nichts verliert, obgleich das Seifwasser sich röthlich färbt. Kohlensaure Soda in dem Verhältniss von 1 zu 8 Zeug wirkt auf beide Rothe vortheilhaft. Das Roth ohne Kreide macht sie etwas röther, entzieht aber ziemlich viel Farbe, wie das Rothwerden der Flüssigkeit beweist. Das Roth mit Kreide wird ebenfalls lebendiger, aber das Alkali entzieht ihm fast gar keine Farbe. Es ist also echter als jenes. Ein viertelstündiges Kochen von 3 Kleie auf 1 Zeug in 240 Wasser ist ohne alle Wirkung auf beide Roth, auch nimmt weder die Flüssigkeit, noch die Kleie selbst Farbe an.

Hiernach ist also das mit Kreidezusatz ausgefärbte Krapproth rücksichtlich seiner Echtheit dem Krapppurpurroth an die Seite zu stellen, auch ist es beinahe eben so beständig gegen die Lichteinwirkung, denn eine 60stündige Einwirkung der Julisonne bleicht es nur um ein Geringes mehr als das Krapppurpurroth. Für das Krapproth als Farbmateriale ist es demnach, im Gegensatz zum Krapppurpur für denselben Zweck, charakteristisch, dass seine Verbindung mit Thonerde ohne künstliche Zusätze nur eine matte, unbrauchbare Farbe besitzt, dass man dagegen, wenn Kleie oder Kreide gleichzeitig damit in Verbindung treten, ein volles sattes Roth erhält.

*Vom Krapporange.*

Die Darstellung des Krapporange und seine Trennung vom Krapppurpur und Krapproth beruht auf seiner Schwerauflöslichkeit im Weingeist. Um das Krapporange in ganz reinem Zustande abzuscheiden, muss man sich einen kalten Aufguss der unverkleinerten Alizari bei 12° R. bereiten. Dieselbe wird sorgfältig ausgesucht, mit reinem Wasser gut abgespült, hierauf mit 8 Mal so viel Wasser übergossen und 16 Stunden lang geweicht. Der braun gefärbte Aufguss wird durch Muscheln geseiht und durch frisches Wasser ersetzt. Dieses bleibt wieder 16 Stunden mit der Alizari in Berührung, wird dann gleichfalls abgeseiht und mit dem ersten Aufguss gemischt. Nach 4 bis 6stündiger Ruhe giesst man das Flüssige vom Bodensatz ab, und scheidet daraus die Krapporange, indem man es durch feines Papier filtrirt. Die Flüssigkeit schillert nämlich beim Umrühren seidenartig von einer Menge kleiner Krystalle, Krapporange, welche im Filter zurückbleiben. Diese werden mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, hierauf mit Weingeist gekocht und das Flüssige heiss filtrirt. Aus diesem fällt beim Erkalten Krapporange nieder, das man so lange mit kaltem Weingeist wäscht, bis es sich mit rein gelber Farbe (ohne Beimischung von Roth) in Schwefelsäure löst und dem Thonbeizkattun die Farbe ertheilt, die No. 1 darstellt. Wenn diese Farbe noch ins Röthliche spielt, ist das Orange noch mit Krapppurpur oder Krapproth verunreinigt. Ein noch sicheres Kennzeichen gewährt der Zinnbeizkattun, der vom reinen Krapporange nankingartig gefärbt wird, ohne eine Spur von Roth.

*Verhalten des Krapporange.* — Beim Erhitzen in einer Glasröhre verhält sich das Krapporange eben so wie der Krapppurpur, nur mit dem Unterschied, dass die sich entwickelnden Dämpfe gelb sind, und sich zu einer gelbbraunen Masse verdichten. Erhitzt man diese von Neuem, so tritt dasselbe wie beim Krapppurpur ein, es hinterbleibt jedesmal etwas Kohle, so dass auch hier das einmal Sublimirte nicht ohne theilweise Zersetzung wieder zu sublimiren ist. Es färbt übrigens Thon- und Kupferbeizkattun eben so wie das Krapporange selbst. Auch löst es sich mit gelber Farbe in Schwefelsäure. — Sämmtliche 3 Farbstoffe des Krapps sind also sublimirbar und erleiden dabei keine wesentlichere Veränderung als der Indigo, wenn er einer glei-

chen Einwirkung des Feuers unterworfen wird. Durchs blosse Sublimiren ist man demnach nicht im Stande, aus einem Gemisch dieser 3 Stoffe den einen abzuscheiden. Daher ist das „*Alixariv*“ eine Zusammensetzung mehrerer derselben.

In ganz reinem Wasser löst sich das Krapporange durch Erhitzen mit gelber Farbe. Beim Erkalten scheidet sich etwas davon wieder ab. In kaltem Wasser ist dieser Farbstoff sehr schwer auflöslich. Im *Brannen-* oder *kalkhaltigem Wasser* färbt sich beim Erhitzen das Krapporange röthlich, und sein Färbvermögen wird dadurch geschwächt, oder auch ganz aufgehoben, je nach der Menge des Wassers.

*Aether* löst das Krapporange leicht auf. Nach dem Verdunsten bleibt es als krystallinisches Pulver von hochgelber Farbe zurück. Kalter *Weingeist* löst es in geringem Verhältniss auf, siedender Weingeist bildet eine hochgelb gefärbte Auflösung, aus welcher beim Erkalten sich der grösste Theil des Krapporange krystallinisch abscheidet. — Setzt man einer heissen weingeistigen Auflösung Wasser zu, so zeigt sich dasselbe Schillern von der Entstehung kleiner Krystalle, wie beim Krapppurpur und Krapproth unter ähnlichen Umständen.

*Verdünnte Säuren* lösen das Krapporange mit gelblicher Farbe, beim Erkalten scheidet es sich grösstentheils wieder ab.

*Ammoniakflüssigkeit* giebt damit eine *braunrothe* Auflösung, die beim Verdunsten des Ammoniaks orangegelbe Flocken fallen lässt. Auf Thonbeizkattun gedruckt, bleibt nach dem Auswaschen in heissem Wasser ein mattes Orange zurück.

*Kalilauge* löst das Krapporange mit dunkler Rosafarbe auf. Dieselbe verändert sich beim Luftzutritt ins Orange. Auf Thonbeizkattun gedruckt erhält man kein besseres Resultat, als von der Ammoniakverbindung. 30 gebeitztes Zeug bedürfen zur Sättigung nur 1 Krapporange. Hiernach besitzt es das grösste Sättigungsvermögen unter den Krapppigmenten, indem der Krapppurpur nur 16, das Krapproth nur 22 Zeug zu sättigen vermag.

Das Krapporange giebt nur dann eine schön gefärbte Verbindung mit dem Kattun, wenn es ganz rein ist. Daher sind auch Zusätze beim Färben schädlich, namentlich *Kleie* und *Kreide*. Setzt man eine dem Gewicht des Zeugs gleichkommende Menge Kleie der Flotte zu, so fällt die Farbe um ein

Geringes heller aus; verdreifacht man aber dieselbe, so kommt nur ein sehr schwaches röthliches Orange zum Vorschein.

Die auffallende Wirkung der Kleie erklärt nun die Wirkung derselben beim Krappfärben überhaupt. Beim Krapproth schon war es ersichtlich, dass Kleie seine gelbbrothe Verbindung mit Thonerde stark röthet. Hier macht es die Kleie umgekehrt, indem sie im richtigen Verhältniss zugesetzt, die Entstehung des Krapporange geradezu verhindert. Der Grund davon ist, dass die Kleie mehr Verwandtschaft zum Krapporange hat, als der Thonbeizkattun, daher sie sich statt seiner färbt. Untersucht man nämlich die gebrauchte Kleie, so hat sie statt der gewöhnlichen eine helle Orangefarbe, und wird durch Uebergiessen von Kallilauge gerade so roth, wie das Krapporange selbst. Ebenso wird die gebrauchte Farbfüssigkeit durch Kali roth. Der Farbstoff ist also von beiden zurückgehalten worden. Da nun das Krapporange nothwendig die rothen Farben des Krapppurpurs und des Krapproths ins Gelbe nüanciren muss, so wird er erklärlich, warum bei Gegenwart von Kleie die Farben röther ausfallen.

Ein Zusatz von Kreide schadet hier eben so sehr, wie beim Krapppurpur. Nimmt man auf 1 Orange und 30 Zeug 1 Kreide, so wird die Farbe nur *halb so dunkel*, als ohne Kreide; dabei sondert sich viel Lack ab. Auch verschiebt die so dargestellte Farbe viel schneller am Lichte als diejenige, welche ohne Kreide ausgefärbt wird. Hieraus ergiebt sich der Nutzen des Kreidezusatzes bei manchen Krappsorten; es bildet sich weniger Krapporange auf dem Kattun, und letzteres lässt sich leichter durch die Rasenbleiche entfernen.

Von andern Beizen ist es hauptsächlich die Kupferbeize, mit welcher sich das Krapporange verbindet. Es bildet damit ein Orange, welches noch viel dunkler ist als No. 1 und mehr in das Rothe spielt. Bleibeizkattun erhält nur eine *röthliche Rostfarbe* und Eisenbeizkattun färbt sich *schwach russbraun*, Zinnbeizkattun wird hell *nankingelb*. Man kann, wie bereits bemerkt, an dieser letzteren Färbung erkennen, ob das Krapporange frei von Krapppurpur oder Krapproth ist, denn mit diesen giebt Zinnbeize röthliche Verbindungen.

Ein Kochen mit *Seife* wirkt sehr unvortheilhaft auf das Krapporange. Es verliert nämlich sein Feuer, wird matt und



röthlich. *Kohlensäure Soda* (1 auf 8 Zeug) wirkt ähnlich, nur minder stark. In beiden Fällen färben sich während des Kochens die Flüssigkeiten gelb. Auch durch Kochen mit *Kleie* verliert das Orange etwas an seinem gelben Glanz und wird um ein Geringes unansehnlicher. Es wird aber durchaus nicht so angegriffen, wie man es nach der oben erwähnten Wirkung der *Kleie* beim Ausfärben erwarten sollte. Das Licht wirkt auch zerstörend auf diese Farbe ein. Ein 60stündiges Auslegen an die Jullisonne macht es missfarbig und halb so dunkel. Eine mit Kreide ausgefärbte Probe verschiebt sich noch schneller. Für das Krapporange als Pigment sind nach dem Obigen also vorzugsweise die Thonerde und das Kupferoxyd die passendsten Beizen. Dass es aber je in Anwendung kommen werde, ist nicht glaublich, da es unecht und durch Gemische von Quercitron oder Beeren mit Krapp zu ersetzen. Freilich ist noch zu erforschen, wie es sich auf geültem Kattun verhält.

#### Vom Krappgelb.

Die Darstellung dieses Stoffes beruht vorzüglich auf seiner Leichtauflöslichkeit in Wasser und seinem geringen Bestreben, sich mit in Alaunauflösung gesottner Wolle zu verbinden.

Der holländische Krapp ist besonders reich an Krappgelb. Man scheidet es daraus, indem man 1 holländischen Krapp mit 16 Wasser anrührt, nach 12 Stunden das Flüssige abseihet und mit einem gleichen Volum Kalkwasser vermischt. Es bildet sich in 12stündiger Frist ein dunkelrother Niederschlag, der ausser Krappgelb noch die andern Farbstoffe des Krapps, besonders Krapporange und Krapppurpur enthält. Um diese zu trennen, zersetzt man den Niederschlag mit einem Ueberschuss an Essigsäure, diese löst den Kalk nebst Krappgelb auf und hinterlässt eine rothe Masse, die man durch Filtriren absondert. Das so mit essigsaurem Kalk vermischt erhaltene Krappgelb ist noch mit etwas Krapppurpur u. s. w. verunreinigt. Man sondert sie dadurch, dass man die Auflösung so lange mit Wolle kocht, die mit Alaun gebeizt, als diese sich noch roth oder orange färbt. Kommt endlich der Punct, wo die Wolle eine helle Eisenrostfarbe annimmt; und die gelbe Flüssigkeit beim Abdampfen keinen braunrothen, sondern einen *hellgelben* Rückstand lässt, so sind jene Farbstoffe vollkommen abgeschieden. Man

löst nun den gelben Rückstand in Weingeist auf, und fällt aus dieser Auflösung das Krappgelb durch eine weingeistige Auflösung von essigsäurem Blei. Es entsteht ein fast scharlachrother Niederschlag, den man mit Weingeist aussüsst, dann in Wasser auflöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch das Krappgelb vom Bleioxyd abgeschieden wird. Da der Thonbeizkattun nur eine blasse Nankingfarbe durch Krappgelb erhält, und es überhaupt beim Krappfärben nicht in Betracht kommt, so übergehe ich die Angabe seines übrigen Verhaltens.

Die andern oben angeführten Bestandtheile des Krapps verdienen hier keine nähere Berücksichtigung, weil sie ohne Einfluss aufs Färben sind. Da sie aber, besonders die Rubiaceensäure, den Chemiker und Botaniker interessiren, so werde ich darüber in Poggendorffs *Annalen* ausführlicher reden.

*Zur Kritik der Krappanalysen.* -- Keiner meiner Vorgänger hat einen der bisher abgehandelten Krappstoffe in völlig reinem Zustand gehabt. Alles was man unter den Namen extractives und harziges Krapproth, Erythrodanum, Alizarin, rother Farbstoff des Krapps, rosenrother Farbstoff des Krapps und Xanthine aufgestellt hat, sind mehr oder minder ungleiche Gemische von Krapppurpur, Krapproth, Krapporange und Krappgelb. Es lässt sich diess schon nach den Darstellungsweisen und Reactionen der genannten Stoffe schliessen.

Das extractive Krapproth von Buchholz ist ein mittelst Wasser und Weingeist bereitetes Extract, es enthält also sämmtliche in beiden lösliche Bestandtheile des Krapps. — Das Krapproth von Kuhlmann, durch Fällung eines wässrigen Absuds des gewaschenen Krapps mit Schwefelsäure dargestellt, enthält nothwendiger Weise beide rothfärbende Bestandtheile des Krapps; ausserdem ist auch noch Krapporange darin, weil auch dieses durch Schwefelsäure gefällt wird. Auch deuten die Reactionen gegen Alkalien u. s. w., die Kuhlmann angiebt, auf das Dasein dieser Stoffe, denn die violette Färbung mittelst derselben ist zusammengesetzt aus dem Kirschroth des Krapppurpurs und dem Veilchenblau des Krapproths. — In Robiquet's Alizarin, aus der schwefelsauren Krappkotte durch Sublimation dargestellt, ist der rothe Farbstoff, den ich Krapppurpur genannt habe, wohl am reinsten. Allein dennoch ist er mit Krapproth gemischt, wie denn auch die Reaction mit Kalilauge nicht rein

Kirschroth sondern Purpurroth ist, von der Beimischung des Blau, welches Kali mit Krapproth erzeugt. Diese Beimischung ist sehr erklärlich, da, wie ich oben angegeben, das Krapproth von der Schwefelsäure eben so wenig verkohlt wird, als der Krapppurpur, und es sich noch leichter sublimiren lässt, als dieser.

Die beiden Farbstoffe, welche Gaultier de Claubry und Person aus dem Krapp abgeschieden haben, sind ebenfalls Gemische, besonders von Krapproth und Krapppurpur. Der eine, welchen sie „*rothen Farbstoff*“ nennen, wird aus dem gewaschenen Krapp mit kohlensaurer Soda in der Hitze ausgezogen und durch eine Säure gefällt. Er ist „eine rothbraune Materie von glänzendem Bruch.“ Schon diese Angabe beweist die Verunreinigung mit Krappbraun und auch vielleicht mit Krappgelb; denn die von mir dargestellten 3 Krapppigmente stellen krystallinische Pulver dar, von denen keins rothbraun gefärbt ist. Uebrigens können sie alle drei in dieser rothbraunen Materie enthalten sein, da kohlensaure Soda sie sehr leicht auflöst, und also auch der Krappwurzel entzieht. Die Angabe von der Unauflöslichkeit in Alaunauflösung deutet aber vorzugsweise auf einen Gehalt an Krapproth. Dann passt aber wieder die rohe Reaction mit Kalilauge nicht, wie angegeben wird, sie müsste blau sein. Kurz der Stoff ist nicht rein.

Einen zweiten Stoff nennen die Herren den „*rosenrothen Farbstoff*.“ Er stimmt am meisten mit meinem Krapppurpur überein, auch ist die Darstellungsweise in sofern dieselbe, dass Alaunauflösung und Schwefelsäure dazu vorzugsweise in Anwendung gebracht werden. Sein Aeusseres, nämlich „eine feste Masse von harzigem Bruch wie Gummigutti, die beim Pülvern prächtig rosenroth wird,“ beweist aber schon, dass es kein Krapppurpur sein kann; denn dieser erscheint als ein orangegelbes höchst lockeres krystallinisches Pulver, welches sich mit rein kirschrother Farbe in Kalilauge auflöst, daher die violette Färbung, welche die Herren G. de Claubry und Person angeben, nur von einem Beigemischtssein von Krapproth herrühren kann. — Unter dem Namen „*Xanthine*“, oder Krappgelb, hat Kuhlmann einen Bestandtheil des Krapps aufgestellt, der nach seinem Färbeverhalten ein mit Krapporange verunreinigtes Krappgelb sein muss. Es löst sich nämlich leicht

in Wasser; und giebt auf gebeizter Baumwolle ein glänzendes *Pomeranzengelb*. Die Leichtlöslichkeit gehört dem Krappgelb an, und die pomeranzengelbe Färbung dem Krapporange, wie oben nachgewiesen ist, wo ich zur Trennung des letztern vom Krappgelb die mit Alaun gesottne Wolle in Anwendung gebracht habe. Ein so dargestelltes Krappgelb färbt nun nicht mehr orange.

Den reinen Krapppurpur habe ich schon im Jahre 1833 dargestellt.

*Von den Mitteln, das gewöhnliche Krapproth schöner und echter zu färben.*

1) *Auswaschen des Krapps.* — Mehrere beigefügte Proben liefern den Beweis, dass beim Auswaschen des Krapps keine Verbesserung in der Farbe erzeugt wird, dagegen grosser Verlust an Farbstoff Statt finden kann.

Der Vergleich dieser Proben mit einander beweist, dass die vielfältig aufgestellte Behauptung: „man erhalte von ausgewaschnem Krapp schönere Farben,“ nicht richtig ist. Auch die Alizari, welche unter allen Krappsorten das am schmutzigsten aussehende Waschwasser giebt, liefert im ausgewaschenen Zustande kein schöneres Roth als gewöhnlich. — Zu bemerken ist noch, dass das Auswaschen des Krapps auch im Grossen mit ganz reinem Wasser geschehen muss, denn ein kalkhaltiges Wasser macht eine Menge Farbstoff unwirksam.

2) *Kreidexusatz beim Ausfärben.* Die oben erwähnte auffallende Wirkung der Kreide auf das Roth aus Krapproth erklärt den Nutzen dieses Zusatzes, der durch neue Untersuchungen von Schlumberger noch dadurch eine grössere Bedeutung erlangt hat, dass Krappsorten, die für sich ein leicht verschliessendes Roth geben, z. B. Elsasser Krapp, dadurch echt gemacht werden.

3) *Kleienzusatz beim Färben.* Ueber diesen Gegenstand habe ich ausführlich in meiner Farbenchemie Bd. I. 39 und S. 128 gehandelt, ich kann mich daher hier darauf beziehen und die Wiederholung sparen. Auch ist das für diese Abhandlung besonders Interesse habende bereits beim Krapppurpur, Krapproth und Krapporange vorgekommen.

*Ueber die Scheidung der Krappbestandtheile im Grossen.*  
 Der Zweck, statt des Krapps seine Bestandtheile zum Färben zu verwenden, ist ein dreifacher, nämlich: 1) *schöner*, 2) *sicherer* und 3) *wohlfeiler* zu färben. Schöner und sicherer färbt man ohne Zweifel, wenn man die 3 Krappfarbstoffe in der reinsten Gestalt einzeln für sich anwendet, wie aus dem Obigen erhellet. Man kann dann die jedem Farbstoff entsprechenden Zusätze machen, wie z. B. Kreide und Kleie beim Krapproth, und die Wahl der Beize so treffen, wie sie das chemische Verhalten des Farbstoffs nothwendig macht, z. B. Thonbeize für Krapppurpur, um *Purpurroth*, Eisenbeize für *Lilaviolett*, und Kupferbeize für Krapporange, um *Orange* darzustellen. Leider ist aber die Erreichung eines solchen Zieles noch sehr fern. Ich habe es auf die verschiedenartigste Weise versucht, technisch-praktische Methoden aufzufinden, um die 3 Farbstoffe von einander zu scheiden und für sich darzustellen, bin aber nicht dahin gelangt, es zu bewerkstelligen, dass der Preis des Productes mit dem Preise des Krapps im Verhältniss stände. Besonders macht die Trennung des Krapppurpurs vom Krapproth grosse Schwierigkeiten, und, wenn man auch die schwefelsaure Alaunauflösung wieder gebrauchen kann, so deckt diess doch nicht die Kosten der nothwendigen Behandlung mit Weingeist u. s. w.

Die Methode von Robiquet, aus schwefelsaurer Krappkohle das Färbende des Krapps durch Sublimation zu scheiden, gehört zu den vorzüglichsten der bekannt gewordenen, wenn es sich blos darum handelt, das Nichtfärbende von dem Färbenden zur Ersparung der Transportkosten zu sondern. Denn die zur Verkohlung des Krapps verwendete Schwefelsäure ist wieder zur Salmiakfabrication und zur Darstellung von Vitriolen zu gebrauchen, kommt also nicht in Rechnung. Allein man erhält die Farbstoffe nicht getrennt, und ist daher nur um ein Geringes weiter, als wie mit dem gut ausgewaschenen Krapp. Beim Erhitzen der Krappkohle sublimiren sich nämlich Krapppurpur und Krapproth zusammen, und da sie erst recht werthvoll in der Trennung sind, so muss diese noch mittelst Alaunauflösung bewirkt werden, wobei die bereits erwähnten Schwierigkeiten von Neuem eintreten. Auch ist nicht zu übersehen,

dass das Sublimiren mit Verlust verbunden ist, und dass es die spätere Behandlung mit Weingeist und Alaun gleichfalls ist.

Vorläufig bleibt obige Aufgabe demnach noch ungelöst, wiewohl ich nicht daran zweifle, dass nun, da das eigentliche Verhalten der 3 Krapppigmente bekannt ist, wohlfeilere Scheidungswege werden aufgefunden werden:

*Krappprobe, oder Anwendung des gebeizten Kattuns zur Ermittlung des Färbevermögens verschiedener Krappsorten.*

Man hat bisher wohl sehr mit Unrecht die Güte einer Krappsorte dadurch bestimmen wollen, dass man mittelst der Auflösungsmittel das Färbende des Krapps abzuscheiden suchte. Diess Verfahren ist umständlich und unsicher, und es liegt viel näher und ist viel naturgemässer, ein Farbmateriale auf sein Färbungsvermögen eben durchs Färben selbst zu prüfen.

Diess ist von dem Verf. in einer Tafel geschehen: Es sind darin 4 Krappsorten, die dem Preise nach sehr verschieden sind neben einander gestellt. Sie wurden alle auf völlig gleiche Weise mit ganz reinem Wasser ausgefärbt. Um zugleich den Beweis zu liefern, dass diese Verfahrensart einen *richtigen Maassstab* für die Schätzung der Güte einer Krappsorte angiebt, und zu zeigen, dass man mittelst des gebeizten Kattuns wirkliche *quantitative Bestimmungen* machen kann, wurden die Krappsorten in vier verschiedenen Verhältnissen zum Färben angewendet. Es zeigt sich hiebei, dass die *Dunkelheit* der Färbung im geraden Verhältniss mit der *Menge* des Farbmateriale steht, wie es bei der genauen Arbeit auch wohl nicht anders zu erwarten ist.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass die Münjeet am farbreichsten ist, dann kommt der Speyersche Krapp, dann der Holländische und endlich der Avignoner.

Die Darstellung einer solchen Farbescala gelingt im Kleinen besser als im Grossen, weil es im Kleinen leichter ist, folgende, unerlässliche; Vorsichtsmaassregeln zu berücksichtigen.

1) *Die Darstellung des gebeizten Kattuns betreffend.* Da die Sicherheit dieser Prüfungsmethode darauf beruht, dass Krapp und gebeiztes Zeug zu einander in einem gleichbleibenden Verhältniss sind, so ist alles anzuwenden, dass das Zeug, welches zur Anfertigung der ganzen Scala dient (wozu hierüber

64 Ellen  $\frac{1}{4}$  breit erforderlich waren), auf eine möglichst gleichmässige Weise gebeizt, getrocknet, gereinigt und wieder getrocknet werde. Daher muss das ganze Zeug auf einmal in einer und derselben Beize gebeizt, bei derselben Wärme getrocknet, gleichzeitig gespült, wiederum bei derselben Wärme getrocknet, dann abgetheilt und gewogen werden. Unterlässt man diess, so bekommt man unrichtige nicht stimmende Resultate, die im Allgemeinen darin ihren Grund haben, dass das Zeug durch das Beizen an Gewicht zunimmt, aber ungleich, je nachdem man es längere oder kürzere Zeit nach dem Trocknen an der Luft hängen lässt. Wenn nun auf demselben Maass Kattun sich in dem einen Fall mehr, in dem anderen weniger Thonerde befestigt befindet, so wird auch das nach der Schwere des Zeugs anzuwendende Verhältniss von Krapp ein unrichtiges, indem im ersten Fall zu viel und im letzten Fall zu wenig genommen wird, was also die Schätzung trügerisch macht.

Der verschiedene Grad der Feuchtigkeit des Zeugs kann zu ähnlichen Irrthümern Anlass geben. Man muss daher das Zeug von einem und demselben Trockenheitszustande anwenden, indem man die ganze zu verwendende Menge zu gleicher Zeit abtheilt oder abwägt, oder indem man es immer erst einer Hitze von 80° R. aussetzt, ehe man es wiegt und hiernach das bestimmte Verhältniss von Krapp nimmt. Man sieht, dass sich diess alles im Kleinen mit ein Paar Ellen sehr leicht bewerkstelligen lässt, und dass man daher im Kleinen eine noch genauer stimmende Scala darstellen kann, als es hier in einem grössern Maassstab möglich war. Vor dem Eingehen des Zeugs in die Flotte wird es erst mit vielem heissen Wasser gebrüht und hierauf in destillirtem Wasser ausgewaschen. Zum Ansetzen der Flotte muss ein durchaus reines oder destillirtes Wasser genommen werden.

2) *Die Beschaffenheit des Krapps betreffend.* Wenn Krapp, besonders der Holländische, mit der Luft in Berührung kommt, so zieht er Feuchtigkeit an und wird schwerer. Avignonkrapp und Munjeet ziehen viel weniger an. Wenn man diess unberücksichtigt lässt, so wird der wahre Werth dieser Krappsorten, besonders wenn nur kleine Proben, die lange mit der Luft in Berührung waren, zur Prüfung zu Gebote stehen, verkannt. Ich habe es daher für nöthig erachtet, alle untersuchten Krappe vorher sorgfältig

bei 80° R. zu trocknen und in gläsernen Gefässen bis zum Gebrauch wohl zu verschliessen.

Ich rathe daher Jedem, der bestimmte Krappsorten auf ihre Färbekraft mittelst des gebeizten Zeuges prüfen will, auf ihren Feuchtigkeitsgehalt genau Rücksicht zu nehmen, also eine kleine Probe erst bei 80° R. zu trocknen, um den Gewichtsverlust zu ermitteln, und dann erst färbend zu prüfen, um so den wahren Werth des käuflichen Farbematerials zu erfahren.

Wo, wie hier, der Krapp zur Darstellung mehrerer Probenmuster dient, die unter einander verglichen werden sollen, ist darauf zu sehen, dass derselbe sehr gleichförmig gemischt sei, damit man nicht zu der einen Probe ein feines, zu der andern ein gröberes Pulver nehme, die ein verschiedenes Färbungsvermögen besitzen. Auch hat man wohl zu beachten, ob nicht irgend ein Steinchen sich darin befinde, der eine Gewichtsvermehrung verursacht, besonders darauf zu sehen, dass nicht etwas Mauerkalk zufällig darin vorhanden sei, wie diess sehr oft der Fall ist. Eine höchst kleine Menge ist schon hinlänglich, die Probe unrichtig zu machen, weil der Kalk eine grosse Menge Krappfarbstoff niederschlägt und unwirksam macht.

Das Mengenverhältniss des Krapps zum gebeizten Zeuge ist nicht gleichgültig. Als Regel dient, das letztere immer im Ueberschuss anzuwenden, damit keine zu dunkle oder gesättigte Verbindung entstehen könne, welche die Schätzung schwierig macht. Aus diesem Grunde habe ich mit 1. 2. 3. 4. Krapp auf 10 Zeug die Scala angefertigt. Bei andern Farbstoffen ist das Verhältniss anders. Da die Weizenkleie den Farbstoff des Krapps, wo er nur in einem sehr geringen Verhältniss, wie hier, in Anwendung kommt, sehr entwickelt, so eignet sie sich sehr gut als Zusatz beim Probefärben; ich habe das Dreifache des Krapps an Kleie als das beste Verhältniss gefunden.

Es folgt hier im Originale eine Prüfung von acht verschiedenen Krappsorten auf ihr Färbungsvermögen sowohl ohne als mit Kleiezusatz durch Muster erläutert.

Diese Tafel zeigt die relativen Werthe der acht Krappsorten auf eine sehr anschauliche Weise. Es ergibt sich daraus wiederum, dass die Munjeet am farbereichsten ist, dass ihr der Speyersche, Holländische und Elsasser Krapp folgen; dass die beiden Avignoner weit hinter diesen stehen, und die



Röthearten die schwächsten sind. Rücksichtlich der letztern zeigt die Röthe zu 12 Thaler sich farbereicher als die zu 18 Thaler.

#### S c h l u s s .

Die Hauptresultate dieser Abhandlung sind nun kürzlich diese:

- 1) Der Krapp enthält drei Farbstoffe.
- 2) Diese drei Farbstoffe haben ein ganz entgegengesetztes Verhalten, daher sie nur in ihrer getrennten Anwendung den grösstmöglichen Nutzen gewähren.
- 3) Der Krapppurpur verträgt keinen Kreidezusatz und giebt bei Kleienzusatz hellere Farben.
- 4) Das Krapproth verträgt nicht nur sehr gut einen Zusatz von Kreide und Kleie, sondern giebt nur mit Hilfe dieser Stoffe schöne und echte Farben.
- 5) Das Krpporange verträgt weder Kreide noch Kleie.
- 6) Der Oelbeizkattun giebt mit der Hälfte und noch weniger Farbstoff eben so satte und noch sattere Farben, als der gewöhnliche Thonbeizkattun mit der ganzen Portion Farbstoff.
- 7) Der Thonbeizkattun ist ein sehr sicheres Mittel, das Färbungsvermögen und den relativen Werth der im Handel vorkommenden Krappsorten zu ermitteln.

---

#### Anhang über die Munjeet.

In der vorstehenden Abhandlung ist eine neue Krappsorte unter dem Namen *Munjeet* mit aufgeführt und rücksichtlich ihres Färbungsvermögens mit den andern Krappsorten verglichen. Es ergiebt sich aus dieser Vergleichung; dass die *Munjeet* sehr reich an Farbstoff ist und dass die Farbenüance, welche sie mit dem gewöhnlichen Thonbeizkattun liefert, schon ohne alle Schönungsmittel sich dem reinen Roth nähert. Diess macht sie der Beachtung des Färbers und Druckers werth. Nur entsteht die Frage: wie das *Munjeetroth* sich zum *Krapproth* rücksichtlich der leichten Darstellbarkeit und der Echtheit verhält. Ich will hier die in dieser Hinsicht angestellten Versuche kurz anführen.

Im Handel erhält man die Munjeet unter zweifacher Form, 1) ganz in Bündeln und 2) gemahlen. Die Munjeet in Bündeln besteht aus den dicken und dünnen Stengeln der Pflanze, woran nur sehr selten kleine Wurzeln befindlich sind. Die dünnen Stengel sind meistens noch mit der Epidermis überzogen und enthalten verhältnissmässig nur wenig Farbstoff. Die dicken Stengel dagegen sind nackt und so reich an Farbstoff, dass sie hierin die Alizari und den Avignonkrapp um das Zwei- und Dreifache übertreffen. Färbt man z. B. 27 Theile Thonbeizkattun mit 12 Theilen dieser Munjeetstengel, und ebenso 27 Theile Thonbeizkattun mit 12 Theilen Avignonkrapp auf ganz gleiche Weise aus, so erhält man ein Munjeetroth, das zweimal so dunkel ist, als das Avignonkrapproth. Noch vortheilhafter fällt der Vergleich mit Alizari für die Munjeetstengel aus.

Die Erklärung dieser Verschiedenheit ergibt sich aus der Beschaffenheit der Munjeetstengel und aus ihrem Verhalten zum kalten Wasser. Die Munjeetstengel sind höchst trocken, leicht und porös, der Bruch zeigt eine Menge kleiner Röhrchen, die leer sind. Zieht man 100 Theile Munjeetstengel im gröblich zerschnittenen Zustande wiederholt mit kaltem Wasser aus, giesst die Auszüge zusammen und entzieht denselben den Farbstoff durch Kochen mit Thonbeizkattun, so bleiben, nach dem Abdampfen der erschöpften Flotte, nur  $7\frac{1}{2}$  p. C. trockner Rückstand. Alizari auf gleiche Weise behandelt, giebt dagegen einen *nichtfärbenden* Rückstand von  $47\frac{1}{2}$  p. C. Diess erklärt also den Farhereichthum der Munjeetstengel, die gleichsam als gefärbte Pflanzenfasern zu betrachten sind.

In der *gemahlten* Munjeet sind die farbreichen dicken Stengel mit den farbarmen dünnen Stengeln gemengt. Sie hat also ein geringeres Färbungsvermögen, als jene allein. Es ist aber doch noch gross genug, um Vortheil zu gewähren.

Die mit dieser Munjeet auf ungeöltem Thonbeizkattun dargestellten Farben halten, rücksichtlich ihrer Echtheit, einen Vergleich mit den Avignonkrappfarben aus.

Anders ist jedoch das Verhalten beider Roth gegen *Chlorkalk*. In einer Auflösung von 1 Chlorkalk in 30 Wasser verlor das Munjeetroth No. 39, welches eine gleiche Zeit lang mit dem Avignonkrapproth No. 37 in derselben sich befand, mit diesem verglichen, wenigstens die Hälfte mehr an Farbe. Das-

selbe war mit 2 Proben der Fall, die mit der doppelten Menge Munjeet und Avignonkrapp (*Picard rouge pale*) auf geöltem Thonbeizkattun dargestellt waren.

Wie sich das Mungeetroth gegen das *Licht* verhält, habe ich nicht untersucht. Schwarz giebt an (Dingler's polytechn. Journal 1839, Sept. S. 385.), dass die Farbe auf Oelkattun nach dem Aviviren sich am Lichte so flüchtig zeige, dass sie in einigen Tage verbleiche. Diese Angabe stimmt mit der obigen erwähnten Wirkung des Chlorkalks überein, die bekanntlich mit der des Lichtes sehr viele Aehnlichkeit hat. Ungeachtet dieses Verhaltens muss aber doch das Munjeetroth zu den echten rothen Farben gerechnet werden, wie besonders das Verhalten gegen Seife, Soda und Alaun beweist. Und wenn die Munjeet auch nicht zur Darstellung des Türkischroth dienen kann, so wird sie doch auf ungeöltem Kattun, besonders zu einem schönen Roth auf Weissböden und Lapis, mit Vortheil zu gebrauchen sein. Sie hat hier das vor allen Krappsorten voraus, dass sie nicht sehr in den weissen Grund einschlägt, was durch einen Zusatz von Kleie beim Ausfärben noch weniger der Fall ist. Das Roth fällt hierbei so schön aus, dass man der Anwendung aller Schönungsmittel überhoben ist. — Mit Eisenbeizen giebt die Munjeet Nüancen, welche den mit Krapp und Röthe dargestellten sehr ähnlich sind. Ich glaube daher die Munjeet, falls ihr Preis nicht zu hoch ist, zur Darstellung der sogenannten ordinären Krapprothe u. s. w. empfehlen zu können.

Schliesslich für den Färber noch eine Notiz. Die Munjeet nimmt wegen ihrer trocknen Beschaffenheit nicht leicht das Wasser an, besonders wenn es kalt ist. Würde man sie daher, wie es mit dem Krapp geschieht, trocken ins Wasser schütten und mit dem Zeuge hineingeben, so hängt sich die Munjeet ans Zeug und macht dunkelrothe Flecke. Sie muss daher erst mit wenig heissem Wasser gebrüht, oder gekocht, oder auch kalt eingeweicht werden, ehe man sie zum Färben verwendet.

---

*Gutachten des Herrn Dannenberger.*

Die mir von dem Hochlöblichen Verein für Gewerbflaiss übergebene Munjeet bestand dem Gewicht nach aus 3 Thei-

len Wurzel und 5 Theilen Stengel. Die vergleichenden Versuche wurden im Wasserbade, in verzinnten Gefässen, mit ganz gleichen Quantitäten Zeug und Spreewasser angestellt; es ergaben sich dabei folgende Resultate,

Zwei Versuche, einmal mit abgesonderter Wurzel zu färben, und eben so mit den Stengeln, bestätigten die Erfahrung, dass die Wurzel fast nur allein färbt und die Stengel nur sehr wenig Farbstoff haben, und da die früheren Versuche des Herrn Prof. Bunge mit reinen schönen Wurzeln angestellt wurden, so lässt sich wohl annehmen, dass bei den folgenden Versuchen wenigstens 8 Theile erforderlich waren, um eine satte, wenn auch nicht so reine, Farbe zu erhalten, als 3 Theile reine Wurzeln gaben. Die folgenden Versuche geschahen mit dem Gemisch von Stengel und Wurzel, wie die Munjeet als Handelsartikel eingegangen und mir übergeben wurde.

Dass Munjeet ohne Aufschliessungsmittel keine gesättigten Farben giebt, zeigt folgender Versuch, in welchem auf

1 Theil mit Mordant getränkter Waare

2 Theile Munjeet genommen wurden; dieses Verhältniss, nach welchem, wie spätere Versuche zeigen, mit den verschiedenen Aufschliessungsmitteln gesättigte Farben erhalten werden, gab eine Farbe, wie in der vorgelegten Tabelle Probe No. 1. Ein Zusatz von Kleie giebt eine rosige, aber matte Nüance, welche gegen Chlornatron, Seife und Sonnenlicht sehr empfindlich ist, wie Proben No. 2 und 3 zeigen.

Dass 2 Theile Kleie mit 1 Theil Munjeet ein besseres Resultat geben, als 3 Theile Kleie auf 1 Theil Munjeet, beweist Probe 3 mit 4 verglichen. Eine eingeleitete Gährung mit Kleie befördert nichts, wie aus Probe No. 5 zu ersehen, Ein Zusatz von Kreide, oder kohlensauern Alkalien, welche mitunter beim Krapp üblich und vortheilhaft, bedingt, dass die Munjeet ihren Farbstoff fast gar nicht abgiebt, wie die Proben No. 6 und 7 zeigen.

Ein Zusatz von  $\frac{1}{4}$  Theil Sumach auf 1 Theil Munjeet bewirkt die satteste, solideste, aber bräunliche Farbe, indem 1 Theil Munjeet auf 1 Theil Waare, wie Probe No. 8, schon besser färbt, als noch einmal so viel Munjeet allein, wie Probe No. 1, und 2 Theile Munjeet und  $\frac{1}{2}$  Theil Sumach auf 1 Theil Waare, wie Probe No. 9, die gesättigste Farbe giebt. Ver-

gleichet man die Probe No. 9 mit 10, welche mit holländ. unberaubtem Krapp (der 30 Fl. holl. Cour. pr. 50 Kilogr., oder  $19\frac{1}{2}$  Thlr. preuss. Cour. der Ctr. hier zu stehen kommt), mit einem Zusatz von Sumach gefärbt worden, so findet man, dass hierbei 2 Theile Munjeet beinahe so viel Farbstoff als 1 Theil holländischer Krapp hergeben, und dass sie für ordinäre Waaren, welche kein glänzendes Roth bedingen, noch am zweckmässigsten zu verwenden wäre, und dürfte sich demnach ihr Werth auf  $9\frac{2}{3}$  Thlr. der Centner stellen. Feinste schlesische Herbst-röthe bietet man jetzt (im Februar 1834) mit 13 Thlr. an.

Ferner ergibt sich, dass die Munjeet gegen Krapp verschieden, selbst der Farbstoff derselben scheint nicht ganz identisch zu sein mit dem des Krapps, indem irgend ein Aufschliessungsmittel dazu gehört, um ihn von dem Holzstoff zu entbinden, dagegen bei Krapp schon das Vorhandensein eines mit Alaunerde, oder eisenhaltigem Mordant getränkten Zeugens den Farbstoff des Krapps entbindet, wenigstens bis zu den bis jetzt bekannten Grenzen, da, wie auch neuerdings wieder angeregt worden, noch etwa  $\frac{2}{3}$  zurückgehalten werden. Die Columne II der vorgelegten Tabelle zeigt das Verhalten des Farbstoffs gegen Kleie, III gegen Seife, IV gegen Bäder von Chloralkalien, so wie V gegen Sonnenlicht; letztere zeigt, dass das mit Munjeet erzeugte Roth selbst jetzt im Winter auffallend stärker, als Krapproth, leidet. Die Proben der Columne VI sind in den abgefärbten Flotten in gleichen Verhältnissen nachgefärbt worden, um zu ermitteln, wie viel Farbstoff darin noch enthalten war.

Es wäre zu wünschen gewesen, dass der Herr Professor Runge mit geölter Waare mehrere Versuche angestellt und das Resultat vorgelegt hätte, den benötigten geölten Stoff hätte ich sehr gern von meinem Schwiegersohn Singer, Firma: Köchlin und Singer, in Jung-Bunzlau in Böhmen, kommen lassen; ferner vergleichende Versuche mit gewöhnlichem Flusswasser, denn es ist doch unmöglich, dass derjenige, welcher im Grossen arbeitet, destillirtes Wasser nehmen kann. Eine Analyse des verwendeten Wassers konnte vorangehen. Hierin kann nur allein der Grund liegen, dass meine Versuche mit Munjeet ein anderes Resultat gaben, denn ich stellte sie mit unserm Spreewasser, dessen ich mich bei meinen Arbeiten im

Grossen bedienen muss, statt mit destillirtem Wasser an; die Proben waren ebenfalls von einem und demselben Kattun genommen, welcher mit einer und derselben Beize, die jedoch nur 12 Loth Alaun auf 80 Loth Wasser enthielt, zu einer und derselben Zeit bedrückt wurde. Das Ganze wurde gekuhmistet, gereinigt, getrocknet und nun wurden gleiche Gewichtsmengen genommen und in meinem Krappprüfungsapparat, welcher aus 6 ein Berliner Quart fassenden, verzinnten, im Wasserbade fest eingesetzten Gefässen besteht, mit einem Male behandelt. Die Farbmaterialien waren vorher beide auf meinem Dampfkessel 24 Stunden lang getrocknet worden. Auffallend ist es, dass nicht getrockneter Krapp ziemlich gleiche Resultate gab. — Wenn, wie Herr Dr. Runge sehr richtig bemerkt, Krapp gern und Munjeet keine Feuchtigkeit anzieht, so hätte, wenn Jemand vergleichende Versuche angestellt und nicht getrocknet hätte, für die Munjeet das Resultat noch vortheilhafter, als bei seinen Versuchen ausfallen müssen. Ich entschloss mich daher, die Versuche nochmals in derselben Art, wie früher, doch mit destillirtem Wasser anzustellen, und die vorgelegten Proben zeigen, dass ich mein früher Gesagtes bestätigen muss.

Herr Dr. Runge hat in seiner Abhandlung die Munjeet als weit farbstoffreicher, als alle von ihm untersuchten Krappsorten geschildert, es kann daher der Grund meiner hiervon so sehr abweichenden Resultate nur allein, wie schon gesagt, darin liegen, dass Herr Dr. Runge destillirtes, ich Flusswasser genommen hatte. Die von mir mit destillirtem Wasser behandelten, und vorstehend erwähnten Proben geben nun zwar für die Munjeet ein weit günstigeres Resultat (es nähert sich dem des Herrn Dr. Runge), aber keinesweges ein solches, dass man sagen kann, sie sei weit farbstoffreicher als Avignonkrapp, oder gar Holländer Krapp, wie diess aus den von mir vorgelegten Proben zu ersehen ist. Ich muss demnach auch meine Behauptung über Zusatz von kohlensaurem Kalk u. s. w. bestätigen, um so mehr, da es doch nicht thunlich ist, sich bei Arbeiten im Grossen des destillirten Wassers zu bedienen, und der Versuch mit demselben ebenfalls den Beweis liefert, dass selbst ein nur wenig kalkhaltiges Wasser ein bei weitem ungünstigeres Resultat für die Munjeet giebt, als reines destillirtes, wie man beim Vergleichen der meinem ersten Schreiben

beigefügten Proben, welche auf 3 Theile Zeug in 1 Theil Munjeet, mit denen in meinem spätern Schreiben befindlichen, auf 1 Theil Zeug in 3 Theilen Munjeet gefärbt, ersehen kann.

Bei den vielen Versuchen mit Munjeet, welche ich im Januar 1834 anstellte und als nicht günstig übergehe, gab ein Zusatz von Malz für dieselbe ein noch günstigeres Resultat, als bei den schon früher von mir mit einigen Krappsorten angestellten Versuchen, welches wohl der Beachtung werth zu sein scheint.

---

*Gutachten des Herrn Böhm.*

Einem Hochlöblichen Gewerbeverein überreiche ich die Resultate der von mir mit der Munjeet angestellten Versuche, um sie mit denen des Herrn Professor Dr. Runge und Herrn Dannenberger vergleichen zu können. Ich habe mich dabei nicht auf kleine Versuche beschränken wollen, da es doch nur für die Folge darauf ankommen kann, ob, wenn auch durch die Munjeet der Verbrauch des Krapps und der Röthe nicht entbehrlich werden dürfte, die damit gefertigten Fabricate billiger oder besser hergestellt werden können, indem nach dem Urtheil des Herrn Professor Runge die Munjeet dreimal mehr Farbstoff, als die feinste Röthe enthalten soll.

Hierauf bauend nahm ich zu meinem ersten Versuch statt 6 Krapp 4 Munjeet, färbte jedoch nur erst nach diesem Verhältniss ein einzelnes Tuch, erhielt aber nicht das erwünschte Resultat, vielmehr war dasselbe in der Farbe sehr zurückgeblieben, wie Probe No. 1. zeigt, welcher eine mit grösserer Quantität Krapp gefärbte beiliegt. Hierdurch hatte ich die Gewissheit erhalten, dass der Farbstoff der Munjeet sich höchstens mit dem des Krapp gleich verhalten würde; ich färbte daher 3 Stücke Kattun von 50 Ellen mit der nämlichen Quantität Munjeet, mit welcher gewöhnlich mit holländischem Krapp gefärbt wird, und erhielt das Resultat No. 2 bezeichnet.

Um nun einen Vergleich gegen gewöhnliche Krappfärberei anstellen zu können, färbte ich ebenfalls wieder 3 gleiche Stücke Kattun von 50 Ellen mit gleicher Quantität Krapp, welcher das Resultat nach Probe No. 3 lieferte. Bei beiden Versuchen wurde ein geringer Zusatz von Sumach zur Erhöhung des Schwarz angewendet. Diese vier Stücke wurden darauf,

wie gewöhnlich; durch ein Kleienbad gezogen, und lieferten die Resultate Probe No. 4 der Färbung mit Munjeet, Probe No. 5 der Färbung mit Krapp. Um eine noch höhere Reinheit zu erzielen, und die Wirkung des Chlors auf die Munjeetfarben beurtheilen zu können, wurden dieselben durch ein Chlorbad genommen, und ergaben die Resultate Probe No. 6 der Färbung mit Munjeet, Probe No. 7 der Färbung mit Krapp.

Wenn man nun alle diese Proben zusammenstellt, so ergibt sich daraus:

1) dass bei gleichen Theilen des Farbstoffs, obgleich die Munjeet ebenfalls ein liebliches Roth liefert, doch das mit dem Krapp gefärbte weit intensiver ist;

2) die Munjeet auch weit mehr, als der Krapp, sich in den Grund einfärbt, welches auch

3) nach Durchnahme durch ein Kleien- und Chlorbad noch bemerkbar bleibt.

Da jetzt die Preise der Röthe auf 14 bis 15 Thlr. und vielleicht noch mehr heruntergegangen, und auch ein recht guter unberaubter holländischer Krapp mit 20 Thlr. herzugehört ist, der Preis der Munjeet sich aber, nach der Versicherung des Herrn van Hallé, ungemahlen auf wenigstens 25 Thlr. stellen würde, so dürfte daher bei Anwendung der Munjeet in der Färberei gar kein Vortheil entstehen, vielmehr, nach diesen gemachten Versuchen und bemerkten Werthpreisen des Farbmateriels, die damit zu erzielenden Fabricate weit theurer zu stehen kommen.

So schätzenswerth auch die Arbeit des Herrn Professor Runge ist; so wäre es doch sehr wünschenswerth gewesen, wenn derselbe seine Versuche zugleich mit reinem Flusswasser angestellt hätte, da das destillirte Wasser unmöglich im Grossen angewendet werden kann.

Was die Behauptung anbetrifft, dass die Munjeet den meisten Farbstoff enthalte, so werden die von mir im Grossen gearbeiteten eingereichten Proben das Gegentheil beweisen. Ob das destillirte Wasser hierin ein günstigeres Resultat gewähren möchte, habe ich nicht weiter untersucht, indem damit im Grossen doch nicht gearbeitet werden kann; aus den Proben des Herrn Dannenberger ergibt sich jedoch, dass dasselbe kein wesentlich günstigeres Resultat ergeben hat, und der holländi-



sche Krapp wohl noch einmal so viel Farbstoff als die Munjeet enthält, welches mit der von dem Herrn Professor Runge in seiner Abhandlung producirten Tafel zur Prüfung von acht verschiedenen Krappsorten auf ihr Färbungsvermögen nicht übereinstimmt.

---

*Gutachten des Herrn Nobilitz.*

Es ist mir von dem Herrn *Vorsitzenden* des Vereins eine Quantität Munjeet überlassen worden, um damit Versuche auf Wolle anzustellen, welche mir das Resultat geliefert haben, dass dieselbe für die Wollenfärberei keine bedeutende Erwerbung sein wird.

Die aus dem Munjeet erhaltenen rothen Farben würden zwischen den Krappfarben und denen aus dem Lac dye zu stellen sein. Wenn sie auch nun die ersten an Lebhaftigkeit übertreffen, sind sie dagegen bei weitem weniger haltbar, sowohl gegen chemische Reagentien, als auch gegen Luft und Licht. Das einzige Besondere ist mir bei der Untersuchung aufgefallen, dass sich die Munjeet leichter mit Zinnsalzen und Zinnauflösungen behandeln lässt, als die anderen im gewöhnlichen Gebrauch befindlichen vegetabilischen rothen Pigmente, woraus aber auch noch keine besondere Anwendbarkeit hervorgehen dürfte. Bei Behandlung des Pigments mit Alkaliën um Karmin und braune Farbe zu erhalten, stand die Munjeet ebenfalls den Rothhölzern bei weitem nach.

Meine Versuche mit verschiedenen Beizmitteln, um andere und besonders dunklere Farben, die praktisch brauchbar wären, zu erhalten, haben ebenfalls kein genügendes Resultat gegeben.

---

II.

*Ueber den Kaltdruck,*

von

THOMAS THOMPSON,

Prof. der Chemie an der Universität zu Gläsgow.

(Aus Thomsons Records gen. of Science 1835. Annales de Chimie et de Physique. T. LIX. Mai.)

Die Kunst auf Zeug zu drucken besteht darin, eine, oder mehrere Farben in Gestalt von Blumen, Blättern u. s. w., auf

gewisse Stellen eines Zeuges zu befestigen; dabei hängt die Schönheit des Productes theils von der Eleganz der Muster, theils von dem Glanz und der Abwechselung der Farben ab, und diess Verfahren beschränkt sich nicht blos auf baumwollene Zeuge, sondern wird eben so wohl bei linnenen, seidenen und wollenen Stoffen angewendet; aber, weil der Hauptsache nach diese Methoden bei allen dieselben sind, so begnüge ich mich, blos das Verfahren bei baumwollenen Stoffen einer nähern Prüfung zu unterwerfen.

Das Vaterland dieser Kunst ist, wie man allgemein annimmt, Indien, und zwar war sie dort schon in sehr früher Zeit bekannt. Aus einer Stelle des Plinius, der seine „*Historia naturalis*“ ungefähr in der Mitte des ersten Jahrhunderts der christlichen Aera schrieb, geht deutlich hervor, dass die Kunst auf Zeuge zu drucken schon zu seiner Zeit in Egypten, nicht aber in Italien, bekannt war, und geübt wurde. „In Egypten“ sagt er, „hat man eine merkwürdige Methode zu färben. Auf weisse Zeuge werden nämlich stellenweise, nicht etwa färbende Materien, sondern Substanzen gebracht, die die Eigenthümlichkeit haben, die Farben zu befestigen. Diese Substanzen kann man auf dem Zeuge nicht sehen, werden aber letztere in einen Bottich mit heisser Farbebrühe gebracht, so zieht man sie einen Augenblick nachher gefärbt wieder heraus. Merkwürdig dabei ist, dass, obgleich nur eine einzige Farbe in dem Bottich ist, doch verschiedene Farben auf dem Stoffe entstehen, die man dann davon nicht mehr entfernen kann.“

Dass Plinius hier die Kunst auf Zeuge zu drucken hat beschreiben wollen, wird allen deutlich werden, welche sich vielleicht die Mühe nehmen wollten, diesen von mir eben angegebenen Bericht in jenem Autor selbst nachzulesen.

Die Farben, welche die Indier auf die baumwollenen Zeuge bringen, sind schön und dauerhaft, und die Mannigfaltigkeit ihrer Muster, wie die grosse Anzahl Farben, die sie auf die Stoffe zu befestigen wissen, verleihen ihren (gedruckten) Zeugen eine grosse Pracht und ausserordentlichen Werth. Aber ihre Methoden sind so beschwerlich, ihre mechanischen Apparate so roh, und ausserdem das ganze Verfahren nur an solchen Orten anwendbar, wo, wie dort, die Handarbeit in so nie-

drigem Preise steht, dass schwerlich bei uns ein Fabricant vortheilhaft sich damit beschäftigen könnte.

Etwas länger als ein und ein halbes Jahrhundert ist es her, dass diese Kunst von Indien nach Europa verpflanzt wurde, und etwas über ein Jahrhundert, dass man sie in England kennen zu lernen angefangen hat. Die Länder, welche hierin die grössten Fortschritte gemacht haben, sind: die Schweiz, Frankreich, theilweise der Elsass; einige Theile Deutschlands, Belgien und England.

In Europa hat man gewissermaassen diese Kunst neu geschaffen, in Folge der Anwendung der Maschinen und der Aufklärung, die durch die reissenden Fortschritte der Chemie auch in der Färberei entstanden ist, so dass die langwierigen Methoden der Indier ausserordentlich vereinfacht worden sind, und die bewundernswürdige Schnelligkeit des Verfahrens durchaus der Schönheit, Mannigfaltigkeit und Dauer der Farben keinen Eintrag thut.

Meine Absicht ist, in dieser Abhandlung eine Skizze der verschiedenen Methoden der Zeugdruckerei zu geben, wie sie jetzt bei den besten Kattunfabricanten von Lancashire in der Umgegend von Glasgow in Gebrauch sind. \*)

#### *Operationen, die dem Drucken vorangehen.*

Wenn der baumwollene Stoff zuerst mit Wasser ausgewaschen worden ist, so unterliegt er noch mehreren vorläufigen Zurichtungen; bevor er zum Druck tauglich ist; und es wird hinreichen, sie blos beiläufig mit anzuführen. Es sind diess das Sengen und das Bleichen.

*Das Sengen* bezweckt, die Baumwollenfasern, welche die Oberfläche des Stoffes rauh machen, zu entfernen. Diess erreicht man dadurch, dass das Zeug schnell über einen eisernen rothglühenden Cylinder gezogen wird, wobei alle herausragenden Baumwollenfasern absengen, ohne dass das Gewebe selbst dabei leidet. Seit einigen Jahren ersetzt man in den

\*) Der Gefälligkeit meines Freundes, Herrn Walter Crum's, Kattunfabricanten bei Glasgow, verdanke ich alle die näheren Nachrichten, die ich über diese Kunst weiss; er theilte mir dieselben ohne Rückhalt und mit einer Freisinnigkeit mit, für die ich ihm tief verpflichtet bin.

Fabriken von Manchester und Glasgow das rothglühende Eisen durch eine Gasflamme:

Die *Baumwollenbleiche* besteht aus vier verschiedenen Operationen. Istens lässt man das Gewebe mit Kalk und Wasser sieden, und wäscht es darauf gehörig aus; 2tens weicht man es einige Stunden lang in einer Lösung von Chlorkalk ein und spült es dann aus; 3tens lässt man es in einer Auflösung von caustischem Kali sieden. Nach Aufhebung der Abgabe auf Kochsalz ist das kohlensaure Natron, und deswegen auch das caustische Natron so wohlfeil geworden, dass es nach und nach die Stelle des Kalis eingenommen hat. \*) 4tens. Jetzt ist nun das Zeug fast ganz gebleicht, und es wird nur noch zur Vervollständigung der Operation in Wasser eingeweicht, dem ungefähr 4 pro Cent Schwefelsäure zugesetzt worden sind.

Das Bleichen des Baumwollenzeuges erfordert gewöhnlich ungefähr zwei Tage; wenn aber Fälle vorkommen, bei denen Eile nöthig ist, so ist's nicht selten, dass das Bleichen und Kalandern (*calandrage*) in 24 Stunden vollendet wird.

#### Druck.

Dieser kann auf zweierlei Art geschehen, und zwar entweder durch Formen oder durch Cylinder. Die erstere Art ist schon seit undenklichen Zeiten in Gebrauch, die zweite jedoch ist eine neuere Erfindung, welche wahrscheinlich von der Einführung der Druckerkunst in Grossbritannien herrührt.

Die *Form* besteht aus einem Stück Feigenholz (oder gewöhnlicher aus Tannenholz, auf welches ein Stück Feigenholz geleimt ist), und hierauf wird das Muster eingeschnitten. Die Theile, welche sich abdrucken sollen, sind erhaben, gerade so, wie diess bei Holzschnitten der Fall ist. Ist das Muster jedoch zu complicirt, und die Züge zu fein, um auf Holz geschnitten werden zu können, so erreicht man diess durch kleine gewalzte Kupferstreifen von passender Stärke. Diese befestigt man sorgfältig

\*) Die Bleicher wenden jetzt gewöhnlich unreines Sodalz an. Denn weil 100 Pfund krystallisirtes kohlensaures Natron 62½ Procent Wasser enthalten, so betragen die Unkosten des Transportes mehr als die Hälfte, und da das äussere Ansehen bis zu einem gewissen Grade die Reinheit des Salzes anzeigt, so wissen alle Bleicher besser die Güte dieses trocknern Productes zu schätzen.

tig im Holze und füllt die Zwischenräume mit Filz aus. Die Verfertigung dieser Platten erfordert viel Geduld und Geschicklichkeit; deshalb sehen sich auch die Fabricanten in die Nothwendigkeit versetzt, für diese einzige Arbeit viele Leute zu erhöhtem Lohne anzunehmen.

Der *Cylinder* ist eine kupferne Walze von ungefähr 3 Fuss Länge und 4 bis 5 Zoll Dicke, auf dem die zu druckenden Muster eingegraben sind. Dieser Cylinder ist so eingerichtet, dass er sich beim Drehen an das Zeug andrückt, und dadurch zugleich die auf das Stück zu befestigenden Beizen oder Farben mit darauf drückt. Mit Hilfe dieser sinnreichen Erfindung werden zwei, selbst drei Farben auf einmal aufgetragen, und der Druck geht ohne Unterbrechung so lange fort, bis das Stück Zeug, oder mehrere an einander geheftete Stücke Zeug zu Ende sind.

Noch giebt es eine andere Methode, die fast mit dem Kupferdruck übereinstimmt. Das Muster wird nämlich auf eine, einen  $\square$  Meter oder darüber Oberfläche habende Kupferplatte eingravirt, man breitet hierauf die Farbe oder Beize darauf aus, zieht die Platte dann zurück, und dabei geht eine elastische Stahlplatte, der Doctor genannt, über sie weg, und nimmt alle Farbe, mit Ausnahme derjenigen, welche in der Gravirung sitzt, mit fort. Wird nun die Platte auf ein Zeug gedruckt, so giebt sie die Beize oder Farbe darauf ab.

Die Zurichtung der Stoffe beim Druck mittelst Cylinder, Holz- oder Kupferplatten, ist im Wesentlichen fast dieselbe. Am häufigsten bedient man sich der Druckmethode, um Beizen auf Zeuge zu befestigen, welche man nachher auf gewöhnliche Weise ausfärben will; denn dann nehmen nur die Stellen, welche mit der Beize imprägnirt sind, die Farben an, während die andern weiss bleiben. Manchmal wendet man auch Säuren und andre Substanzen an, um auf schon gefärbten Stoffen an gewissen Stellen, welche weiss bleiben oder andersgefärbt werden sollen, die erstere Farbe wegzunehmen; und in einigen Fällen bringt man auch vor dem Eintauchen der Zeuge in die Indigoküpe Substanzen darauf, welche bezwecken, dass die damit getränkten Stellen die Farbe nicht annehmen. Solche Substanzen nennt man Reservagen (*reserves*). Sehr gewöhnlich ist es, zu gleicher Zeit Beizen und Farbstoffe auf die Zeuge zu bringen.

Bevor ich jedoch zu den Einzelheiten der Operationen selbst übergehe, will ich noch kurz eine Zusammenstellung der verschiedenen Substanzen geben, deren man sich jetzt bedient.

#### *Beizen.*

Die Färber belegen mit dem Namen *Beizen* (*mordans*) gewisse Substanzen, womit die Zeuge, bevor sie in die Farbebrühe kommen, imprägnirt werden, und ohne die die Farbe sich nicht darauf befestigen, und beim Waschen, oder an der Luft verschwinden würde. Diesen Namen haben ihnen die französischen Färber gegeben (vom lateinischen *mordere*), weil bei ihnen allgemein die Meinung herrscht, die Wirkung der Beizen sei eine mechanische, und diese Körper selbst wären zerstörender oder zerfressender Natur, und dienten nur ganz einfach dazu, die Poren des Zeuges zu öffnen, in welche dann die färbende Materie eindringen könnte. Jetzt aber weiss man, dass ihre Wirkung eine chemische ist, und sie zur Materie des Zeuges eine Verwandtschaft haben, die die Ursache ihres Anhaftens ist, während wieder andererseits die färbende Substanz sich auf der Beize befestigt, in Folge der Verwandtschaft die sie zu letzterer hat.

Die bei den Kattunfabricanten am häufigsten gebräuchlichen Beizen sind folgende drei:

1) *Thonerde* oder *Alaunbeize*. Diese wird so bereitet, dass man den Alaun in Wasser auflöst, und hierzu essigsaurer Kalk thut. Die Flüssigkeit hat ein spec. Gewicht von 1,08 und enthält noch eben so viel unzersetzten Alaun, als sie etwa aufgelöst halten kann. In einigen besondern Fällen bereiten sich die Fabricanten eine Beize, die aus 3 Theilen Bleizucker und 4 Theilen Alaun gemischt wird. Diese Beize ist ein Gemenge von essigsaurer Thonerde und Alaun, denn ungefähr ein Drittel des angewendeten Alauns wird dabei nicht zersetzt.

Ist das Zeug mit dieser Beize imprägnirt, so ist die Verwandtschaft zwischen diesen beiden Körpern so gross, dass die essigsaurer Thonerde und selbst ein Theil des Alauns zersetzt werden, und die Theilchen von Thonerde so innig sich mit den Fäden des Zeuges verbinden, dass sie durch Waschen nun nicht mehr davon getrennt werden können.

Um die Menge Thonerde, die sich bei der Alaunbeize mit dem Zeuge verbunden hatte, zu bestimmen, nahm ich eine gewisse Menge baumwollenes Zeug, welches türkischroth gefärbt werden sollte, und erhielt von 1000 Grän, welche verbrannt und die Asche davon untersucht wurde, 0,4 Grän Thonerde. 1000 Grän desselben Zeuges lieferten auf gleiche Weise behandelt, nachdem sie türkischroth gefärbt, und darauf mit Alaunbeize imprägnirt waren, bis 8 Grän Thonerde. 1000 Grän von eben jenem Zeuge wurden etwas schwächer mit Türkischroth ausgefärbt, als man es gewöhnlich thut, und die Asche davon lieferte nach der Verbrennung 0,8 Grän Thonerde. Zieht man hiervon 0,4 Grän ab, die auf die Baumwollenfasern kommen, so bleiben 0,4 Grän als die Menge von Thonerde übrig, die sich bei der Alaunbeize mit dem Zeuge verbunden hat. So unbedeutend diese Menge ist, so war sie doch nichts desto weniger nöthig, die Farbe fest zu machen, denn versucht man ohne Alaunbeize mit Krapp zu färben, so nimmt das bloße Waschen mit Wasser die Farbe wieder weg. Soll das Zeug roth gefärbt werden, so muss es durch und durch mit dieser Beize imprägnirt werden, ohne letztere jedoch dabei zu verdicken; soll das Färben aber blos stellenweise mit dem Cylinder oder der Form geschehen; so verdickt man die Beize mit ganz feinem Mehl, gerösteter Stärke oder Senegal-Gummi, was sich nach verschiedenen Umständen richtet.

2) *Zinnoxyd*. Sehr gebräuchlich als Beize ist das Zinnchlorid; dasselbe wird zuvörderst mit der färbenden Substanz gemengt, und dann mit dieser zugleich auf das Zeug gebracht. Dieser Operation hat man den Namen chemische Färbung (*couleur chimique*) gegeben: \*) Diese Mischung lässt man auf dem Zeuge trocken werden, und wäscht es dann ganz einfach mit Wasser aus. Doch werden die auf diese Weise aufgetragenen Farben leicht durch Seife, Licht und andere Umstände verändert; und daher kommt es, dass im gewöhnlichen Leben

\*) Was die chemischen Farben anbelangt, so ist es ein weit verbreitetes Irrthum, dass ihre geringe Beständigkeit von der Art ihres Aufragens herrühre. Letztere kommt daher, dass sie von Körpern gebildet werden, welche sich verändern können, welche man leichter als Krappfarben zerstören kann. Licht und Seife wirken gleich stark auf die mit Brasilienholz gefärbten Zeuge.

der Ausdruck, „chemische Färberei“ gleich bedeutend ist, mit einer Farbe, die leicht ausgeht. Die Farben, die man bei dieser Operation erhält, sind: 1) *roth*: vom Brasilienholz und Cochenille, 2) *purpurfarben*: vom Campecheholz und 3) *gelb*: von den Gelbbeeren (*graines de Perse*).

Das Zinnchlorid ist ferner auch sehr in Gebrauch bei einer andern Art Kattendruckerei, die in den Künsten unter dem Namen *Dampfdruck* (*impression à la vapeur*) bekannt ist. Es wird zersetzt und in zinnsaures Kali verwandelt, darauf das ganze Zeugstück in diese Flüssigkeit getaucht und dann getrocknet. Wird nun das Zeug in eine Auflösung von Salmiak, oder von schwefelsaurer Magnesia, gethan, so schlägt sich das Zinnoxyd darauf nieder; am gewöhnlichsten jedoch wendet man statt der beiden erwähnten Salze eine sehr verdünnte Schwefelsäure an. Hierauf druckt man auf das Zeug die verschiedenen Farbstoffe, welche vorher mit Stärke verdickt sein müssen, und setzt nun das Ganze den Wirkungen des Dampfes aus. Dabei begünstigt die Feuchtigkeit und Wärme die Entstehung einer Verbindung zwischen der färbenden Substanz und dem Zinnoxyde, welche unlöslich ist.

3) *Eisenoxyd*. Gleich wie die früher erwähnten, ist auch dieses metallische Oxyd als Beize sehr gebräuchlich. Man wendet es als essigsaures Eisenoxydul an, und bereitet sich solches durch Auflösen des Eisens in Holzessig. Wenige Tage nachdem das Zeug mit dieser Auflösung gebeizt worden ist, verliert sie ihre Säure, vorzüglich wenn sie einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt wird, wobei sich das Eisenoxydul darin zu Eisenoxyd oxydirt. Das essigsaure Eisenoxydul von einem spec. Gewicht von 1,05 giebt mit Krapp eine schwarze Farbe; und man kann verschiedene Farbentöne in Purpur erhalten, wenn man bald mehr bald weniger Beize und färbende Substanz anwendet. Auf gleiche Weise erhält man auch verschiedene Nüancen in Roth, vom braunen bis rosa, wenn man statt des Eisens, Alaunbeize in verschiedenen Concentrationsgraden anwendet. Die Chokolatenfarbe wird durch Mischung von Alaun- und Eisenbeize und nachheriges Ausfärben des Zeuges mit Krapp hervorgebracht. Indigo, Manganoxyd, Catechu u. s. w. sind substantive Farben, und brauchen daher keine Beize.



*Aetzbeizen (rongeurs).*

Der grösste Theil der Farben befestigt sich auf dem Zeuge zugleich mit den Beizen, oder wenn es Metalloxyde sind, so erhalten sie ihre Verwandtschaft zum Zeuge nur bei einer gewissen Oxydationsstufe. \*) So befestigt man den Krapp durch Thonerde und die Cochenille durch Zinnoxid. Das Mangan ferner haftet nur am Zeuge, wenn es Oxyd ist, wird aber sogleich vom Wasser weggewaschen, wenn es in Oxydul übergegangen ist. Dieses Umstandes bedienen sich die Drucker, wenn sie eine Farbe wieder wegbringen wollen, indem sie dann eine Substanz anwenden, welche die Beize auflöst, oder das Oxyd und die färbende Substanz desoxydirt, wenn noch keine Beize angewendet worden ist. Die Aetzbeizen sind entweder Säuren oder Körper, die eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben; mit ersteren bezweckt man, die Beizen wieder aufzulösen, mit letzteren, die Oxyde zu desoxydiren. Folgende sind die hauptsächlichsten:

1) *Citronensäure*. Sie wird häufig angewendet, um Thonerde und Eisenoxydul aufzulösen, und dadurch der Entstehung von Farben auf gewissen Stellen des Zeuges zuvorzukommen. Man erhält sie, wenn man den Citronensaft abdampft und mit Senegalgummi verdickt auf den Cylinder streicht. Geschieht der Druck mittelst der Form, so wird Gummi und Pfeifenthon zum Verdicken angewendet. Auch setzt man zuweilen etwas doppelt Schwefelsäures Kali oder Schwefelsäure hinzu. Bisweilen drückt man auch auf weisses Zeug zuerst mit Citronensäure und bringt dann eine Eisen-, oder schwach verdickte Thonerdebeize darauf, und trocknet es dann sogleich, um das Ausbreiten der sauren Muster zu vermeiden. Andre Male trägt man wieder die Beize zuerst auf und hernach die Säure. In

\*) Beinahe alle Substanzen, die man im aufgelösten Zustande auf ein Zeug befestigen kann, und die nachher theils durch Niederschlagen theils durch freiwillige Zersetzung im Wasser unlöslich werden, verbinden sich mit dem Zeuge, wenn man es wäscht. Daher kommt es, dass das Wasser das Manganoxydul nicht mit wegnimmt; und da das Zinnchlorid in Folge dieses Paragraphs als ein Mittel angesehen wurde, das Manganoxyd oder Hyperoxyd zu entfernen, so entreisst es ihnen nicht nur ihren Sauerstoff, sondern verwandelt sie sogar in ein lösliches Chlorid.

beiden Fällen lässt man dann die Stücke durch siedendes Wasser gehen, in welchem Kuhmist ist, und wäscht sie gut aus, bevor man sie trocknet. Durch diese Operation wird die Beize an allen den Stellen weggenommen, wo die Säure aufgetragen ist, und dieselben bleiben folglich nach der Ausfärbung des Zeuges weiss.

2) *Weinsteinsäure*. Mit Gummi verdickt trägt man sie mittelst der Form oder des Cylinders auf das Zeug auf, das vorher türkischroth gefärbt ist, und lässt es durch eine Auflösung von Chlorkalk gehen; hierbei entbindet die Säure Chlor, welches augenblicklich auf den Stellen die Farbe zerstört, wo man die Säure aufgetragen hatte, während alle die andern Stellen des Zeuges ihre rothe Farbe behalten. Ist zugleich mit der Säure Bleioxyd mit auf das Zeug aufgetragen worden, so wird es, nachdem man es durch eine wässrige Chlorkalkauflösung hat gehen lassen, in einer Auflösung von doppeltchromsaurem Kali eingeweicht, wobei die Stellen, welche weiss geblieben waren, sich schön gelb färben. Diese schöne Methode beschränkt sich nicht bloß auf das Türkischroth.

3) Das *Eisenchlorür* wird angewendet, um das Manganbraun wegzuätzen, und Orange dafür hervorzubringen. Es wirkt dabei Sauerstoff entziehend auf das Mangan, und macht es dadurch auflöslich (das Mangan wird durch seine Verwandlung in Chlormangan löslich), während das Eisenchlorür zu Eisenchlorid wird, und dabei auf das Zeug Eisenoxyd absetzt, welches die ihm eigenthümliche gelbliche oder orange Farbe hervorbringt.

Das schwefelsaure Eisen dient zu verschiedenen Zwecken; es desoxydirt den Indigo in der Indigoküpe, und macht ihn dadurch in Kalkwasser auflöslich, bringt ferner die Gold- und Orangefarben hervor, und giebt mit dem Campecheholz ein schönes Chemisch-Schwarz.

4) Das *Zinnchlorür*. Wird dasselbe auf ein Zeug gebracht, das durch Manganoxyd braun gefärbt war, so desoxydirt es dasselbe augenblicklich, ätzt die Farbe weg und bleicht die Stelle. Mit Brasilienholz oder Cochenille zusammen auf das Zeug aufgetragen, ätzt es das Mangan weg, färbt aber diese Stelle rosanelkenfarben. Zu Campecheholz gethan bringt es eine Purpurfarbe, mit Berlinerblau aber Blau hervor.

Um Gelb auf Manganbraun hervorzubringen, mengt man das Zinnchlorür mit schwefelsaurem Blei, und trägt diese Mischung mit gerösteter Stärke verdickt auf das Manganbraun auf. Dadurch wird das Mangan zu Chlorür reducirt, und kann dann, wenn es trocken ist, durch Auswaschen entfernt werden; aber das schwefelsaure Blei haftet fest an dem Zeuge, in Folge einer Verwandtschaft, die zwischen ihnen Statt findet. Das Zeug wird nun in Kalkwasser ausgewaschen, darauf durch eine Auflösung von doppeltchromsaurem Kali gezogen, wobei die Stellen, welche das Bleioxyd enthalten, sich schön gelb färben. Das Zinnchlorür kann auch dazu dienen, das Eisenoxyd wegzunehmen, indem es dasselbe wie das Manganoxyd, in Chlorür verwandelt.

Zu diesem Zwecke wendet man es manchmal bei einem dunklern Grunde von Eisenoxyd und Quercitronengelb an. Das sich dabei bildende Eisenchlorür wird durch Auswaschen entfernt, während das Zinnoxyd zurückbleibt, und eine Beize für das Quercitron abgibt. Auf diese Weise werden die Stellen, wo das Zinn aufgetragen worden ist, gelb.

In einigen Fällen bedient man sich auch des Zinnchlorürs um die orangene Färbung wegzuzüthen, die aus doppeltchromsaurem Blei besteht. Aber da das grüne Chromoxyd fest darauf sitzen bleibt, so besitzen die so geätzten Stellen keine schöne weisse Farbe, jedoch ist dieser Uebelstand von geringem Gewicht für die blauen und purpurnen Farben, die man dem Orange substituirt, indem man Zinn mit Berlinerblau oder Campecheholz zusammenmischet. Wird Zinnchlorür durch kohlen-saures Natron zersetzt, so erhält man Zinnoxydul; diess wird in Verbindung mit Kali angewendet, um den Indigo auflöslich zu machen. Das Oxydul desoxydirt den Indigo, und das Kali löst den nun reducirtten gelben Indigo auf. Dann wendet man dasselbe bei einer Operation an, die ich später anführen will.

#### *Reservagen (reserves).*

Diess sind die Körper, welche die Eigenschaft haben, die blaue Farbe des aufgelösten Indigos wieder herzustellen und also seine Anhaftung an den Stellen, wo man die Reservagen aufgetragen hat, verhindern. Diesen Zweck erfüllt jede Substanz vollkommen, die die Eigenschaft hat, ihren Sauerstoff leicht

abzugeben. Das *schwefelsaure Kupfer*, oder jedes andere Salz, das schwarzes Kupferoxyd enthält, bringt, wenn man es in die Indigoküpe thut, augenblicklich seine blaue Farbe wieder hervor, indem es ihr Sauerstoff abgiebt. Dieselbe Wirkung wie das Kupferoxydhydrat hat eben so auch das Manganoxyd und Hyperoxyd. Die Indigoküpe eines Kattunfabricanten ist ein sehr geräumiges, mit Wasser gefülltes Gefäss, in welches man den Indigo, schwefelsaures Eisenoxydul und einen Ueberschuss von Kalk thut. Der Kalk zersetzt das schwefelsaure Eisenoxydul, und kommt nun dieses Eisenoxydul am Boden des Bottichs mit dem Indigo in Berührung, so entreisst es ihm ein Atom Sauerstoff, wodurch derselbe das Vermögen erhält, sich mit dem Kalke zu verbinden. Diese Verbindung ist im Wasser löslich, und färbt dasselbe gelblich. Wird jedoch diese Auflösung der Luft ausgesetzt, so nimmt der Indigo seine blaue Farbe wieder an, und verliert zugleich seine Löslichkeit. Diess ist auch die Ursache des blauen Schaumes, der die Oberfläche bedeckt; dieser Schaum schützt aber einigermassen die darunter stehende Flüssigkeit vor der Einwirkung der Luft. Das in die Küpe gethane Zeug sieht beim Herausnehmen gelb aus, wird aber an der Luft, wo der Indigo nach und nach Sauerstoff absorbiert, wieder blau. Diese Mischung von Blau und Gelb, giebt dem Zeuge eine grüne Farbe, die endlich langsam ins Blaue übergeht. Hat man aber vor dem Eintauchen des Zeuges in die Küpe an einigen Stellen eine Substanz darauf gebracht, die dem Indigo leicht ihren Sauerstoff abgiebt, so wird der Indigo, der an solchen Stellen absorbiert wird, wieder höher oxydirt, bevor er noch in Berührung mit dem Zeuge selbst kommt, und wird, da er sich damit nicht chemisch verbinden kann, leicht durch Auswaschen davon getrennt. Daher kommt es, dass die Stellen, wo die Reservagen aufgetragen worden waren, weiss bleiben.

Die bei den Indiennefabricanten am meisten gebräuchlichen Reservagen sind folgende:

1) *Reservage für Blau (reserve pour le bleu)*. Sie besteht aus einer Mischung von schwefelsaurem und essigsäurem Kupfer. Drückt man mit Formen, so verdickt man die Lösung mit Gummi und Pfeifenthon; wendet man aber Cylinder an, so geschieht diess mit Mehl. Nach dem Ausfärben zieht man das

Zeug durch sehr verdünnte Schwefelsäure, um das Kupferoxyd, das sich darauf niedergeschlagen hat, wegzunehmen.

2) *Milde Reservage (reserve douce; milde pastes)*. Ist ein Gemisch von schwefelsaurem Zink, Gummi und Pfeifenthon, und findet bei solchen Farben Anwendung, die das Kupfer verändern würde, oder die das Eintauchen in Schwefelsäure zerstören könnte. Es widersteht dem Blassblau, und man hat nicht nöthig, das Zinkoxyd durch eine Säure, wie diess beim Kupfer geschah, wegzubringen. Das schwefelsaure Zink schlägt, wie alle übrigen Metallsalze und Säuren, den Indigo aus seiner Auflösung in Kalk nieder, doch bläut es denselben nicht wieder, wie die Kupfersalze; und der durch dieses Salz niedergeschlagene reducirte Indigo haftet auch nicht so gut an dem Zeuge, wie, wenn er in aufgelöstem Zustande angewendet wird. Diese Mischung von Zinkoxyd, Gummi und Pfeifenthon wirkt also nur mechanisch, indem sie das Eindringen des Indigos verhindert.

3) *Reservage für Roth (reserve pour le rouge)*. Dieselbe besteht aus der schon beschriebenen Alaunbeize, vermischt mit essigsaurem Kupfer, Gummi und Pfeifenthon. Sie widersteht dem Blassblau, und die Thonerde bleibt auf den weissen Stellen des Zeuges, welche hernach mit Krapproth, oder mit Quercitronenrinde gefärbt werden sollen.

4) Nennt man *neutrale Reservagen (reserves neutres)* ein Gemisch von Citronensaft, schwefelsaurem Kupfer, Gummi und Pfeifenthon. Diese Reservage leidet nicht durch ein kurzes Eintauchen in die blaue Küpe; und der Citronensaft giebt den mit dieser Reservage bedruckten Stellen die Eigenschaft, weiss zu bleiben, wenn das Stück mit Krapp gefärbt wird, und selbst auch dann, wenn man zuerst roth ausgefärbt hat. Ehenso verhindert auch die Säure, dass der Kalk in der Blauküpe das Kupfer auf das Zeug niederschlägt, wodurch solche Stellen beim Einsenken des Stückes in die Krappküpe tief braun gefärbt werden würden.

5) Die *Reservage für Chromgelb*. Diess ist eine Mischung eines Kupfersalzes (um nicht durch die blaue Küpe afficirt zu werden), und eines Bleisalzes, durch welches man mittelst doppeltchromsauren Kalis Gelb erzeugt, wenn das Stück vorher in die Blauküpe eingetaucht worden ist.

Diese vorangeschickten Bemerkungen waren nöthig, um dem Leser einen Begriff von den verschiedenen bei den Kattunfabri- canten üblichen Verfahrungsweisen, wie auch von der Theorie dabei zu geben, und ich wende mich nun zu dem Theile der Operation, durch welche man die verschiedenen Farben hervorbringt. Der einfachste und verständlichste Weg scheint mir dabei der zu sein, Proben gedruckter Baumwolle vorzulegen, und daran die Beschreibung des Processes zu knüpfen, durch den sie ihre Farbe erhalten haben. \*) Auf solche Weise gehen wir vom einfachsten bis zum verwickeltesten Prozesse der Färberei über.

1) *Krapproth*. Zu diesem Behufe macht man einen Teig von der früher beschriebenen Alaunbeize, und trägt diesen mittelst des Cylinders auf. Wenn diess getrocknet, und so lange in einer Trockenkammer gewesen ist, bis die Thonerde die erst mit ihr verbundene Säure verlassen, und sich mit dem Zeuge verbunden hat, lässt man es durch eine Mischung von warmem Kuhmist und Wasser gehen. Darauf wird es in kaltem Wasser ausgewaschen, und man lässt es noch ein zweites Mal durch die warme Mischung gehen. Sind auf diese Weise alle löslichen, oder nicht auf dem Zeuge haftenden Substanzen davon abgeschieden, so färbt man das Stück mit Krapp aus; und zwar geschieht diess dadurch, dass man dasselbe der Einwirkung des im Wasser fein zertheilten Krapps aussetzt. In Folge der geringen Löslichkeit der färbenden Substanz dieser Art und der Schwierigkeit, sie gleichmässig auf alle Stellen des Zeuges zu bringen, darf die Operation nur langsam vor sich gehen, und die Temperatur nur sehr allmählig erhöht werden. Da der Krapp in der ersten Zeit seinen reinsten Farbstoff verliert, so muss der Grad der Wärme bestimmt werden, je nach der Schönheit der Farbe, die man zu erhalten wünscht. Nach der Ausfärbung sind die Stellen des Zeuges, welche weiss bleiben sollen, immer mehr oder weniger durch den Krapp gefärbt, und man hat Mühe, sie wieder ganz rein weiss zu bringen. In Folge dieser Umstände hat man seine Zuflucht zur Siedung des Zeuges mit Kleie oder Seife genommen, setzt es wohl auch auf Wiesen

\*) Im Original sind in der That solche Proben dem Texte beige- fügen; wir können sie jedoch hier nur wörtlich wiederholen.

dem Lichte aus, oder bleicht es mit Chlorkalk und andern Körpern, die die Eigenschaft haben, diesen Farbstoff aufzulösen oder zu zerstören; auch wäscht man es zu wiederholten Malen in kaltem Wasser aus. Mit mehreren dieser Operationen bezweckt man, zugleich auch das Roth zu erhöhen, und zwar dadurch, dass man die bräunliche Substanz, die sich immer zugleich mit der Thonerde und dem rothen Farbstoff verbindet, davon wegschafft.

2) *Krapppurpur (pourpre de garance)*. Hierzu wird die, wie Alaunbeize verdickte Eisenbeize, auf gleiche Weise wie jene angewendet. Man setzt das Zeug einige Tage lang der Luft aus, wobei sich das Eisen in dem Maasse, als es sich höher oxydirt, fixirt. Darauf reinigt und wäscht man zuerst das Stück wie es bei der vorhergehenden Operation geschah, und färbt nun mit Krapp aus, worauf man es ganz eben so wieder reinigt, wie das nur vorher erwähnte rothe Stück. Die Tiefe des Purpurs hängt von der Concentration der Eisenbeize ab; geht deren spec. Gewicht bis zu 1,04, so erhält man ein Schwarz.

3) *Cochenille-Rosa*. Bei dieser Operation bringt man eine Alaunbeize nur auf die Stellen, welche gefärbt werden sollen; darauf reinigt man das Stück und färbt mit Cochenille eben so, wie dies beim Krapp geschah. Dieselbe färbt den Grund des Zeugs nicht, wie der Krapp, und erfordert deshalb auch nicht dieselben Operationen, damit der Grund wieder weiss werde; übrigens ist sie auch nicht einmal so dauerhaft, um eine Bleiche zu ertragen.

4) *Campeche-Schwarz*. Dieselbe Alaunbeize, die mit Krapp roth giebt, bringt eine schwarze Farbe hervor, wenn man mit Campeche ausfärbt. Die Eisenbeize hat dieselbe Eigenschaft, aber die Farbe ist bräunlich und weniger angenehm. Will man dem durch Campeche schwach gefärbten Zeuge seinen weissen Grund wiedergeben, so ist es hinreichend, das Stück mit Wasser und Kleie einmal aufsieden zu lassen.

5) *Berliner-Blau*. Hier wendet man die Eisenbeize an, und lässt das Stück durch Wasser gehen, wie es schon angeführt wurde. Man erzeugt dann Berlinerblau in verschiedenen Nüancen, wenn man das Zeug in eine verdünnte Auflösung von blausaurem Kali taucht, zu der noch etwas ebenfalls sehr

verdünnte Schwefelsäure gesetzt würden ist. Jetzt jedoch hat man eine bessere Methode, die ich aber erst später bei den Farben erwähnen werde, die man mittelst Dampf hervorbringt.

6) *Eisengelb (chamois de fer)*. Diese angenehme Farbe besteht aus weiter nichts, als blossem Eisenoxyd. Man drückt mit einer Mischung von schwefelsaurem Eisen und essigsäurem Blei, was in der That aber bloß schwefelsaures und essigsäures Eisen ganz allein ist. Das Zeug wird nun längere Zeit der Luft ausgesetzt, um darauf einen so stark wie möglichen Niederschlag hervorzubringen, und um das Eisen vollständig niederzuschlagen, wird das Stück in Kalkmilch, oder in eine Mischung von caustischem Kali und Kalk eingetaucht. Dabei wird mit dem rothen Oxyde zugleich etwas schwarzes Oxyd niedergeschlagen, dasselbe oxydirt sich jedoch sehr schnell im frischen Wasser und an der Luft, in die es nachher gethan wird:

7) *Bronce von Mangan*. Man drückt mittelst der Walze eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul auf. Ist das Stück trocken, so wird es durch eine stark alkalische Lauge genommen, und dann in die Chlorkalkküpe gebracht. Der Chlorkalk verwandelt das Mangan in Oxyd, welches eine starke Verwandtschaft zur Baumwollenfaser hat.

8) *Fayenceblau (bleu de Chine)*. Es giebt verschiedene Methoden, um den Indigo auf den Zeugen zu befestigen; so wird er desoxydirt, wenn man ihn mit Operment und caustischem Kali zusammen erhitzt. Wenn man in der Auflösung nicht Senegalgummi oder geröstete Stärke auflöst, so erhält man die Substanz, die Mahlerblau (*du bleu de pinceau*) genannt wird. Sie wird auf den Stoff mittelst der Walze oder einer eigenthümlich geschnittenen Platte aufgetragen. In beiden Fällen erhält der Indigo bald seine blaue Farbe wieder, und da er nun nicht mehr löslich ist, so bleibt er auf dem Zeuge haften, während die Substanzen, welche mit ihm vermischt waren, durch Wasser davon getrennt werden können.

9) Eine andere Methode besteht darin, dass man das Indigoblau mit Operment vermengt, in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisen thut, und ihn, nachdem er auf das Zeug aufgetragen ist, durch wechselweises Eintauchen in Kalk und schwefelsaures Eisen desoxydirt. Wie man weiss, ist der desoxydirte oder weisse Indigo in den Alkalien löslich und giebt



damit eine gelbe Auflösung. Dieselbe setzt ihren desoxydirten Indigo, durch blosser Berührung auf dem Zeuge ab. Auf diese Weise verbindet sich der Indigo, der im Anfange frei auf den Fasern ist, und durch Wasser leicht weggespült werden würde, nur langsam mit der Faser, und heftet sich so auf dem Zeuge fest. Während dieses Vorganges setzt sich auch eine grosse Menge Eisen auf das Zeug, dessen Abscheidung nur durch Einwirkung von Schwefelsäure geschehen kann.

10) Eine dritte Methode besteht darin, gepulverten Indigo in einer heissen Auflösung von Kali und zinnsaurem Kali aufzulösen, oder ihn in Kali- oder Natronauflösung mit metallischem Zinn sieden zu lassen. Salzsäure schlägt ihn hieraus weiss nieder. Diesen Niederschlag verdickt man, mischt ihn mit frisch bereitetem Zinnchlorür, und trägt ihn so auf das Zeug auf, welches, wenn es trocken ist, in eine Auflösung von kohlen-saurem Natron eingetaucht wird. Hierbei wird der Indigo gelb, indem er sich mit dem Natron verbindet, und in diesem löslichen Zustande dauerhaft an dem Zeuge haften bleibt. Er wird endlich auf Kosten der Luft blau, deren Sauerstoff er absorbirt.

11) *Catechubraun*. Diesen wichtigen Farbstoff, ehemals unter dem Namen *terra Japonica* bekannt, bereitet man sich, indem man das Mark vom braunen Holze der *acacia catechu* auskocht, und zwar so, dass man die Spähne dieses Holzes in siedendes Wasser thut, und dieses so weit abdampft, bis es eine passende Consistenz erlangt hat. Nach dem Filtriren gerinnt es bald. Dasselbe kommt von Bombay und Bengalen zu uns, besteht hauptsächlich aus Tannin und enthält auch ein wenig Thonerde, welche vielleicht dazu beiträgt, die Farbe auf dem Zeuge zu befestigen. Das Catechu wird in Essigsäure aufgelöst, und hierzu eine Kupfer- oder Salmiakauflösung hinzugefügt, worauf man es auf das Zeug bringt, welches nun einige Tage ruhig gelassen wird; während dieser Zeit wird die Farbe bedeutend dunkler, und alsdann wird es fertig gemacht.

12) *Chromorange*. Das doppelchromsaure Blei wird auf Baumwollenzeugen so hervorgebracht, dass man zuerst eine Bleiauflösung aufdrückt, und das Zeug dann in eine warme Auflösung von chromsaurem Kali oder Kalk eintaucht, welche

letztere einen geringen Ueberschuss an Basis haben muss. Man stellt es auch bisweilen mit gelbem chromsaurem Blei dar, das durch doppeltchromsaures Kali erzeugt wird, welchem man in der Wärme einen Theil seiner Säure mittelst Kalk entzieht.

13) *Aetzbeizen für Weiss auf Krapproth.* Wenn man auf das Zeug die schon beschriebene Alaunbeize bringt, so haftet die Thonerde darauf fest, und ist dann geeignet, sich mit jedem Farbstoff zu verbinden, den man auf sie aufträgt. Eine andere Methode, dieselbe Beize aufzutragen, und mit ihr Muster hervorzubringen, besteht darin, den ganzen Stoff damit zu imprägniren; und darauf die Figuren mit einer Substanz aufzudrucken, die die Eigenschaft besitzt, die Thonerde in Wasser löslich zu machen. Man wäscht es nun vor dem Färben aus, dadurch wird die löslich gewordene Thonerde entfernt, und alle damit imprägnirt gewesene Stellen des Zeuges verlieren nun die Eigenschaft, einen Farbstoff auf sich zu befestigen; auf diese Weise bringt man die Blumen, Kreuze u. s. w. hervor. Wird das Zeug auf diese Art behandelt, so bleiben jene Stellen weiss, oder werden es wenigstens nach hinlänglichem Auswaschen.

Die Substanz, die sich am besten dazu eignet, die Alaun- und Eisenoxydbeizen wegzuschaffen, ist die Citronensäure. Die Vortheile, die ihre Anwendung gewährt, sind leicht einzusehen; denn sie zerfrisst das Zeug nicht, obschon sie einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, und breitet sich bei ihrem Festhaften auf dem Zeuge nur sehr wenig aus, und geht deshalb nicht auf andere Stellen des gebeizten Zeuges über; auch hat sie vor andern Pflanzensäuren den Vorzug voraus, dass sie die Thonerde, wie das Eisenoxyd vollständig auflöst, so dass im Zeuge nicht die geringste Spur davon zurückbleibt. Wenn man in Betracht zieht, mit welcher Leichtigkeit das Wasser diese Säure in den unlöslichen citronensauren Salzen wegnimmt, so wird man im ersten Augenblicke versucht zu glauben, dass sie wenig zur Kattundruckerei geeignet sei, und doch ist sie allen andern vorzuziehen. Es ist wahrscheinlich, dass das Wasser nicht eben so viel Neigung hat, diese Säure in den löslichen citronensauren Salzen wegzunehmen, als diess bei der Thonerde und dem Eisen der Fall ist. Sie wird eben so wohl vor, als nach der Beize aufgetragen; im letztern Falle setzt

man gewöhnlich etwas doppeltachwefelsaures Kali oder selbst Schwefelsäure hinzu, um dadurch an der theuren Citronensäure zu ersparen.

14) *Krapp und Campecheholz*. Das Zeug wird mit der Alaunbeize imprägnirt, und wenn man weisse Stellen haben will, wie früher geätzt; darauf färbt man es mit Krapp auf gewöhnliche Weise aus; nur, dass man zum Krapp eine gewisse Menge Campecheholz hinzusetzt; dadurch wird das Krapp-roth braun:

15) *Malvenfarbe mit Cochenille (couleur mauve de cochenille)*. Das Zeug wird ebenso mit Alaunbeize imprägnirt, und weisse Stellen erhält man wieder wie früher durch Citronensäure; darauf wird es mit Cochenille ausgefärbt, wodurch es eine schöne Malvenfarbe erhält. Die Cochenille erhalten wir aus America; und zwar bezeichnet man damit ein Insect, welches auf dem *cactus coccinifera* und 3 oder 4 andern Cactusarten lebt, unbeweglich darauf bleibt, und zu seiner Nahrung den Saft derselben saugt. Es stammt aus Mexico und die Eingebornen wenden es zur Rothfärberei an.

Als die Spanier im Jahre 1518 in dieses Land kamen, wurden sie darauf aufmerksam, und 1523 liess der spanische Hof alles, dessen man habhaft werden konnte; einführen. Die spanischen Geschichtschreiber, die darüber zuerst Nachricht gaben, beschrieben die Cochenille als ein Insect; später aber hat man sie als einen Pflanzensamen angesehen. Dieser Irrthum wurde nur erst gänzlich in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts aufgeklärt. Den rothen Farbstoff der Cochenille kann man mit Alkohol ausziehen. Er besitzt eine schöne Purpurfarbe; auch kann man ihn in kleinen Krystallen daraus erhalten. Er schmilzt bei 67<sup>o</sup>,7 C. und noch höher erhitzt, zersetzt er sich; ohne jedoch Ammoniak zu geben; woraus wir schliessen können, dass er keinen Stickstoff enthält. In Wasser und Alkohol löst er sich schnell, nicht aber in Aether; Säuren färben ihn gelb, und daher muss man auch doppelt weinsteinsaures Kali zusetzen, wenn man mit Cochenille allein scharlachroth färben will. Schüttelt man frisch gefällte Thonerde mit einer Cochenilleauflösung, so erfolgt alsbald ein Niederschlag, indem sich der Farbstoff mit der Thonerde verbindet, und eine schöne röthe Farbe bildet; und was man in der

Malerei *Carmin* nennt, ist Thonerde, die mit diesem Farbstoff aus der Cochenille imprägnirt ist.

16) *Weiss auf schwarzem Grund*. Das Verfahren, um den Farbstoff auf dem Zeuge zu befestigen, ist hierbei ganz so, wie in den beiden vorhergehenden Fällen; und der einzige Unterschied besteht in dem angewendeten Farbestoff. Das Zeug wird zuerst mit Eisenbeize imprägnirt, und dann die Beize mittelst Citronensäure an den Stellen, welche weiss bleiben sollen, weggeätzt; worauf man dann bis zur völligen Sättigung mit Campecheholz anfärbt.

Die Campeche ist das Holz von *Hämatoxylon campechianum*, welcher in Jamaica und an dem östlichen Gestade der Campeche-Bay eine ungeheure Höhe erreicht. Dieselbe verdankt ihr färbendes Vermögen einer Substanz, die es enthält und der man den Namen *Hämatin* gegeben hat. Dieses erhält man, wenn man Spähne von Campecheholz mit heissem Wasser digerirt, die Auflösung bis zur Trockne abdunstet, den Rückstand in Alkohol auflöst, diese Auflösung wieder bis zur Syrupconsistenz eindampft, und es nun stehen lässt; hieraus scheiden sich dann Krystalle von Hämatin ab, die sternförmig aus einander laufende Nadeln von einer schönen Scharlachfarbe bilden. Das Hämatin löst sich nur sehr wenig in Wasser, dagegen sehr gut in Alkohol und Aether, und verbindet sich mit Säuren und Basen. Dasselbe hat eine mächtige Verwandtschaft zur Thonerde, und kann sich zu gleicher Zeit auch noch mit verschiedenen Metalloxyden verbinden.

17) *Gravioletter Grund mit schwarzen und weissen Mustern*. Hierzu bedient man sich zweier Arten von Gravirungen. Die dunkle Farbe und die weissen Gegenstände werden auf einmal, mittelst zweier Kupferwalzen, auf derselben Maschine aufgedruckt. Das Weiss wird, wie schon erwähnt, mit Citronensaft gemacht, der mit Senegalgummi verdickt ist; darauf bringt eine andere Walze einen Grund von Eisenauflösung auf das ganze Stück. Das Eisen verbindet sich nun überall mit dem Zeuge, ausgenommen da, wo man die Säure aufgetragen hatte, und an diesen Stellen bleibt dann das Muster weiss.

18) *Türkischroth und Weiss auf Bandanas*. Bandanas nennt man Taschentücher von gedruckter Baumwolle. Die

schönsten und am meisten bekannten sind die türkischroth gefärbten Taschentücher, worauf weisse Tüpfeln, Sterne oder Kreuze sind. Was man Türkischroth (*rouge de Turquie, Turkey-red*) nennt, ist schon seit langer Zeit in der Levanté und verschiedenen Gegenden der Türkei bekannt, von da kam es nach Frankreich, und erschien vor ungefähr 50 Jahren zu Glasgow bei Herrn Papillon, der in Compagnie mit Herrn M'Intosh, eine Türkischrothfärberei errichtete. Derselbe machte mit den Directoren und Agenten der schottischen Manufacturen einen Abschluss, in Folge dessen seine Methode nach Verlauf einer Reihe von Jahren zu Gunsten des Publicums veröffentlicht werden sollte. In Uebereinstimmung damit machten nun im Jahre 1803 die Directoren jene Methode ausführlich bekannt; und sie wurde seit dem zu Glasgow nachgeahmt und hat nun viele Verbesserungen erfahren. Die Operation, um die Farbe einzuätzen, wurde von Herrn Henry Monteath et Compagnie zu Rutherglen Bridge in sehr grossém Maassstabe ausgeführt. Wahrscheinlich ist es, dass diese Methode zu gleicher Zeit von mehr als einer Person entdeckt wurde, und ich kenne wenigstens drei Personen, die das von sich behaupten; da es aber kein Mittel giebt zu entscheiden, wer hier der Entdecker ist, so ist es meiner Meinung nach das Beste, ungewisse Erörterungen zu vermeiden.

Die gebräuchliche Methode, um Türkischroth auf Zeuge zu befestigen, ist complicirt und beschwerlich. Ich werde hier eine Skizze der verschiedenen Operationen anknüpfen, und aus einander setzen, wie man sie aufzufassen hat.

1. Das Zeug wird in einer schwach alkalischen Lauge eingeweicht, um die beim Weben erhaltene Appretur wegzunehmen. Der Kunstausdruck dafür ist das Reinigen (*le degorgeage*). Hierzu nimmt man gewöhnlich auf jeden Centner des Zeuges 4 oder 5 Pfund caustisches Kali. Die Temperatur dieser Lösung muss 55 — 66° C. sein; in diesem Bade lässt man nun das Zeug 24 Stunden zubringen, und wäscht es darauf gut aus.

2. Löst man 7 — 10 Pfund kohlen-sauren Natrons in einer Menge Wasser, hinreichend, damit das Zeug überall damit bedeckt ist (von letzterem nehmen wir immer an, dass es 100 Pfund wiege), und lässt es eine Zeit lang damit sieden.

3. Von der nun folgenden dritten Operation hängt mehr, als von jeder andern die Schönheit der Farbe ab; ohne sie kann man neue Stoffe nicht färben. Handelt es sich aber darum, altes Baumwollenzug, das schon oft gewaschen ist, zu färben, z. B. ein Hemde, so kann man diese Operation ganz und gar weglassen.

Zu diesem Behufe bereitet man sich eine Flüssigkeit, die aus folgenden Substanzen besteht:

1 Gallone Gallipoliöl,

1½ Gallonen Schafmist,

4 Gallonen einer Sodaauflösung von 1,06 spec. Gew.,

1 Gallone einer Auflösung von Perlasche von 1,04 spec. Gewicht, welche man mit einer hinreichend grossen Menge Wasser mischt, so dass das Ganze 22 Gallonen beträgt. Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit ist 1,020 — 1,025.

Diese Flüssigkeit sieht milchweiss aus, und ist in der That eine unvollkommene Seife; dieselbe thut man in ein grosses cylindrisches Holzgefäss, das offen ist und Küpe genannt wird. Darin wird nun die Flüssigkeit beständig umgerührt (um zu verhindern, dass sich etwas absetze), und zwar geschieht diess durch einen hölzernen Hebelarm, den eine Maschine in Bewegung setzt. Ist diess eine Zeit lang geschehen, so wird sie durch Zinnröhren in eine Art von Trog gebracht, worin sich die Klotzmaschine (*machine à fouler, padding machine*) befindet, und hier hinein wird nun das ganze Zeug getaucht. Je länger sie in dieser Flüssigkeit bleibt, und damit imprägnirt wird, desto besser nimmt sie die Färbung an. Dieses Einweichen muss wenigstens 14 Tage dauern. Schafmist giebt dem Zeuge eine grüne Farbe, und man hat gefunden, dass sie sehr wesentlich zur Bleiche beiträgt, eine Operation, der das Zeug darauf unterworfen wird; ebenso hat man auch gefunden, dass dadurch die Bleiche schneller vor sich geht, vorzüglich wenn das Zeug einmal wieder zwischen den verschiedenen Operationen ausgebreitet wird.

4. Erlaubt es die Witterung, so wird das mit der unvollkommenen Seife von No. 3. imprägnirte Zeug auf einer Wiese ausgebreitet, um da getrocknet zu werden. Bei Regenwetter aber trocknet man es in der Trockenkammer.

5. Imprägnirt man das so getrocknete Zeug noch ein zweites Mal mit der öligen Flüssigkeit von No. 3., und trocknet es von Neuem; ja dasselbe geschieht noch zum dritten Male damit.

6. Das Zeug wird in einer Auflösung von Perlasche eingeweicht, deren spec. Gewicht 1,0075 bis 1,01 ist, und darin bis zu 66° C. erwärmt; ist diese geschehen, so nimmt man es aus der Flüssigkeit, ringt es aus, und lässt es von Neuem trocknen.

7. Ferner macht man eine Mischung aus folgenden Substanzen:

1 Gallone Gallipoliöl,

3 - Natronlauge von 1,06 spec. Gewicht,

1 - caustische Kallauge von 1,04 spec. Gewicht und

das Ganze mit so viel Wasser verdünnt, dass es 22 Gallonen ausmacht. Hier hinein thut man das Zeug, wie es bei der Operation unter No. 3. geschah. Mit dieser Flüssigkeit imprägnirt, wird es nun bei gutem Wetter auf der Wiese, bei schlechtem dagegen in der Trockenkammer getrocknet.

8. Die Operation von No. 7. wird noch drei Mal wiederholt, und das Zeug wird nach jedem Einweichen einige Stunden lang auf der Wiese ausgebreitet, und dann endlich in der Trockenkammer getrocknet.

9. Wird das Zeug in eine zusammengemischte Auflösung von Soda und Perlasche eingetaucht, deren spec. Gew. von 1,01 bis 1,0125 ist, und deren Temperatur 66° C. sein muss. Dasselbe lässt man dann einige Stunden lang abtropfen, wäscht es gut aus, und lässt es in der Trockenkammer trocknen. Der Zweck dieser Operation ist, den Ueberschuss von Oel, welches etwa noch am Zeuge haften geblieben sein könnte, wegzuschaffen. Hätte das Zeug noch solches zurückbehalten, so könnte die folgende Operation, das Galliren (*gal-lage*) genannt, nicht damit vorgenommen werden.

10. Zu dieser Operation nimmt man 18 Pfund Aleppische Galläpfel, welche man 4 oder 5 Stunden lang in 25 Gallonen Wasser hat sieden lassen, und zwar bis sich das Volumen der Flüssigkeit bis auf 20 Gallonen reducirt hat. Diese Flüssigkeit ist concentrirt genug, um 100 Pfund Zeug mit dem nöthigen Galläpfelextract zu imprägniren. Seit einigen Jahren hat man

den Sumach von Sicilien statt der Galläpfel angewendet. 33 Pfund dieses ersteren thun dieselben Dienste, wie 18 Pfund Galläpfel. Bisweilen wendet man auch eine Mischung von 9 Pfund Galläpfel und 16½ Pfund Sumach an.

Das Zeug wird ganz in diese Flüssigkeit eingetaucht, und bis zu 44 — 55° C. mit derselben erhitzt. Der Sumach giebt ihm eine gelbe Farbe, welche dazu dient, das Krapproth mehr zu erhöhen, indem es ihm mehr Lebhaftigkeit verleiht.

11. Die nun folgende Operation ist die des Alaunens; sie ist ganz unerlässlich, weil, wie schon gesagt, ohne sie der Farbstoff sich nicht auf dem Zeuge befestigen könnte.

In England bedient man sich des Alauns, aber auf einem grossen Theile des Continents wendet man essigsäure Thonerde an. Die Türkischrothfärber bereiten sich ihre Alaunflüssigkeit auf die Weise, dass sie zu einer Alaunauflösung von 1,04 spec. Gewicht so viel Perlasche, Soda, oder Kreide zusetzen, als zur Ausfällung der im Alaun enthaltenen Thonerde erforderlich ist. Darauf wird nun das Zeug in diese trübe Flüssigkeit gebracht, und darin 12 Stunden lang gelassen, wobei die Temperatur beständig bei 44 — 55° C. erhalten werden muss. Das Zeug schwängert sich mit Thonerde, und diese verbindet sich mit den Fasern desselben.

12. Das so mit der Thonerde verbundene Zeug wird in der Trockenstube getrocknet und darauf ausgewaschen, um alle noch darauf sich befindende Alaunflüssigkeit wegzuschaffen.

13. Sind diese vorläufigen Zurichtungen mit dem Zeuge gemacht, so ist es nun so weit, um ausgefärbt werden zu können. Hierzu wendet man auf jedes Pfund Zeug 1 — 3 Pfund fein gepulverten Krapp an; und es hängt dabei die Quantität von der Farbe ab, die man erhalten will. Man bringt das Zeug in den Farbekessel, während das Wasser darin noch kalt ist; und bringt es nach Verlauf einer Stunde zum Sieden, welches man 2 Stunden lang dauern lässt. Während dieser ganzen Zeit wird das Zeug in der Farbebrühe durchgehspelt. Ist diess geschehen, so setzt man auf 25 Pfund auszufärbendes Zeug 1 Gallone Ochsenblut hinzu. Jede 25 Pfund sind die Menge, die im Farbekessel auf einmal ausgefärbt werden können. Der Zusatz von Blut ist dabei unerlässlich, um ein schönes Roth zu erhalten. Es sind viele Versuche gemacht wor-



den, es wegzulassen, aber sie waren alle vergeblich. Meiner Vermuthung nach verbindet sich der Farbstoff des Blutes mit dem Zeuge, und seine schöne Scharlachfarbe hebt ohne Zweifel die des Krapps mehr hervor.

14. Der Krapp enthält zwei färbende Materien, eine *braune* und eine *rothe*. Beide haften bei der Operation des Ausfärbens auf dem Stoffe fest, und geben ihm eine rothbraune, vielleicht unangenehme Farbe; doch haftet der braune Farbstoff nicht so fest. Der Zweck des Avivirens ist, die braune Substanz abzuscheiden. Um diess zu erreichen, lässt man das Zeug 12 oder 14 Stunden lang in einer Mischung aus 5 Pfund Soda, 8 Pfund Seife, 16 — 18 Gallonen der von No. 9. übrig gebliebenen Flüssigkeit und einer hinreichenden Menge Wasser sieden. Dadurch wird der grösste Theil der braunen Substanz entfernt, und das Zeug fängt an, jene schöne Färbung anzunehmen, welche die türkischroth gefärbten Zeuge charakterisirt. Seinen Glanz erhöht man noch durch die nun folgende Operation.

15. Man nimmt 5 oder 6 Pfund Seife, 16 bis 18 Unzen krystallisirtes Zinnchlorür, und löst das Ganze in einem runden Farbekessel und bringt das Zeug hinein, deckt denselben mit einem genau schliessenden Deckel zu, und bringt ihn unter dem Drucke von 2 Atmosphären zum Sieden, wobei die Temperatur bis auf 139° steigt. Der Digestor ist mit einem Sicherheitsventil versehen und ausserdem noch mit einer kleinen conischen Röhre, deren Mündung am äussersten Ende ungefähr  $\frac{1}{16}$  Zoll Durchmesser hat; hierdurch geht während der Operation ein beständiger Dampfstrom. Man findet, dass das Zinnsalz die Farbe erhöht, und ohne Zweifel verbindet sich dabei das Oxyd dieses Metalls mit der fetten Säure aus der Seife (welche sich auf dem Zeuge festgesetzt hat). Die so entstandene unlösliche Seife verbindet sich ohne Zweifel mit dem rothen Farbstoff des Krapps, und ändert dessen Färbung ab.

16. Hat man alle diese Operationen gemacht, so breitet man das Zeug auf der Wiese aus, und setzt es einige Tage lang der Sonne aus, welche die Farbe noch erhöht.

Diess ist eine kurze aber genaue Skizze der Methode, die man in der Türkischrothfärberei anwendet, und wie sie allgemein jetzt in den Färbereien zu Glasgow üblich ist.

Man hat mancherlei Versuche gemacht, um diese Operationen abzukürzen, aber bisher waren sie ohne Erfolg. So ist es wesentlich, dass das Zeug mit Oel, oder vielmehr Seife imprägnirt werde. Unterlässt man eine, zwei oder drei Einweichungen, so verliert das Roth seinen vorzüglichen Glanz; es ist ausser Zweifel, dass sich die Seife mit dem Zeuge verbindet, und daran fest haften bleibt; dasselbe findet auch bei gewöhnlicher Seife Statt.

Ein mit Chlorkalk gebleichter Stoff giebt kein so gutes Roth. Wahrscheinlich verbinden sich die Baumwollfasern mit dem Kalke oder vielmehr mit dem schwefelsauren Kalke, wobei die ölige Seife zersetzt und verhindert wird, sich mit dem Zeuge zu verbinden. Jedoch gelingt diess vollkommen gut mit Geweben, die nach der älteren Methode gebleicht sind, d. h. durch Siedenlassen in einer Lauge, oder in Seife, und nachheriges Aussetzen an die Sonne. Die Farben werden auch gut, mit oder ohne Galläpfel, aber sehr schwierig würde es sein, das Zeug hinreichend mit der Alaunflüssigkeit zu imprägniren, wenn man es nicht vorher schon in Galläpfelauflösung eingeweicht hätte, vorzüglich wenn das Gewebe mehr oder weniger fettig war.

Ist ein Zeug ganz mit Türkisbroth ausgefärbt worden, so kann man darauf weisse Muster hervorbringen, wenn man die Farbe an solchen Stellen mit Chlorwasser wegätzt. Zu diesem Behufe nimmt man 15 Stücke des rothgefärbten Zeuges, legt sie platt eins über das andre, und das Ganze auf eine Bleiplatte von der Dimension eines Taschentuches. Hierauf legt man nun eine andere Bleiplatte darauf und presst diese beiden Platten mit einer Schraube zusammen, oder macht diess, wie es in vollkommener eingerichteten Färbereien der Fall ist, mit einer Wasserpresse von ungefähr 200 Tonnen Druck. In der obern Platte sind Löcher eingeschnitten, und zwar genau so, wie das Muster ist, das man auf das Zeug einätzen will. Man macht nun eine Chlorkalkauflösung, die man mit einer Säure versetzt, um Chlor daraus zu entbinden, und bringt dieselbe auf die obere Platte, wo man sie mittelst eines sianreichen Handgriffs nöthigt, durch alle in die Platte eingegrabenen Löcher zu gehen. Sie durchdringt auch wirklich die 15 Stücke Zeug, und ätzt die Farbe weg, während der heftige

Druck, den man auf die andern Theile, welche roth bleiben sollen, wirken lässt, die Auflösung verhindert, sich zwischen den einzelnen Schichten auszubreiten.

Bei den ersten Malen, wo man diese Methode in Anwendung brachte, waren die Ränder der in dem Bleie eingeschnittenen Muster scharf gelassen worden, daher geschah es, dass durch den heftigen Druck ein Zerschneiden des Gewebes erfolgte, und man die Muster, wie wenn sie mit einem scharfen Messer ausgeschnitten worden wären, heraus lösen konnte. Diesen Umstand schrieb man der zerstörenden Wirkung des Chlors zu, während die schlechte Beschaffenheit der Platten die alleinige Ursache davon war. Henry Mouteath et Compagnie lieferten zuerst fabrikmässig diese Tücher, oder Bandanas, wie man sie nennt, und hatten darin einen ungemeinen Absatz.

19) *Roth auf Roth oder Weiss.* Diess ist eine Verbesserung der ursprünglichen, und im vorigen Paragraph beschriebenen Bandanas. Man bringt die beiden Nüancen von Roth zu gleicher Zeit auf das Stück, und erreicht den Unterschied des Farbtones durch Alaunbeize, indem man auf die Stellen, welche dunkler werden sollen, mehr Thonerde bringt, als auf die, welche hellroth bleiben sollen; die weissen Muster erhält man durch Wegätzen der Farbe. Diese Methode ist in Frankreich erfunden worden.

Vor ungefähr 18 Jahren nahm Herr Thomson von Primrose-Hill bei Clitheroe ein Patent auf diese Methode; nach seinem jetzt erfolgten Tode, ist es jedoch ein Gemeingut geworden. Sein Verfahren besteht darin, auf gewöhnliche Weise eine Auflösung von Weinsteinssäure mit Gummi verdickt auf die Stellen aufzutragen, die weiss bleiben sollen, dann das Zeug schnell durch eine Auflösung von Chlorkalk zu ziehen. Die aufgedruckte Säure entbindet Chlor, und dieses ätzt die Farbe weg. Damit die Ränder der Muster scharf seien, bringt man unmittelbar nach dem Chlorbade das Zeug in reines Wasser, um dadurch zu vermeiden, dass die Flüssigkeiten sich mehr ausbreiten und ätzen, als nöthig ist.

20) *Aetzbeizen auf Broncefärben für Weiss.* Hierbei bringt man das Zeug zuerst in eine Auflösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Manganoxydul, und lässt es nun trock-

nen. Darauf lässt man es durch eine stark alkalische Lauge gehen, welche einen Niederschlag auf das Stück von weissem Manganoxydulhydrat bewirkt. Wird dieser dann der Luft ausgesetzt, so färbt er sich allmählig dunkler, und verwandelt sich dabei in Oxyd; diese Veränderung beschleunigt man durch doppeltchromsaures Kali.

Das beste Mittel, weisse Muster auf diesem Grunde hervorzubringen, ist das Zinnchlorür. Dieses Salz reducirt das Mangan zu Oxydul, welches das Wasser leicht wegnimmt, während das Zinnoxid entweder die Stelle des Mangans einnimmt, oder wohl auch selbst auflöslich gemacht werden kann, da man zu gleicher Zeit mit der Zinnauflösung eine freie Säure anwendet.

21) *Weiss auf Blau.* Die blaue Kùpe ist eine Auflösung von Kalk und desoxydirtem Indigo in Wasser. Diese wird so bereitet, dass man Indigo mit Wasser zu einem feinen Teige zerreibt, und diess mit schwefelsaurem Eisenoxydul und einem Ueberschuss von Kalk zusammenmischt. Nach Verlauf einiger Stunden ist der Indigo desoxydirt und aufgelöst; die neu entstandenen Producte, das Eisenoxyd und den schwefelsauren Kalk lässt man nun sich absetzen, wobei die Indigoauflösung hellgelb gefärbt bleibt. Taucht man das Zeug in diese Auflösung, so verlässt der gelbe Indigo augenblicklich den Kalk, um sich auf den Baumwollenfasern abzusetzen; durch nachheriges Aussetzen an die Luft nimmt der Indigo seine blaue Farbe wieder an, indem er sich höher oxydirt,

Die Indigoauflösung ist von gelber Farbe, aber ihre Oberfläche ist immer blau. Ist sie sehr concentrirt, so hat sie eine Kupferfarbe, was von der Oxydation des Indigos an der Luft herrührt. Die Säuren schlagen denselben weiss nieder, die metallischen Säuren jedoch, welche leicht ihren Sauerstoff abgeben, fallen ihn blau. Dasselbe geschieht auch, wenn man Manganoxyd und Hyperoxyd, Kupfersalze und Kupferoxydhydrat anwendet. Die Fabricanten benutzen diesen Umstand, um verschiedene Farbentöne auf den Calicots zu erhalten. Ferner wird das Kupferoxyd gebraucht, um, wenn das Zeug in die blaue Kùpe kommt, zu verhindern, dass das Blau sich auf gewissen Stellen des Zeuges ansetzt. Zu diesem Behufe macht man einen Teig von essigsaurer oder schwefelsaurer Kupfer-

auflösung, feinem Mehl oder Pfeisenthon, zu dem noch arabisches Gummi gesetzt ist, und druckt dann die Muster mit dieser Masse, worauf man, wenn es auf dem Zeuge eingetrocknet ist, dasselbe in die Blauküpe bringt. Hier haftet nun der Indigo nur auf solchen Stellen, wo keine Reserve ist, während da, wo solche ist, derselbe durch das Kupfer oxydirt und folglich blau und unlöslich gemacht wird, bevor er noch mit der Faser selbst in Berührung kommt, da diese von der Reserve bedeckt wird. Ein wenig Kupfer bleibt jedoch nach dem Auswaschen immer noch zurück; dieses wird aber durch verdünnte Schwefelsäure weggeschafft.

Ich komme nun zu den Methoden, die man anwendet, um die chemischen Farben auf das Zeug zu bringen. Mit dem Ausdruck: chemisch, scheint man früher gewisse Farben bezeichnet zu haben, die mit Substanzen bereitet wurden, welche unmittelbar aus dem Laboratorium des Chemikers kamen, zur Unterscheidung von denen, welche durch die damals gewöhnlicher vorkommenden Substanzen gebildet werden. Es sind diese gewöhnlich Zinnauflösungen, vermischt mit Abkochungen verschiedener Farbehölzer; und da nun das Licht, wie auch die Alkalien und Säuren, schnell auf den Farbstoff des Holzes wirken, so hat man unter dem Namen *chemische Farben* alle solche zusammengefasst, die keine Haltbarkeit haben. So sind das chemisch Blau (eine Auflösung vom Berlinerblau in Salzsäure oder Chlorzinn) und andere gewöhnliche Applicationsfarben solche unechte Farben. Diese geringe Haltbarkeit ist jedoch mehr der weniger beständigen Beschaffenheit des Farbstoffs zuzuschreiben, als der Art und Weise, wie man sie aufträgt. Denn wenn man z. B. den Farbstoff des Krapps rein und unzersetzt in Auflösung enthalten könnte, so unterliegt es fast keinem Zweifel, dass die damit gebildete chemische Farbe eine dauerhafte sein würde. Ein gewisser Zustand mehr oder weniger vollkommener Auflösung ist zur Befestigung der chemischen Farben auf dem Gewebe nöthig.

1) *Chemisch-Schwarz*. Diese Farbe bringt man auf mancherlei Arten hervor. Vor einigen Jahren machte man zu diesem Behufe eine Abkochung von Galläpfeln, zu der man, wenn sie wieder kalt war, salpetersaures Eisenoxyd hinzusetzte, das vorher mit feinem Mehl verdickt worden war. Dies gab ei-

nen schieferfarbigen Teig, der, auf das Zeug aufgetragen und der Luft ausgesetzt, schwarz wurde. Jetzt findet man es vortheilhafter, ein Eisenoxydulsalz anzuwenden, das auf das Zeug aufgetragen, und dann der Wirkung der Luft ausgesetzt wird; dabei oxydirt sich das Eisen, und das Ganze nimmt eine schwarze Farbe an; bei trockner Luft sind dazu mehrere Tage nöthig. Die entstandene Verbindung ist im Wasser unlöslich, und dasselbe nimmt nur, wenn das Zeug ausgewaschen wird, den Körper, der zur Verdickung des Zeuges gedient hat, und ausserdem noch andere nicht dabei wesentliche, und mit der Faser unverbundene Substanzen mit weg. Ein Chemisch-Schwarz erhält man auch noch, wenn eine Abkochung von Campecheholz mit einem Eisenoxydulsalze vermischt wird. Indessen ist diess nicht so haltbar, als das von Galläpfeln.

Auf folgende Art verfährt man, um auf demselben Stücke Muster aus 4 chemischen Farben, Rosa, Blau, Grün und Orange hervorzubringen.

2) *Chemisch-Rosa*. Diese schöne Farbe wird theils mit Brasilienholz, theils mit Pfirsichbaumholz (*bois de pécher*) erhalten. Zu diesem Behufe macht man eine Abkochung dieser Hölzer, verdickt dieselbe mit arabischem Gummi, und setzt darauf Zinnchlorid hinzu. Dieses Salz schlägt den Farbstoff in Form eines Lackes nieder, der sich in einem Ueberschuss des Zinnsalzes wieder löst. In einem solchen aufgelösten Zustande trägt man ihn auf das Zeug auf, welches diese Auflösung in Zeit von einigen Stunden zersetzt. Darauf wäscht man das Zeug und der Lack bleibt nur darauf haften.

3) *Blau durch Dampf (bleu à la vapeur)*. Es ist eine bekannte Thatsache, dass, wenn Eisenblausäure in Wasser gelassen wird, sich Cyanwasserstoffsäure entbindet, während sich ein weisser Niederschlag bildet, der an der Luft sich in Berlinerblau verwandelt. Auf diese Weise bringt man die Farbe hervor, die Dampfblau (*bleu à la vapeur*) genannt wird, und zwar bewerkstelligt man diess so, dass man krystallisiertes blausaures Kali in Wasser auflöst, und dazu Weinsteinensäure setzt. Dabei entsteht ein Niederschlag von doppeltweinsteinsaurem Kali oder Cremor tartari, während die übrige Flüssigkeit zum Theil eine Auflösung von Blausäure in Wasser ist. Doch zugleich enthält dieselbe auch noch, wenn man sich so ausdrücken darf,

weisses Berlinerblau. Diese Flüssigkeit wird nun mit Gummi verdickt, und auf das Zeug aufgedruckt. Zuweilen löst man auch Gummi in einer blausauren Kaliauflösung auf, und fügt eine entsprechende Menge Schwefelsäure hinzu.

Das damit bedruckte Zeug wird dann den Dämpfen von siedendem Wasser ausgesetzt, und das Blau (wenn es wegen der andern Farben geschehen kann) in einer schwachen Chlorkalkauflösung oder doppeltchromsaurem Kali avivirt. Wäre dieses Verfahren, wegen der Gegenwart andrer Farben nicht anwendbar, so müsste man das Zeug bloß eine ziemlich lange Zeit der Luft aussetzen, wo dann das Blau endlich ebenso intensiv wird, als wenn man Chlorkalk angewendet hätte.

4) *Dampffrün.* Diese Farbe erhält man durch Zusammenmischung der vorhergehenden Verbindung mit einer Abkochung von Gelbbeeren, und sie wird mit Alaun auf dem Zeuge befestigt. Der Niederschlag, den man durch Kali erhält, wird in Wasser aufgelöst, und diese Auflösung mit einer Abkochung der Gelbbeeren und mit Alaun vermischt. In der Kälte äussern diese Substanzen keine merkliche Wirkung auf einander, aber setzt man das Zeug nach dem Drucken Wasserdämpfen aus, so verbindet sich die Säure vom Alaun mit dem Kali, während die Thonerde mit dem gelben Farbstoff zusammentritt, und sich auf dem Gewebe befestigt. Zu gleicher Zeit wird durch die erhöhte Temperatur der Niederschlag von weissem Berlinerblau begünstigt, welches letztere jedoch sich an der Luft allmählig blau färbt, wobei, wie bekannt, aus dem Blau und Gelb, Grün entsteht.

5) *Orleansorange.* Hier besteht die ganze Operation darin, das Orleans in Kali oder Natron aufzulösen, und auf das Zeug aufzudrucken.

6) *Chromgelb auf Türkischroth.* Dies erhält man durch eine Abänderung des oben beschriebenen Verfahrens. Es wird nämlich salpetersaures Blei und Weinsteinsäure zusammen in Wasser aufgelöst, diese Lösung mit Gummi verdickt, und dann auf die rothen Stellen des Zeuges gedruckt, welche gelb werden sollen. Nun bringt man das Stück in eine Chlorkalkauflösung, wobei die mit Weinsteinsäure bedruckten Stellen ihre Farbe verlieren, und das Bleioxyd zu gleicher Zeit sich von dieser Säure abscheidet, und auf dem Gewebe festsetzt. Es

wird alsdann in er ausgewaschen, und durch ei' Auflösung von doppeltchromsaurem Kali gezogen, welche das Bleioxyd in chromsaures Salz verwandelt, und ihm eine dauerhafte glänzend gelbe Farbe giebt.

7) *Blau und Schwarz auf Türkischroth.* Das Ver hren, Türkischroth von einem Zeuge wegzuzäten, und die auf diese Art weiss gewordenen Stellen gelb zu färben, habe ich schon angegeben, und ich will daher nun die Methode aus einander zu setzen suchen, wie man Schwarz, Blau und Grün hervorbringt, Nüancen, die dem Kattun ein so angenehmes Ansehen geben.

Zu Schwarz nimmt man Eisenchlorid, und bereitet es sich dadurch, dass man kohlen-saures Eisen in Salzsäure auflöst. Mit dieser Auflösung löst man Berlinerblau auf, was sehr leicht geht, vorausgesetzt dass ersteres allemal fein gepülvert ist. Diese Lösung verdünnt man dann, und giebt ihr die nöthige Consistenz dadurch, dass man Stärke einmengt, und sie einige Zeit lang bei einer Temperatur von 111° C. erhält. Der so bereitete Teig kann nun, wenn er wieder kalt ist, sehr gut angewendet werden. Man drückt ihn gleichzeitig mit dem Blau und der Säure auf, welche zum Hervorbringen der weissen Stellen dienen soll. Darauf zieht man das Stück durch eine Chlorkalkauflösung, wobei der freie Kalk das Eisenoxyd auf das Berlinerblau niederschlägt, das dadurch eine schwarze Farbe annimmt, weil es auf einem rothen Grunde liegt.

Um dem Calicot eine glänzend blaue Farbe zu geben, löst man Berlinerblau in Zinnchlorid, welches auf die Weise bereitet wird, dass man einen Strom von Chlorgas durch eine Zinnchloridauflösung gehen lässt. Jene Auflösung verdünnt man mit Wasser, löst darin wieder Weinstein-säure auf, und zwar im dem Verhältniss von 4 Pfund auf eine Gallone, und verdickt sie nun mit Stärke, worauf sie zum Gebrauche tauglich ist. Ist diess geschehen, so bringt man das Zeug, worauf dieser Teig aufgetragen ist, in eine Küpe mit Chlorkalkauflösung. Hierbei wird durch die Einwirkung des freien Kalles auf das Zinnoxid, dieses niedergeschlagen, und befestigt das Blau auf dem Zeuge. Zu gleicher Zeit entbindet die Weinstein-säure aus dem Chlorkalk, Chlor und dieses zerstört die rothe Farbe. Daher kommt es, dass dieses Blau aussieht, als wenn es auf einen weissen Grund aufgetragen worden wäre.



Will man gelbe Muster auf demselben Stücke erhalten, so werden diese zuvörderst durch das schon angegebene Verfahren weiss gemacht, worauf man mit Gelbbeeren ausfährt. Bringt man diese gelbe Farbe auf das Blau, so bringt sie auf dem Calicot ein schönes Grün hervor.

8) *Chromgelb auf Indigoblau.* Die Methode, Weiss auf blauem Grunde hervorzubringen, ist schon früher angegeben. Um eine Reservege auf das Blau zu haben, und dabei zugleich auch eine Beize für das Gelb zu lassen, wendet man eine Auflösung von salpetersaurem und essigsäurem Blei, eine essigsäure und salpetersäure Kupferauflösung an, die man hinlänglich mit Gummi und Pfeifenthon verdickt. Während nun der Indigo sich auf dem Zeuge absetzt, schlägt der in der Auflösung enthaltene Kalk das Bleioxyd aus den Stellen des Gewebes nieder, wo man die Reservege aufgetragen hat. Darnach wäscht man das Zeug mit Wasser auf, und lässt es durch eine Auflösung von doppelchromsaurem Kali gehen, wobei nur die Stellen gelb werden, auf welche sich das Bleioxyd festgesetzt hatte. Diese Farbe fällt aber dann matt und schmutzig aus, was von der Anwesenheit von Kupferoxyd herrührt, welches sich zugleich mit dem Bleioxyd niedergeschlagen hat. Um dieses zu entfernen und zugleich das Gelb zu erhöhen, wird das Zeug in eine sehr mit Wasser verdünnte Salzsäure getaucht.

9) *Gelb und Orange auf Blau.* Hier ist das Verfahren dasselbe, wie im vorhergehenden Falle, mit der einzigen Ausnahme, dass man, statt das Zeug durch eine warme Auflösung von doppelchromsaurem Kali gehen zu lassen, dasselbe in eine neutrale chromsaure Kaliauflösung taucht; wobei sich zwei Atome Bleioxyd mit einem Atom Chromsäure verbinden, und so die Orangefarbe geben. Wird dann mit Gummi verdickte schwache Salpetersäure auf diese orangenen Muster gedruckt, so wird die Hälfte des Bleioxyds weggenommen, und das Orange geht unmittelbar in Gelb über.

10) *Chromgelb auf Bronze Farben.* Zu diesem Behufe vermischt man schwefelsaures Blei mit Zinnchlorür, und trägt diese Mischung auf den Bronzegrund auf. Hierbei geschieht eine doppelte Zersetzung, es bildet sich Manganchlorür und Zinnchlorid. Das Manganchlorür wird mit Wasser wegge-

schaft, da es sich darin löst, aber das Zinn und das schwefelsaure Blei haften fest an dem Gewebe. Um diesen Umstand zu beseitigen, zersetzt man dieses Salz mit Kalk, wobei das ausgeschiedene Bleioxyd sich auf dem Stoffe festsetzt, und nun durch doppeltchromsaures Kali gelb gefärbt werden kann.

Auch andere Substanzen kann man auf ähnliche Weise, wie das schwefelsaure Blei auf dem Gewebe niederschlagen. So macht man z. B. eine Mischung von blassem chromsaurem Blei und Zinnchlorür; dieselbe hält sich ohne grosse Schwierigkeiten einige Stunden lang, und man bringt so Gelb hervor, ohne irgend eine andere Operation nachher noch nöthig zu haben. Um eine Malvenfarbe auf Bronze zu erhalten, kann man auch den Lack von Brasilienholz oder Cochenille anwenden. Für Purpur nimmt man Campeche. Aber die so gedruckten Zeuge müssen, auch selbst kalt, nur äusserst behutsam gewaschen werden. Trägt man eine Auflösung von Eisenchlorür auf Stellen auf, die anders gefärbt werden sollen, so verbindet sich das rothe Eisenoxyd dauerhaft mit dem Broncefärbenen. Nach Verlauf einiger Stunden tauschen das Mangan und Eisen ihre Plätze aus, das Eisen zersetzt sich auf dem Zeuge in Oxyd, während das Manganchlorür durch Auswaschen weggeschafft wird.

11) *Roth und chocolatfarbne Reservagen auf Blassblau.* Setzt man ein wenig Grünspan und weiche Seife zur Alaunbeize, die, mit Gummi und Pfeifenthon verdickt, auf weisses Zeug aufgetragen wird, so kann man dasselbe in die blaue Küpe tauchen, ohne dass sich Indigo auf jene Stellen festsetzt, die mit dieser Reservage bedruckt sind. Wenn man nun das Stück durch das Kuhmistbad und dann auf gewöhnliche Weise durch die Färbeflotte nimmt, so erhält man Roth auf blassblauem Grunde. Hat man zu derselben Beize essigsäures Eisen gesetzt, so erhält man eine Chocolatenfarbe.

Auf nachstehende Art kann man auch das auf demselben Stücke befindliche Weiss gegen das Anfallen der Farbe schützen. Man wendet dabei eine Zubereitung an, die man neutrale Reservage (*pâte neutre*) nennt; sie verhindert, dass das Zeug weder blau, noch chocolatenfarben, noch roth wird. Es ist diess nämlich eine Mischung von Citronensaft und schwefelsaurem Kupfer. Wird diese Mischung einige Tage lang auf

dem Zeuge gelassen, so verbindet sich ein Theil des Kupferoxyds so innig mit dem Gewebe, dass es nicht durch blosses Waschen davon getrennt werden kann. Dieser Antheil Kupfer vereinigt sich beim Ausfärben mit Krapp, und färbt so die Stellen, welche weiss bleiben sollten, blass rothbraun.

Bei den im englischen Text dem Leser vorgelegten Proben war alles, was broncefarben, gelb und malvenfarben erschien, ursprünglich auf weiss gedruckt. Drei durch Catechu, Gelbbeeren und Brasillienholz hervorgebrachte Farben waren durch späteres Auftragen entstanden. Das Grün war von dem auf das Blau aufgetragenen Gelb erhalten worden, und das Orange auch durch dieselbe Farbe, aber auf Rosa- (*rose-mauve*) Grund.

12) *Druck mit Deckfarben (impressions en peinture)*. Diess ist eine Art von Druck, die neuerdings bei Zeugen angewendet worden ist, welche nicht gewaschen zu werden brauchen; die Farben sind dabei dieselben, wie man sie zu Papiermalereien oder Druckereien gebraucht. Da sie Körper haben und die unter ihnen sich befindenden Gegenstände decken, so werden sie auf Schwarz und andern gefärbten Gründen angewendet, und man erhält dadurch mit wenig Kosten glänzenden Effect.

# Vegetabilische und Agricultur-Chemie.

---

## I.

*Agronomische Versuche mit künstlichen Düngmitteln,  
angestellt im Jahre 1835,*

durch

W. A. LAMPADIUS.

*I. Fortgesetzte Versuche und Erfahrungen über  
die Wirkung humussaurer Basen als  
Düngungsmittel.*

Nachdem uns Herr Dr. Sprengel mit der Natur der Humussäure und deren Verbindungen mit Basen, so wie dem Einflusse dieser Substanzen auf das Pflanzenwachsthum bekannt gemacht hatte, eröffnete sich ein weites Feld zur nähern Prüfung der von ihm in seinen agronomischen Schriften deshalb aufgestellten Grundsätze. Es wurde durch dieselben nicht allein die Wirkung der einem humussauren Boden einzuverleibenden basischen Körper, als Asche, Kalk, gebrannter Thon u. s. w. erklärbar, sondern man durfte auch hoffen, durch künstliche Zubereitung von humussauren Verbindungen aus Torf, Braunkohlen und humussauerm Moorboden der Landwirthschaft neue Düngungsmittel zuzuweisen.

Von dieser Hoffnung belebt, unterzog ich mich seit 1831 mehreren Versuchen im Kleinen und im Grössern, und bin nun so weit gekommen, dass ich mit Sicherheit den Landwirthen die Zubereitung und Einführung eines neuen Düngmittels empfehlen kann. Vor der Hand habe ich bei allen meinen Versuchen den Torf vorzüglich berücksichtigt, und es werden daher alle diejenigen Landwirthe, in deren Nähe sich Lager von Schwarz- und Brauntorf vorfinden, Gebrauch von diesem Dün-

## 434 Lampadius, über künstliche Düngmittel.

mittel machen können, und ich fordere zunächst die Agronomen des sächsischen Erzgebirges, welches so reich an Torflagern ist, zu diesem Unternehmen auf.

Die von mir früher über die Wirkung der Humussäure und ihrer Verbindung mit Kali, Kalk- und Thonerde angestellten einleitenden Versuche, so wie verschiedene Vorschläge zu der Bereitung dieser Vegetationsmittel finden die Leser in meiner *Lehre von den mineralischen Düngmitteln* 1833. S. 45, so wie in Erdmann's *Journ. für techn. und ökonom. Chemie* B. 15. S. 299, B. 18. S. 249 und 254, und in Erdmann's und Schweigger-Seidel's *Journ. für praktische Chemie* B. 3. S. 113 und 121.

Es ergibt sich aus diesen Mittheilungen bereits, dass sowohl das humussaure Kali, als auch der humussaure Kalk und Thon, jedes für sich und auch mit einander in Verbindung angewendet, als Düngmittel wirken, und dass die düngende Kraft dieser Mittel mehrere Jahre hindurch in dem Acker wahrnehmbar ist. Als Nachtrag zu diesen Mittheilungen habe ich hier noch zu bemerken, dass der Klee \*) auf den Beeten, welche 1832 mit humussauren Basen angedüngt, theils Sommerroggen, theils Gerste, 1833 und 1834 Hafer getragen hatten, in diesem Jahre (1835) ausgezeichnet kräftig gerieth. Eben so haben die im Jahre 1834 mit dem Gemenge aus Torfabfall, Kalk, Ziegelmehl und Asche angedüngten Beete, welche zu Michaelis eine gute Ernte von Kartoffeln und Kohlrüben gegeben hatten, und (s. S. 122 des eben angezogenen Journ.) Anfangs Octobers mit Winterroggen bestellt wurden, einen sehr gut bestandenen Roggen, das 8te Korn der Aussaat liefernd, gegeben. Endlich wurde auch das letztgenannte Gemenge mit Erfolg als Düngmittel für Gärtnergemüse \*\*) im Jahre 1833 angewendet, und die nachhaltige Wirkung desselben war auch noch in den Jahren 1834 und 35 wahrnehmbar.

### II. Neuere Erfahrungen über die düngende Kraft des mit basischen Substanzen gemengten Torfes, gesammelt im Jahre 1835.

Die im Vorstehenden angezeigten günstigen Erfolge der Düngung mit Torfgemengen veranlassten mich nun im Jahre

\*) S. Erdmann's und Schweigger-Seidel's Journ. B. 3. S. 114

\*\*) S. Erdmann's Journ. B. 18. S. 254.

1835 die Versuche über die Anwendung dieses Düngmittels weiter fortzusetzen, und dadurch Veranlassung zu weiterer Verbreitung desselben zu geben. In letztgenannter Hinsicht habe ich zunächst die Localverhältnisse unseres Erzgebirges berücksichtigt; denn obgleich der Ackerbau in diesem stark bevölkerten Landstriche in den letzt verfloßenen fünf Decennien so bedeutende Fortschritte gemacht hat, dass man bis auf dessen Gebirgskamm hin Winterfrüchte, als Roggen, Weizen und Oelfrüchte in bedeutender Menge anbauet, und ziemlich häufig den Kalk und andere mineralische Düngmittel anwendet, und dadurch den Ertrag der Aecker und Wiesen vermehrt, so bleiben doch im Verhältniss noch zu viele Aecker brach liegen, welche öfterer als bis jetzt angedüngt, einen grössern Nutzen gewähren würden. Da nun ferner sowohl im Unter- als Obererzgebirge sich viele und zum Theil sehr mächtige Torflager finden, so haben die Besitzer derselben und ihre Nachbarn die beste Gelegenheit; entweder den Abfall bei den Torfgräbereien, oder auch den gegrabenen nicht gestrichenen Torf zur Bereitung des neuen Düngmittels anzuwenden. Bei diesem Vorschlage kann meine Meinung keinesweges sein: die Düngung mit Mist zu verdrängen. Diese bleibt immer die Seele der Landwirthschaft, und soll nur auf einer grössern Fläche als bisher ausreichen; denn angenommen, ein Landwirth habe bisher 26123 Quadratfuss Acker mit 16 zweispännigen Fudern Mist angedüngt, so soll er nun dieses Mistquantum auf 52246 Quadratfuss ausbreiten, und das Fehlende durch eine, noch durch Erfahrungen genauer auszumittelnde Menge Torfdünger ersetzen. Von einem solchen Gemenge des Stallmistes und der Torfdüngung erwarte ich eben den besten Erfolg.

Der nun zu den nachfolgenden grössern und kleinern Versuchen angewendete Torf bestand in Torfabfall, welcher sich bei der Torfgräberei unweit Helbigsdorf und Grosshartmannsdorf \*) und in den Vorrathsschuppen ergeben hatte. Dieser Abfall bestand zum grössern Theil aus sehr dunklem Brauntorf; ein geringerer Antheil desselben war lichter Brauntorf mit eingemengten noch weniger umgeänderten Ast- und Wur-

\*) Siehe über diese Torflager: Erdmann's und Schweigger's Journ. für praktische Chemie B. 1. S. 8. u. s. f.

## 436 Lampadius, über künstliche Düngmittel.

zelhölzern. Letztere wurden durch einen Durchwurf abgesondert. Die abgeseibte Masse, welche zu der Bereitung des Düngmittels verwendet wurde, enthielt vermöge einer mit der möglichsten Sorgfalt unternommenen chemischen Analyse in 100 Gewichtstheilen:

Adhärrendes Wasser . . . . .	24,0
Humussäure . . . . .	27,4
Humus . . . . .	24,9
Feine Holz- und Wurzelreste . . . . .	10,7
Saure humussaure Salze . . . . .	2,3
Schwefelsauren Kalk . . . . .	1,5
Kiesel . . . . .	2,5
Kalk . . . . .	1,4
Eisenoxyd . . . . .	1,3
Phosphorsauren Kalk . . . . .	1,2
Talk . . . . .	0,3
Manganoxyd . . . . .	0,2
Thon . . . . .	1,1
	<hr/>
	99,8.

### Spur von hydrochlorsauren Salzen

(Der Wassergehalt wurde durch völlige Austrocknung bestimmt. Der schwefelsaure Kalk und die sauren humussauren Salze wurden durch Auskochung mit Wasser erhalten; die Humussäure zog ich mit Aetzammoniak aus; die nicht saure Humusmasse wurde durch Aetzkallilauge aus 1 Theil Aetzkali und  $\frac{1}{2}$  Theil Wasser bereitet, durch Erhitzung extrahirt. Hiernach verblieb der noch nicht in Torfmasse völlig umgeänderte Pflanzenrest nach Abzug der in ihm enthaltenen, und durch Einäscherung bestimmten erdigen Theile. Zu der Bestimmung der letztern überhaupt wurde eine Quantität ausgekochten Torfs besonders eingeäschert, und die erhaltene Asche zergliedert. Der grösste Theil der erdigen und metallischen Basen möchte wohl als mit Humussäure zu schwerlöslichen Salzen verbunden, in der Torfmasse anzunehmen sein. Von Kali oder Natron fand sich nirgends eine Spur.)

### 1. Bereitung des Torfdüngmittels am 3ten Sept. 1831.

Vermöge der schon bestehenden Erfahrungen, dass Kalkmehl, Pflanzenaschen und leicht gebrannter Thon schon an und für sich in den meisten Ackererden düngend wirken; dass ferner diese Substanzen fähig sind, die Humussäure zu neutrali-

siren und dass alle aus ihnen zu bildenden humussauren Basen das Pflanzenwachsthum kräftig befördern, wählte ich diese basischen, hier leicht käuflichen Materialien zu ihrer Vermengung mit dem durchgeseihten Torfabfall.

Es wurden gemengt:

45 Scheffel (Dresdner) = 200 C. F. L. = 1200 Pfund. Torfabfall,  $2\frac{1}{2}$  Scheffel = 300 Pfd. Kalkmehl, durch das Löschen von Leugefelder gebranntem Kalk bereitet.

$2\frac{1}{2}$  Scheffel = 250 Pfd. aus gleichen Theilen harter und weicher gemischter Holzasche.

$2\frac{1}{2}$  Scheffel = 350 Pfund Ziegelmehl, welches käuflich auf hiesigen königlichen Hütten zu haben ist.

Bei diesem Gemenge war darauf Rücksicht genommen, dass die basischen Substanzen in hinreichender Menge in demselben vorhanden seien, um sich nicht allein während des feuchten Zusammenliegens ausser der Ackererde, sondern auch noch fortwährend durch mehrere Jahre in der Ackererde selbst, mit der Humussäure verbinden zu können.

Das gut vermengte Haufwerk liess ich nun gegen 3 Fuss hoch aufgestürzt, vom 3ten September 1834 bis Anfangs März 1835, auf dem Hofe auf einem gepflasterten Platze liegen. Es wurde bei dem Auslegen sogleich mit Wasser stark angefeuchtet, und sobald dasselbe anfang abzutrocknen, wurde die Anfeuchtung stets sorgfältig wiederholt. Trat Frostkälte ein, so liess ich den Haufen mit siedendem Wasser anfeuchten. \*) Es wurde auch das Haufwerk ein Mal im Monat December und ein zweites Mal im Monat Februar umgeschaufelt.

Mit diesem Compost wurden nun alle die nachfolgenden Versuche in Töpfen, im Garten und auf dem Acker angestellt. Gern hätte ich eine neue Analyse desselben unternommen. Da es mir aber zu dieser an Zeit mangelte, so unternahm ich nur eine Auskochung desselben, und fand, dass sich das Wasser sehr stark braun färbte, und nicht auf Lackmus reagirte.

\*) Sicherer würde es sein, das Haufwerk in Ställen oder in andern Räumen, wo es nicht gefrieren könnte, aufzustürzen.



2. *Versuche mit dem Torfdünger in Blumentöpfen.*

Durch die nachstehenden Versuche wollte ich mich zu-  
 förderst noch einmal mit Sicherheit von der, die Vegetation be-  
 fördernden Kraft gemischter humussaurer Basen unter Um-  
 ständen, überzeugen, unter welchen ich theils das Wachsthum  
 der Pflanzen durch die stets hinreichende Menge Wasser lei-  
 ten und auch dasselbe täglich beobachten konnte; zweitens  
 wollte ich auch in Erfahrung bringen, ob dieses Düngmit-  
 tel verschiedenen Arten der Pflanzengeschlechter zuträg-  
 lich sei.

a. *Versuche mit Sommerroggen.*

Ich liess eine Quantität der Ackererde von meinen Fel-  
 dern, deren Bestandtheile durch Sprengel's und meine eige-  
 nen analytischen Arbeiten (s. Erdmann's Journ. für tech. u.  
 ökonom. Chemie B. 5. 33. 6. 347. 8. 208) bekannt sind, und zwar  
 vom ausgesogenen Haferstoppelfelde, am 7ten April 1835 in das  
 königl. Laboratorium der Bergakademie bringen. Einen Theil die-  
 ser Ackererde übergab ich dem gelinden Glühfeuer eines Rever-  
 berirofens so lange, bis ich überzeugt war, alle noch in die-  
 ser Erde befindlichen organischen Stoffe zerstört zu haben.  
 Dieser Zerstörungsprocess wurde in der Absicht unternommen,  
 damit man nicht etwa glauben könne, die Ackererde habe noch  
 ältere organische Düngung genug enthalten, um schon für sich  
 ohne Humusdünger die Vegetation des Roggens, welche ver-  
 sucht werden sollte, zu befördern.

Durch diese Operation hatten 20 Pfd. der eingesetzten  
 lufttrocknen Erde 4,6 Pfd. oder 23 p. C. am Gewicht verloren.  
 Die feinen Theile der calcinirten Erde hatten eine lichtbräun-  
 lich rothe Farbe angenommen; die gröbern Sand- und Stein-  
 theilchen waren ziemlich unverändert. Es wurden nun sechs  
 hinreichend grosse Blumentöpfe gefüllt:

No. 1. mit 5 Pfd. lufttrockner Ackererde, ohne Zusatz;

No. 2. mit 5 Pfd. calcinirter Ackererde desgleichen;

No. 3. mit 5 Pfd. lufttrockner Ackererde und  $\frac{1}{4}$  Pfd. des  
 ofentrocknen zerriebenen Torfdüngers;

No. 4. mit 5 Pfd. calcinirter Ackererde und mit  $\frac{1}{4}$  Pfd.  
 trockenem Torfdünger;

No. 5. mit 5 Pfd. lufttrockner Ackererde und  $\frac{1}{4}$  Pfd. getrocknetem zerriebenem, gut verwesetem Kuhmist;

No. 6. mit 5 Pfd. calcinirter Ackererde und  $\frac{1}{4}$  Pfd. des Mistes wie No. 5.

Der Inhalt der Töpfe No. 3 — 6 war in einer eisernen Reibschale gut gemengt und sodann den Töpfen übergeben worden.

Am 8ten April übergab ich jedem der Töpfe 10 Gran der besten ausgelesenen Körner von Sommerroggen, und zwar von der Varietät, welche ich seit einigen Jahren unter dem Namen englisches Sommerstaudenkorn (s. Erdmann's Journ. B. 18. S. 245), auf meinem Felde erbauet habe. Es kamen dabei auf jeden Topf 16 bis 17 Samenkörner. Die Töpfe mit ihrem Inhalte wurden im Hofe der Bergakademie, unweit des Laboratoriums, an einem sonnigen Platze aufgestellt, und täglich von mir beobachtet und gepflegt. Sie wurden so oft als es nöthig schien mit Quellwasser \*) des hiesigen Kreuzbrunnens begossen. Jeder Tropf erhielt dann ein gleiches Maass von 8 Unzen Wasser. Bei der im April noch einige Male eingetretenen Frostkälte, während des Schneewetters vom 19. — 22. April, und bei herrannahenden Gewittern liess ich die Töpfe unter Dach in Sicherheit bringen. Folgende Data aus meinem, über die Entwicklung, das Wachsthum und die Reife der in Rede stehenden Roggenproben, geführten Journals werden hinreichen, die verschiedene Wirkungsart der Erdgemische, welchen sie entwachsen, zu bezeichnen.

Den 14. April. Sämmtliche Körner gingen mit braunen Spitzen auf.

Den 23. April. Es grünten sämmtliche Pflanzen und entwickelten das zweite Blatt. Bei der Durchzählung der aufgewachsenen Pflanzen fanden sich bei No. 1. 13; bei No. 2. 14; bei No. 3. 16; bei No. 4. 17; bei No. 5. 16; und bei No. 6. ebenfalls 16 Stück.

\*) Dieses Wasser enthält in 10,000 Gewichtstheilen 1,2 Kohlen-säure. 100 C. Zoll geben bei dem Auskochen 3,47 C. Zoll Gas, welches 46,15 p. C. Sauerstoffgas enthält und 10 Pfund des eingedampften Wassers hinterlassen 10,6 Gran feste Bestandtheile, grösstentheils hydrochloresaurer Salze. Es gehört zu den reinen electro-negativen Quellwässern unsres Erzgebirges.

Den 30. Mai. Sehr ausgezeichnet und mit Nebenschösslingen angesetzt, zeigten sich die Proben No. 3. 4. 5. und 6; vorzüglich war es bemerkenswerth, dass die Pflanzen No. 3. und 4. breitere und längere Blätter als No. 5. und 6. trieben. No. 1. und 2. waren sehr zurückgeblieben, zeigten sich besonders spitz- und schmalblättrig, mit dünnen Halmen; auch waren einige dieser Pflanzen kränkelnd.

Den 8. Juni. Es brachen die Aehren der Pflanzen No. 3. 4. 5. und 6. durch.

Den 11. Juni. Es entwickelten sich die kleinen Aehren von No. 1. und 2. Keine dieser Pflanzen hatte sich bestockt.

Den 29. Juni fingen No. 3. 4. 5. und 6. zu blühen an. \*)

Den 2. Juli zeigten sich Blüthen bei No. 1. und 2.

Den 17. August hatten No. 1. und 2. bereits die Reife erreicht. Die Halme waren sehr dünn, 3 bis  $3\frac{1}{2}$  Fuss hoch; die Aehren klein und nicht durchaus mit Körnern gefüllt. — Ihre feinen Wurzelfasern bildeten eine weit grössere Masse, als die der gedüngten Pflanzen.

Den 30. August waren die Pflanzen No. 3. 4. 5. und 6. völlig reif und gut ausgebildet. No. 5. und 6. waren zwar einige Zolle höher, aber in den Halmen ein wenig kräftiger. Im Durchschnitt hatten diese Pflanzen gegen 5 Fuss Höhe erreicht, und nur einige der Nebenschösslinge waren 6 — 7 Zoll zurückgeblieben. Die Aehren zeigten sich völlig ausgebildet, lang, schwer und körnerreich.

Nachdem nun die Getreideproben noch einige Zeit durch die Sonnenwärme völlig ausgetrocknet waren, wurden die Körner ausgerieben und gewogen.

No. 1. gab 70 Gran = das 7fache der Aussaat

- 2. - 81 - = - 8 - - -

- 3. - 172 - = - 17 - - -

- 4. - 181 - = - 18 - - -

- 5. - 185 - = -  $18\frac{1}{2}$  - - -

- 6. - 173 - = - 17 - - -

Aus diesen Versuchen ergibt es sich:

1) dass die düngende Kraft der humussturen Basen gleich jener des animalischen Düngers anzunehmen steht, und

\*) An diesem Tage wurden die mehrsten der hierher gehörigen Vegetationsversuche, von der Versammlung sächsischer Landwirthe und Naturforscher, im hiesigen königl. Laboratorio in Augenschein genommen.

2) dass, wie sich erwarten liess, beide Düngungsmittel den Ertrag an Körnern ungemein vermehrten.

Merkwürdig erscheint es, dass sich die Pflanzen in der calcinirten, von organischen Stoffen befreieten Ackererde, obgleich kümmerlich, dennoch ebenso und eher noch etwas besser, als in der rohen ausgebildeten; auch war der Ertrag in der calcinirten Erde mit Torfdünger etwas wenigens höher, als in der rohen Erde mit eben diesem Dünger. In der calcinirten Erde mit animalischem Dünger war hingegen der Ertrag etwas zurück geblieben.

Sollten sich vielleicht diese, wenn auch nicht sehr bedeutenden Abweichungen folgendermaassen erklären lassen?

Bei dem Wachsthum der Pflanzen No. 1. und 2. wirkten vorzüglich die Atmosphärilien und das zum Begiessen ihnen gegebene Wasser. Die der calcinirten Erde fehlenden organischen Nahrungsstoffe wurden durch die Wirkung des gebrannten Thons, vorzüglich durch dessen Ammoniakbildung ersetzt.

Der mit der calcinirten Erde vermengte Torfdünger setzte noch etwas mehr Humussäure an die leicht gebrannte Thonerde ab, welches bei der animalischen Düngung, in welcher sich keine freie Humussäure fand, nicht Statt finden konnte. Abgesehen von dieser noch etwas zweifelhaften, noch weiterer Untersuchungen bedürfenden Erklärung, bleibt doch das Hauptresultat, dass auch bei diesen Versuchen *sich der Torfdünger kräftig wirkend zeigte.*

Wem es übrigens befremdend erscheinen sollte, dass die magern Ackererden No. 1. und 2. den 7- bis 8fachen Ertrag, den gewöhnlichen unserer erzgebirgischen Ernten, und die gedüngten Erden No. 3. 4. 5. 6. den 17- bis 18fachen Körnerertrag gaben, der bedenke: dass zur Aussaat nur gut ausgebildete Körner genommen wurden, und dass die Pflanzen, ausser Atmosphärilien, *stets die hinreichende Menge Feuchtigkeit* zu ihrer Nahrung erhielten.

#### b. Versuche mit verschiedenen Topfgewächsen.

Zu diesen Versuchen wurde gewöhnliche, nicht frisch gedüngte durchgeworfene Gartenerde genommen, und etwas reichlicher, nämlich mit  $\frac{1}{10}$  Gewichtstheil feinem durchgeseibtem Torfdünger gemengt. Letzteres geschah in der Absicht, um, im Fall

der Humusdünger einen nachtheiligen Einfluss auf die zu erziehenden Gewächse äussern sollte, dieser um so leichter erkannt werden könne.

1) In, mit dem genannten Gemenge gefüllte, Blumentöpfe wurden von jungen einjährigen Pflanzen, theils im Mistbeete, theils im freien Lande erzogen, versetzt:

*Cheiranthus Cheiri* (Goldlack), *Cheiranthus annuus* (Goldlack, gefüllter), *Impatiens Balsamina* (Balsamine), *Ocimum minimum* (kleines Basilicum) und *Lupinus luteus* (gelbe Lupine).

2) Aus kleinern Töpfen wurden in grössere umgepflanzt, und mit dem Erdengemenge gehörig zu neuer Nahrung umgeben:

*Nerium Oleander* (Oleander), *Myrtusarten* (grossblättrige, kleinblättrige und buntblättrige), *Dianthus Caryophyllus* (Nelke, gefüllte), *Volkameria fragans* (Volkmerie), *Jasminum odoratissimum* (wohlriechendster Jasmin), *Geranium striatum* (gestreifter Storchschnabel), so wie zwei sehr kränkelnde Pflanzen, welche im Winter bei nicht sonderlicher Pflege fast blätterlos erschienen, jedoch kleine neue Blattansätze zeigten, nämlich *Pelargonium grandiflorum* (grossblättriger Kranichschnabel) und *Pelargonium odoratissimum* (wohlriechendster Kranichschnabel).

Alle diese Pflanzen sind völlig gut gediehen, haben zum Theil ausgezeichnet geblühet, und stehen zum Theil noch heute (den 15. Sept.), wie der Oleander und die Myrthen, in Blüthe. An Keiner der Pflanzen ist etwas kränkelndes wahrgenommen, und ich kann daher auch ohne Gefahr den Gärtnern den neuen Torfdünger für die Blumenzucht empfehlen.

### 3. Fortgesetzte Torfdüngung im Garten.

Mit Hinweisung auf die früher angezeigten Erfahrungen habe ich hier nur der Kürze wegen im Allgemeinen zu bemerken, dass ich auch im Frühlinge dieses Jahres mehrere Gartenbeete mit dem oben angegebenen Compost gedüngt, und durchaus günstige Resultate erhalten habe. Auf 100 Leipziger Quadratfuss liess ich ungefähr  $\frac{1}{2}$  Dresdner Scheffel desselben, entweder durch die Hacke und den Rechen unterarbeiten, oder, wie bei den Bohnen und Zwiebeln, in die Furchen ausstreuen.

Sallat, Kohlrabi, Stangen- und Zwergbohnen, verschiedener Sorten, so wie Steckzwiebeln, wurden mit Erfolg in dem so angedüngten Boden erbauet.

#### 4. Fortgesetzte Torfdüngung auf dem Acker.

Die von den vorbeschriebenen Versuchen noch übrig gebliebene grössere Quantität des Torfdüngers, gegen 50 Dresdner Scheffel-Maass betragend, liess ich im Anfange des Aprils (1835) auf 13060 Quadratfuss Haferstoppelfeld ausstreuen, und mit der Egge möglichst gut mit der Ackerkrume vermengen. Die zubereiteten Beete wurden grösstentheils mit Kartoffeln, und nur einige derselben mit *Ruta baya* und Kopfkohl bepflanzt. Diese Früchte stehen nun gleich denen im Stallmist ausgepflanzten, und es sind bereits vom 12. August an, von der Sorte platter Frühkartoffeln, welche man hier Jacobikartoffeln nennt, gut ausgebildet, dem Boden entnommen worden. Da es übrigens in unserer Umgegend nur im Monat Mai in hinreichender Menge regnete, und später auch noch im August sehr am Regen mangelte, so fällt die Kartoffelernte, zumal auf trocknen Feldern, nur mittelmässig aus, und die Kohl- und Rübenarten sind noch sehr zurück. Es haben sich übrigens die Früchte im Torfdünger, wie schon bemerkt, in Hinsicht auf Wachstum und Blüthe, ganz gleich denen in gemischtem Stalldünger verhalten.

Wenn nun auch schon Eingangs dieser Abhandlung nachgewiesen worden ist, dass die Torfhumusdüngung auch in dem Ackerboden mehrere Jahre nachhaltend wirkt, so steht der Anwendung dieses Mittels, bei dem Feld- und Gartenbau, weiter kein Hinderniss im Wege. Für die Folgezeit bleiben mir nur die fortdauernde Anwendung dieser Düngung im Garten und auf dem Felde, so wie neue Versuche über dessen Wirkung bei dem Obst-\*) und Wiesenbau übrig, und schon jetzt liegen wieder über 50 Scheffel des Torfdüngers zu diesem Behuf vorrätzig.

Wenn ich nun die Landwirthe auffordere, mit Ernst in diesen Gegenstand einzugehen, so bleibt es ihnen überlassen,

\*) Ein in meinem Hofe am Spalier stehender 3jähriger Weinstock bekam 4 Pfund dieses Düngmittels, und steht ohne irgend einen nachtheiligen Einfluss desselben, im kräftigen Triebe, die ersten 10 Trauben tragend.

sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht mancherlei Abänderungen, welche Localverhältnisse nöthig machen, vorzunehmen. Je nachdem die Torfarten ärmer oder reicher an Humussäure sind, können weniger oder mehr basische Zuschläge genommen werden; auch kann man anstatt des Torfabfalls erdige Braunkohle nehmen. Wo es an Ziegelmehl fehlt, kann man sich Lehm oder Thon gelinde brennen und pochen und sieben. Statt des Kalks kann Seifensiederäsche gebraucht werden u. d. m.

Was die Quantität des von mir gebrauchten Composts anbetrifft, so habe ich bis jetzt durchschnittlich auf 1000 Quadratfuss Leip.;  $5\frac{1}{4}$  Dresdner Scheffel oder gegen 2 Centner desselben angewendet. Vielleicht kann man nach der verschiedenen Bodenart auch mit weniger desselben auslangen. Ich habe allerdings mit diesem Mittel durchaus sehr stark gedüngt, da unsere Ackererde sehr düngerbedürftig ist, und ich mich um so sicherer von der Wirkung des Torfdüngers überzeugen wollte.

Zum Schlusse füge ich nur noch die *Kostenberechnung* für die Düngung mit Torfdünger, für die Freiburger Umgegend bei.

A. Data für den Ansatz.

Der Korb Torfabfall von Helbigsdorf = 3 Dresdner Scheffel kostet . . . . .	5 Gr.
Der Scheffel gebrannter Kalkstein 20 Gr.; giebt 2 Scheffel Mehlkalk, giebt für den Scheffel . . . . .	10 -
Der Scheffel gemichter Holzäsche . . . . .	10 -
Der Scheffel Ziegelmehl von den köngl. Hütten . . . . .	4 -

Alle diese Preise sind mit Einschluss des Fuhrlohns, bis auf meine Felder, angesetzt.

B. Berechnung der Kosten auf 1000 Quadratfuss.

$4\frac{1}{2}$ Scheffel = 30 C. F. = 120 Pfd. Torfabfall . . . . .	8 Gr. 6 Pf.
$\frac{1}{4}$ - = 30 Pfd. Kalkmehl . . . . .	2 - 6 -
$\frac{1}{4}$ - = 25 Pfd. Asche . . . . .	2 - 6 -
$\frac{1}{4}$ - = 35 Pfd. Ziegelmehl . . . . .	1 - - -
	S. 14 Gr. 6 Pf.

C. Berechnung auf 1 Dresdner Scheffel = 26,123 Quadratfuss.

107 Scheffel Torfabfall . . . . .	9 Thlr. 5 Gr.
$6\frac{1}{2}$ - Kalkmehl . . . . .	2 - 17 -
$6\frac{1}{2}$ - gemischte Asche . . . . .	2 - 17 -
$6\frac{1}{2}$ - Ziegelmehl . . . . .	1 - 2 -

S.  $126\frac{1}{2}$  Scheffel = 49 Cent. 70 Pfd. 15 Thlr. 17 Gr.

D. Die mässige Andüngung eines Scheffel Landes mit 16 zweispännigen Fuhren Dünger, à 1 Thlr. 8 Gr., beträgt 21 Thlr. 5 Gr. Wenn mithin ein Scheffel Landes ange- düngt wird

mit 8 Fuder Dünger . . . . .	10 Thlr. 14 Gr. 6 Pr.
und 63¼ Scheffel Torfdünger . . . . .	7 - 20 - 6 -
	<hr/>
	S. 18 - 11 - - -

so sind erspart . . . . . 2 - 18 - - -

und man kann mit derselben Menge Stalldünger noch einmal so viel Feld, bei demselben Viehstande, mit Düngung versehen.

### III. Anderweitige Versuche mit mineralischen Düngmitteln.

#### 1. Fortgesetzte Anwendung des Ziegelmehles.

a) Die 3 Beete auf meinem Felde, jedes zu 2800 Qua- dratfuss Länge, welche (s. Erdmann's Journ. Bd. 18. S. 252.) 1833 mit Ziegelmehl angedüngt, Kartoffeln, und (s. Erdmann's und Schweigger's Journ. B. 3. S. 114.) 1834 Winterroggen getragen hatten, wurden am 15. April 1835, ein jedes Beet mit 12 Metzen Hafer besäet. Nach der am 30. Aug. erfolg- ten Ernte erhielt ich durch den Ausdrusch:

1. von dem Beete mit 5 Scheffel Ziegelmehl allein ange- düngt, 48¼ Metzen Hafer, oder das 4fache der Aussaat;

2. von dem mit 10 Scheffel Ziegelmehl angedüngten Beete 52½ Metzen, d. i. das 4fache der Aussaat reichlich, und

3. von dem mit 2 Fudern gemischtem organischem Dün- ger angedüngten Beete, 65 Metzen, mithin das 5½fache der Aussaat.

Bei diesem Ausfall ist erstlich zu bemerken, dass die Ha- ferernte überhaupt in diesem Jahre wegen Regenmangel im Sommer \*) kaum mittelmässig ausfiel, sodann aber ergiebt

\*) Der Winter dieses Jahres war gelinde und den Wintersaa- ten zuträglich; das Frühlingswetter hinreichend feucht, mitunter kalt; der Sommer aber grösstentheils zu trocken. Nach Herrn Prof. Reich's Beobachtungen fiel im März Wasser als Schnee und Graupeln 1,551 Par. Zoll; im April als Regen und Schnee 1,897 P. Z.; im Mai Regen an vielen Regentagen 2,558 P. Z.; im Junius 0,691 P. Z.; im Julius nur an einzelnen Tagen bei starken Gewittern 3,058 P. Z. und im August 1,357 P. Z. Die mittlere Wärme dieser Monate betrug: März 1,96° C., April 6,36°, Mai 11,57°, Junius 15,25°, Julius 15,87° und August 16,00°.



es sich, dass das Ziegelmehl allein sich zwar wirksam zeigte, aber, besonders in den Jahren 1834 und 35, in Hinsicht seiner ausdauernden Wirkung, dem organischen Dünger nachstand.

b) In Erdmann's u. Schweigger's Journ. B. 3. S. 122, wurde angegeben, dass ich auf einem Dresdn. Scheffel Landes Kornaussaat, mit 8 Fudern gemischtem Stalldünger und 12 Scheffeln Ziegelmehl im Jahre 1834 angedüngt, eine gute Kartoffelernte erhalten habe. Ich liess nun am 5. October genannten Jahres diesen Acker mit 1 Scheffel Winterroggen besäen, und da der Acker etwas locker und trocken war, einwalzen. Dieses Wintergetreide gedieh sehr gut, und legte sich wegen der häufigen Niederschläge im Mai stark nieder, richtete sich auch nur theilweise wieder auf.

Bei der Ernte am 7. August wurden  $4\frac{3}{4}$  Schock Getreide aufgebunden, aus welchen man  $9\frac{3}{5}$  Scheffel Körner ausdrosch, und mithin das 9fache der Aussaat reichlich erhielt, wobei mit Hinweisung auf die Witterung zu bemerken ist, dass das Wintergetreide überhaupt in diesem Jahre hier vortrefflich gerieth.

c) Durch vorstehende Erfahrung wurde meine Ansicht: dass es am vortheilhaftesten sein würde, *die Düngung halb mit Ziegelmehl und halb mit Stallmist zu betreiben*, völlig bestätigt, und ich habe daher auch am 20. April dieses Jahres den grössten Theil meiner Kartoffeln, auf 2 Scheffeln Acker, mit 16 Fuder Stalldünger und 24 Scheffeln Ziegelmehl angedüngt, ausgelegt. Der Dünger wurde eingehackt und das Ziegelmehl in die Furchen, in welche die Kartoffeln gelegt wurden, eingestreuet.

Die Kartoffeln auf diesem Acker halten jede Vergleichung mit benachbarten, welche in Dünger ausgelegt sind; aus, und die frühern Sorten sind bereits am 27. August ausgenommen, und gaben im Durchschnitt das 8fache der Aussaat, von welchen ungefähr  $\frac{1}{3}$  noch ziemlich klein sich zeigte, und wäre der Sommer regenreicher gewesen, so dürfte wohl das 12fache derselben erbauet worden sein.

Ich betrachte hiermit nun die Versuche über die Anwendung des gebrannten Thones und des Ziegelmehles nach Ale-

xander Beatson, für die hiesige Umgegend, als beendet. Es ergab sich aus ihnen das Resultat:

- 1) Dass diese Mineralsubstanzen zwar in magerer, humus- und düngerleerer Ackererde eine geringe Düngkraft zeigen;
- 2) dass sich dieselben schon wirksamer in humus- und düngerarmem Boden zeigen;
- 3) vorzüglich aber in Verbindung mit Humus und Dünger wirksam sind.

Auf jeden Fall wird daher dieses Mittel, wenn es auch nicht, wie Beatson glaubte, Mist, Kalk und Brache überflüssig macht, unter der Reihe der düngend wirkenden Mineralsubstanzen seinen Platz behaupten, und dazu beitragen, dass man mit derselben Menge organischer Düngerarten weiter als gewöhnlich ausreichen kann.

## 2. Versuch über die Wirkung des salzsauren Kalkes (Chlorcalcium).

Wenn bereits durch mehrere agronomische Versuche (s. meine *Lehre von den mineralischen Düngmitteln*. Leipzig bei Barth 1833. S. 39) die Vegetationskraft des salzsauren Kalks nachgewiesen worden ist, so lag es mir daran, auch die Wirkung dieses Mittels in hiesiger Ackererde, auf die möglichst wohlfeilste Weise zu versuchen. Ich schlug daher den erzgebirgischen Landwirthen, in den *Mittheilungen des Industrievereins für das Königreich Sachsen* 1835. No., 2., vor, sich auf eine einfache Weise dieses Hülfsmittel zu verschaffen. Sie sollten nämlich den gebrannten Kalk, welchen sie bereits gewöhnlich auf ihren Aeckern löschen und ausstreuen, anstatt mit gewöhnlichem Wasser, mit so viel dünnem salzsaurem Wasser löschen, dass mit dem übrigen nicht gesäuerten Kalk etwa 2 bis 3 Gran salzsaurer Kalk auf den Quadratfuss Acker gebracht würden, und versprach dieserhalb selbst einen Versuch anzustellen.

Da nun dieser Versuch noch im laufenden Sommer angestellt werden konnte, so theile ich denselben nebst dem daraus erwachsenen Resultate in Folgendem mit.

Ich bestimmte ein Beet von 3000 Quadratfuss, d. i. beinahe  $\frac{1}{8}$  Dresdner Scheffel Kornausaat, zu dem in Rede stehenden Versuch. Das Land war, nach hiesigem Ausdruck,

völlig ausgesogen, denn es hatte angedüngt Kartoffeln und Kohl, sodann Roggen und 2 Mal Hafer getragen. Auf dieses gepflegte und geeggte Stück Feld liess ich 2 Scheffel Blankenstein gebrannten Kalk fahren, und löschte ihn mit  $\frac{1}{2}$  Eimer = 72 Pfund Wasser, welches zuvor mit 2 Pfund 16 Loth gemeiner rauchender Salzsäure, von 1,150 spec. Gewicht, verdünnt worden war. Auf diese Weise musste sich so viel salzsaurer Kalk in dem übrigen Kalkhydrat befinden, dass auf den Quadratfuss reichlich 3 Gran bei der Ausstreung des Kalkes kamen. Letzteres erfolgte dann auch am 7. April 1835, und der bestreute Acker wurde mit 2 Metzen Sommerroggen besät, und alles gut untergeegget.

Das Getreide dieses so vorgerichteten Beetes fand ich am 19. April sehr gut aufgegangen, und am 20. Mai recht dunkelgrün und dichtstehend, so dass es mir fast zu stark besät erschien, und ich mit meinem Ackerknecht überlegte, ob nicht zu viel Samen ausgestreuet sei. Wir konnten aber in dieser Hinsicht keinen Irrthum auffinden, und mein Knecht meinte: es sei jedes Körnchen aufgegangen. Dieser ersten Aussicht nach erwartete ich einen ausgezeichneten Erfolg, allein die Folgezeit belehrte mich eines andern: Bei der trocknen Witterung der nächstfolgenden Monate blieb das Wachsthum sehr zurück. Das Korn stand zwar dicht, aber mit dünnen Halmen und kurzen Aehren. Nach erfolgter Reife, am 21. August, wurden zwar 1 Schock 33 Garben kurzhalbiges Getreide aufgebunden, aber später nur  $7\frac{1}{8}$  Metzen, mithin knapp das Vierfache der Aussaat, jedoch in gut ausgebildeten Körnern bestehend, erhalten. Ist nun das Fehlschlagen dieses Versuches dem mangelnden Regen, oder dem Mangel an organischem Nahrungsstoff zuzuschreiben? Um hierüber sichern Aufschluss zu erhalten, werde ich im folgenden Jahre ein Stück Acker, welches angedüngt im laufenden Jahre Kartoffeln getragen hat, in zwei Hälften theilen; die eine Hälfte auf die angegebene Art mit, salzsauren Kalk haltendem Kalkhydrat bestreuen, und beide Hälften mit Sommerroggen besäen, und dann zu seiner Zeit den Erfolg anzeigen.

### 3. Fortschritte des Hanfanbaues durch Andüngung des Ackers mit Pferdemist, Knochenmehl und Kochsalz.

Im dritten Bande dieses *Journals* S. 118 theilte ich den zweiten, sehr gelungenen Versuch im Kleinen, über den Hanfbau, durch dieses Düngegemenge, mit. Da nun der Hanfbau, wegen des häufigen Gebrauches des Hanfes zu Bergseilen, für unser Erzgebirge sehr wichtig erscheint, so war es wünschenswerth, denselben auf die vorgeschriebene Art weiter im Grossen zu verfolgen. Der beschränkte Raum auf meinem Acker gestattete mir die weitere Ausführung dieses Hanfbaues nicht, und es war mir daher sehr erfreulich, dass der Herr Oekonomieverwalter Lesch, auf den Fluren des königl. Kammergutes Fürstenhof, eine halbe Stunde von Freiberg gelegen, einen Versuch dieser Art im Grössern anstellte. Es sind dieses dieselben Aecker, auf welchen ich zum Theil meine frühern agronomischen Versuche anstellte, und über deren Gehalt und Art man die nöthigen Angaben in meinen *Beiträgen zur Erweiterung der Chemie* Freiberg 1804. S. 32. finden kann.

Herr Lesch, einer meiner thätigen Schüler im Fache der Agronomie, bestimmte zu dem in diesem Sommer unternommenen Versuche ein Stück Feld von  $\frac{5}{4}$  Dresdner Scheffel Kornaussaat. Dieses Stück Feld war im Frühling 1832 stark mit Stallmist gedüngt, und hatte Kopfkohl getragen. Im Jahre 1833 wurde es mit Sommerroggen, in welchen Klee eingesät wurde, bestellt. Der Klee gab sodann im Jahre 1834 drei Schnitte. Im Herbst 1834 wurde die Kleebrache gestürzt, und Mitte Mai 1835 bekam der Acker die Düngung aus 11 Fuder gefaultem Pferdedünger, à Fuder 20 Cent.;  $5\frac{1}{2}$  Centn. theils Mehl, theils Schrot aus Schafknochen \*), und 14 Metzen = 105 Pfund Kochsalz. Am 29. Mai wurden 15 Metzen Hanfsamen \*\*) auf den gehörig vorbereiteten Acker

\*) Im künftigen Jahre wird sich Herr Verw. Lesch Knochenmehl, welches dem Vernehmen nach in Schneeberg, bei Herrn D. Geitner zu haben ist, zu verschaffen suchen.

\*\*) Diese Aussaat war etwas zu dick, und es würde bei dünnerer Aussaat von etwa 10 Metzen der Hanf wahrscheinlich, wie bei meinem Versuch 1834, eine Höhe von 8 Fuss erreicht haben.  
 Journ. f. prakt. Chemie. V. 8.

ausgesät. Der Hanf war in der Mitte des Augusts zur Reife gekommen und konnte, da er grösstentheils 5 bis 6 Fuss hoch stand, für gut gerathen erklärt werden. Das Gewicht des Hanfes kann man für jetzt, da derselbe noch auf der Luftröste liegt, noch nicht angeben. Es soll jedoch sowohl dieses, als auch die Erfahrungen, welche man über die Güte des erbauteu Hanfes, bei der Zubereitung der Bergseile machen wird, in dieser Zeitschrift mitgetheilt werden. Der Acker, welcher in diesem Jahre den Hanf getragen hat, ist bereits mit Carden\*) bepflanzt, und ein neuer zu dem Hanfbau im künftigen Jahre vorbereitet worden, und so lebe ich in der sichren Hoffnung, dass sich, vermöge dieses Beispielles, der Hanfbau im Erzgebirge verbreiten werde.

---

## II.

### *Ueber die Kieselerde als Bestandtheil einiger Pflanzen,*

VON

Dr. G. A. STRUVE.

(Im Auszuge aus dessen Inauguraldissertation: de silicia in plantis nonnullis, Berolini 1835.)

Gleichwie bei organischen Körpern derselben Art Aehnlichkeiten in den Organen Statt finden, die, je nachdem sie bald mehr, bald weniger in die Augen fallen, die grössern Ordnungen und kleineren natürlichen Familien bilden, so treffen wir auch bei diesen Ordnungen und Familien eine Aehnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung, und zwar in dem Grade, dass die eigenthümliche Art der Bestandtheile, aus denen sie bestehen, gewöhnlich jene eigenthümliche Beschaffenheit der Organe begleitet, wobei die Ausmittelung der Ersteren nicht wenig dazu beiträgt, die Reihen der organischen Körper zu unterscheiden und auf gehörige Weise zu classificiren. So ist die Kalkerde besonders ein chemischer

Es traute aber Herr Lesch, vermöge einer kleinen Probe, der Güte des Samens nicht, und säete daher dicker aus.

\*) Es verdient hier rühmlich bemerkt zu werden, dass mehrmals genannter Landwirth im Begriff steht, auch den Cardenbau in hiesiger Gegend einzuführen.

Bestandtheil der Thierkörper, während wir gegentheils im ganzen Pflanzenreiche die Kieselerde antreffen, und zwar auf die Art, dass die weniger ausgebildeten Pflanzen davon eine grössere Menge enthalten, als die ausgebildeteren. Und gewiss sehr bemerkenswerth ist diese Analogie im Thier- und Pflanzenreiche, zwischen der Kalk und Kieselerde. Denn je einfacher in einem oder dem andern Reiche der Bau der Organe wird, je unvollkommner die Individuen sind, und sich den untersten Classen der lebenden Geschöpfe nähern, desto grösser wird auch die Menge der erdigen Bestandtheile; bei Thieren Kalkerde, bei Pflanzen Kieselerde.

Da die Thiere auf verschiedene Arten sich ihre Nahrung verschaffen, und sich aus freiem Antriebe bewegen können, so steht ihnen auch deswegen der ganze Erdkreis offen, während die Pflanze durch die Wurzel an einem und demselben Orte festgebannt wird, und da den ganzen Cyklus von Veränderungen durchlaufen muss, durch welche sich ihr Leben offenbart. Daher muss auch die Erde an der Stelle, wo sie wächst, von der Beschaffenheit sein, dass sie dieselbe alles das finden lässt, was zu ihrem chemischen und physiologischen Gedeihen gehört. Denn hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Pflanze gilt dasselbe Gesetz, wie wir es in der Gestalt und Structur ihrer einzelnen Theile finden. Das Equisetum bedarf zu seiner Existenz eben so nothwendig Kieselerde, als sehr viele Pflanzengruppen die Spiralgefässe.

Da nun aber die Pflanze die Kieselerde, welche in äusserst geringem Grade auflöslich ist, nur aus einer wässrigen Auflösung in sich aufnehmen kann, so geht deutlich daraus hervor, dass sie viel Wasser absorbiren muss; ebenso erhellt daraus, dass Pflanzen, die vorzugsweise Kieselerde enthalten, nur an feuchten Stellen aufzusuchen sind. Diess lehrt uns die Theorie, und die Natur bestätigt es, denn für die Pflanzen, welche die grösste Menge Kieselerde enthalten, wie das Equisetum, Arundo, Spongia, ist auch das Wasser gleichsam die Quelle und Bedingung des Lebens.

Wir schreiben die sämmtlichen Erscheinungen des Pflanzenwachsthums in der Regel einem Absorptionsprocesse zu, doch scheint auf den ersten Anblick dieser nicht hinreichend, Alles zu erklären, weshalb denn auch viele die Meinung aus-

gesprochen haben, dass die Lebenskraft selbst, einfache Körper, wie die Kieselerde, zu erzeugen vermöge. Als Gründe dafür stellen sie ungefähr Folgendes auf:

Nicht alle Pflanzen treiben ihre Wurzeln in den Erdboden, und versorgen sich aus ihm mit dem grössten Theile ihrer Nahrung, sondern es giebt auch welche, die auf dem Wasser schwimmen, bald isolirt, bald auf andere Ueberreste organischer Körper aufgewachsen. Hierher gehört die *Spongia lacustris*, eine Pflanze, die man sehr häufig auf unsern Seen und Fischteichen antrifft. Nimmt diese feste Bestandtheile in sich auf, so muss diess nothwendig aus dem Wasser geschehen; nun haben aber zahlreich angestellte Versuche bewiesen, dass in solchem Wasser nur sehr kleine Spuren Kieselerde enthalten sind, während die chemische Analyse in der *Spongia* 40 p. C. Kieselerde nachweist, und bisweilen im Laufe einiger Wochen eine grosse Menge solcher Schwämme sich in einem sehr beschränkten Raume erzeugt. Dieser Einwurf ist indessen von keinem grossen Gewichte, denn um nur ein Beispiel anzuführen, wie gering ist nicht die Menge der im Wasser aufgelösten atmosphärischen Luft, und doch bedürfen alle Wasserthiere dieses einzigen Unterhaltungsmittels des Lebens und der Respiration. Die Kieselerde ist in unsern Pflanzen fast auf dieselbe Weise vorwaltend, wie das Jod in den Seegewächsen, und doch kommt letzteres nur in so geringer Menge im Wasser vor, dass es nur in sehr grossen Mengen desselben aufgefunden werden kann. Und wenn die Menge Kieselerde, die sich im Wasser auflöst, auch noch so unbedeutend ist, so nehmen doch die Pflanzen dieselbe, sei es nun auf welche Art es wolle, aus der gesättigten Flüssigkeit auf, und das Wasser nimmt von neuem Kieselerde auf, so dass es den Pflanzen nie an einer Auflösung der Elementarsubstanzen im Wasser fehlt. Manche wollen auch die Anwesenheit der Kieselerde in den Pflanzen aus einer gewissen mechanischen Absorption kleinster Theilchen Kieselerde herleiten, die in ganz fein zertheiltem Zustande in der Erde, wie im Wasser enthalten wäre. Doch ist diess eine Ansicht, die aus folgenden Gründen unmöglich scheint.

1) Behält die Kieselerde, wie wir mit Hülfe des Mikroskops sehen, dieselbe ausserordentliche Regelmässigkeit in

der Zusammensetzung der organischen Gestalt bei, deren Ausbildung sie auf gewiss gesetzmässige und sehr genaue Weise während der Zeit des Wachsthums der Pflanze befolgt.

2) Wird jenes durch einen ganz einfachen chemischen Versuch widerlegt. Denn eine Auflösung von caustischem Kali löst in der Wärme aus allen Pflanzen, ohne Unterschied der äussern Gestalt, die Kieselerde auf, während dasselbe auf die Kieselerde und kieselerdehaltigen Fossilien des Mineralreichs, mit wenigen sehr seltenen Ausnahmen, durchaus keine Wirkung äussert.

In den Pflanzen sehen wir, wie oben erwähnt wurde, die Kieselerde mehr oder weniger vorwalten. Tritt aber der erstere Fall ein, so hat die Kieselerde allein die Grundform der ganzen Pflanze. Um aber auf chemischem Wege ermitteln zu können, ob sie rein sei, oder mit fremden Körpern verunreinigt, und welches diese sind, so ist es nothwendig, nur solche Pflanzen zu wählen, die eine hinreichende Menge davon geben, damit eine genaue Beurtheilung der äussern Gestalt möglich ist, wie diess bei den weniger ausgebildeten Pflanzen wahrgenommen werden kann. Werden diese unter Luftzutritt verbrannt, so bleibt ein Skelett, das dieselbe Gestalt wie die Pflanze hat, ganz zu vergleichen mit dem Thierskelett. Das Gewebe der Blätter ist mehr oder weniger schwierig in Kohle zu verwandeln, und sonderbar ist es, dass bei den Pflanzen, bei welchen die Untersuchung der Befruchtungsorgane uns nicht gehörigen Aufschluss giebt, ob sie zu den Pflanzen oder Thieren gerechnet werden müssen, auch die chemischen Untersuchungen uns darüber in Zweifel lassen; indem die unvollkommensten Thiere in dieser Hinsicht den Pflanzen ähneln. In den Infusionsthierchen finden wir keine Kalkerde, wohl aber waltet in ihnen Kieselerde vor, und die ganze Oberfläche ihres Körpers scheint daraus zu bestehen, während wir umgekehrt bei Verbrennung von Schwämmen Stickstoff finden.

Jene von der Verbrennung der Pflanzen übrig bleibenden Skelette unterwarf ich der Einwirkung von Säuren, um theils die dem Skelette anhängenden fremden Körper abzuscheiden, theils um mir Gewissheit zu verschaffen, wie und in welchem Grade Säuren auf diese Masse einwirkten. Die Säuren lösten immer Substanzen, die je nach der Natur der Pflanzen verschieden waren, und es war schwer zu unterscheiden, ob jene



Produkte von zerstörtem Chlorophyll herrührten, oder von der Blattsubstanz selbst. Nach dieser Behandlung mit Säuren behielt das Skelett seine ursprüngliche Gestalt; woraus auch hervorgeht, dass es keine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung erlitten habe, so dass ich diesen Weg, der meiner Ansicht nach am sichersten ist, bei allen folgenden Untersuchungen eingeschlagen habe, und zwar auf die Art, dass ich immer unter Zuziehung des Mikroskops, als des besten Mittels bei der chemischen Analyse des Kieselskeletts, — der Pflanzenknochen — gewisse Kennzeichen aufsuchte.

Betrachten wir das *Equisetum hiemale*, so sehen wir höher und tiefer liegende längliche Furchen, wovon die Ersteren mit vielen kleinen Zähnen besetzt sind, welche leicht zur Polirung nicht zu harter Körper angewendet werden könnten. Betrachtet man aber jenes *Equisetum* unter einem Mikroskop, das 200 Mal vergrössert, so wird man alsbald gewahr werden, wie jene Zähne, die oberhalb der oberen länglichen Einschnitte liegen, aus eckigen Körpern hervorkommen, welche in zwei Reihen vertheilt, und von verschiedener Grösse sind, und sobald Sonnenstrahlen auf sie fallen, diese brechen. Die tiefer liegenden Einschnitte sind fast drei Mal breiter, als die Oberen, stimmen aber übrigens in der Structur mit jenen beinahe überein. Die Warzen sind auf gleiche Weise in zwei Reihen getheilt, und wechseln mit den oberen ab, ragen aber nicht so weit hervor. Beiderlei Furchen sind mit Gefässen der Länge nach durchzogen, die aus einer unzähligen Menge sehr kleiner Warzen bestehen, und öfters auf unregelmässige Weise von der geraden Linie abweichen. Die nur eben erwähnten Streifen laufen nahe an den Warzen der unteren Furchen gleichmässig hin, endigen sich aber in den oberen Furchen, wo sie die vorspringenden Ecken berühren.

Wurde dieses *Equisetum* unter Luftzutritt verbrannt, so nahm es dabei eine schwarze Farbe an, und verringerte sein Volumen; bei Rothglühhitze indessen fing es bald an, weiss zu werden, wurde aber dann durch länger anhaltendes Glühen nicht mehr verändert. Durch öftere Wiederholung dieser Operation wurde die Kohle endlich so weit verbrannt, dass die Pflanze eine beinahe weisse Farbe annahm; dieses Skelett jedoch behielt im

Ganzen die ursprüngliche Gestalt der Pflanze bei. Setzt man Wasser hinzu, so erhält man eine alkalische Flüssigkeit.

Salzsäure brachte den Geruch nach Schwefelwasserstoff hervor, weil der Gips zu Schwefelcalcium reducirt worden war. In der angewendeten Säure fanden sich: Gips, Thonerde und phosphorsaures Kali, Körper, die auch Braconnot bei der Analyse des Equisetums fand; und behandelt man das übrig gebliebene Kieselerdeskelett vor dem Löthrohre, so schmilzt es, und man sieht leicht, dass die Kieselerde mit Kali verbunden gewesen sei. Kocht man aber das Skelett wiederholt mit Salzsäure, so verliert es nach und nach jene Eigenschaft, vor dem Löthrohre zu einer Perle zu schmelzen, — ja hat man jenes Kochen so lange fortgesetzt, bis oxalsaures Kali in der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit keine Spur von Kalk mehr anzeigt, so kann das Skelett vor dem Löthrohre, auch beim stärksten Blasen, nicht mehr zu einer Perle geschmolzen werden. Dann erkennt man die Kieselerde aus ihrem Verhalten gegen Phosphorsalz. Sind auf diese Weise alle fremdartigen Körper durch Säuren von dem Skelett abgeschieden, und man bringt es wieder unter das Mikroskop, so zeigt es nichts destoweniger noch die ursprüngliche Gestalt der Pflanzentextur, und alle Umrisse erscheinen nach Wegschaffung aller organischen Substanzen schärfer. Hierdurch ist zugleich der Beweis geliefert, dass alle die Substanzen, die die Säure auflöste, nicht wesentliche Bestandtheile des Skeletts gewesen sind. Diess auf angegebene Weise behandelte Skelett wurde einer chemischen Analyse unterworfen, und, um zu sehen, ob ein Alkali da sei, wurden 2,11 Grammen mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Dabei wurde die Kieselerde mit Ungestüm aufgelöst, während ein kleiner Theil Kohle zurückblieb, den man durchs Verbrennen nicht vollkommen hatte wegschaffen können. Hierauf wurde zu der bis zur Trockne abgedampften Masse Schwefelsäure gesetzt, und es blieb ein unbedeutender Rückstand aus Kalk und Thonerde, 0,045 Gran wiegend.

Daher war weder eine Spur von Kali noch Natron da. Um nun auch die übrigen Substanzen genauer zu bestimmen, wurden 1,294 Grammen dieses Kieselskeletts mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Natron zusammen geglüht. Die erhaltene Masse war durch eine kleine Spur Mangan grünlich

gefärbt, und wurde mittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wobei die Kieselerde erst flockig, dann als eine coagulirende gelatinöse Masse zurückblieb, Ich dampfte nun die Masse bis zur vollkommenen Trockne ein, und setzte dann Salzsäure hinzu, um die darin etwa vorhandene Thonerde aufzulösen; hierauf brachte ich die Kieselerde auf das Filter, süßte sie aus, und trocknete sie, wobei ich 1,262 Grammen erhielt. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde caustisches Ammoniak gesetzt, welches die Thonerde in weissen Flocken niederschlug, die nach dem Glühen nicht mehr als 0,0022 Grammen ausmachten. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt nun noch die Kalkerde, welche, da die Erstere schon ammoniakalisch war, mittelst oxalsauren Kalis niedergeschlagen wurde. Der ganze Niederschlag betrug 0,015 Grammen, welche 0,009 Grammen caustischer Kalkerde entsprechen; denn nur auf letztere Art scheint sie uns mit der Kieselerde verbunden gewesen zu sein. Phosphorsaures Natron zeigte auch nicht eine Spur von Magnesia an.

Es bestand demnach das Skelett des *Equisetum hiemale* aus:

In 1,294 Grammen	in 100 Grammen
Kieselerde 1,262	97,527
Thonerde 0,022	1,700
Kalkerde 0,009	1,690
1,293	99,917.

Wendet man aber zur Zerlegung jenes Skeletts Fluorwasserstoffsäure an, und berechnet daraus die Menge Kieselerde, so erhält man ein Resultat, das sehr nahe mit dem Obigen übereinstimmt, denn es sind dieser Berechnung nach in 100 Theilen des Skeletts 97,8 Kieselerde.

*Das Equisetum limosum* hat eine glatte wellenförmige Oberfläche, zwischen deren höher und tiefer gelagerten Theilen nicht einmal mit dem Mikroskop ein Unterschied entdeckt werden kann. In der Structur nähert es sich dem *Equisetum hiemale*, nur fehlen ihm die über den obern Furchen liegenden kleinen Hervorragungen, weswegen es auch weniger, als das *Equisetum hiemale*, zum Poliren tauglich ist. An allen Stellen des Stengels stehen grössere Warzen heraus, die an den tiefern Stellen mehr als an den höhern zusammengruppirt, und der



## 458 Struve, über die Kieselerde in Pflanzen.

In 1,008 Grammen	in 100 Grammen
Kieselerde 0,958	94,851
Thonerde 0,010	0,990
Kalkerde 0,018	1,580
Manganoxyd 0,017	1,690
<u>1,001</u>	<u>99,111.</u>

Das *Equisetum arvense* hat einen mehr eckigen Stengel, während der des *Equisetum limosum* wellenförmig ist. Seine Oberfläche ist sehr glatt, deswegen sieht man auch selbst mit dem Mikroskope keine Hervorragungen, wie es bei dem *Equisetum hiemale* der Fall ist, indessen hat es die Warzen der schon beschriebenen beiden Arten auch, und diese sind von jenen dem Ansehen nach nicht wesentlich verschieden. Das Skelett habe ich auf gleiche Weise wie früher erhalten, und es fanden dabei dieselben Erscheinungen Statt, die ich oben erwähnt habe; nur lösten die Säuren noch etwas mehr davon auf. Die Analyse war dieselbe wie früher. Die durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron erhaltene Masse war etwas grünlich gefärbt, doch wurde bei Zersetzung mit Salzsäure kein Chlorgéruch entwickelt, und auch durch Schwefelwasserstoffammoniak keine Spur von Mangan aufgefunden; ebenso konnte auch hier durch-aus keine Magnesia entdeckt werden.

Zur genauern chemischen Analyse wurden 1,330 Grammen verwandt, und diese enthielten:

In 1,330 Grammen	in 100 Grammen
Kieselerde 1,270	95,480
Thonerde 0,034	2,556
Kalkerde 0,0218	1,640
<u>1,3258</u>	<u>99,676.</u>

Das *Calamus Rotang* ist die Pflanze, deren Stengel unter dem Namen „spanisches Rohr“ zu uns gebracht, und die ihrer Biegsamkeit und Elasticität wegen auf mancherlei Weise in den Künsten benutzt werden. Alle Theile der Pflanze sind von einem glasartigen und strohgelben Ueberzuge überdeckt, der so zerbrechlich ist, dass er, wenn man das Rohr stark biegt, an der Stelle der Biegung in grösseren oder kleineren Stückchen abspringt, oder so losgeht, dass er sehr leicht von der holzigen Substanz abzunehmen ist. Die jungen Schösslinge sind hierzu am geeignetsten, denn man kann sich durch mehrmaliges Biegen, bald eine zur Analyse hinreichende Menge dieses Ueberzugs verschaffen. Das auf solche Weise abgeschälte Holz hat dann zwar

den grössten Theil seiner Elasticität verloren, aber eine desto grössere Zähigkeit behalten.

Wird es verbrannt, so findet man in dem kleinen Rückstand Asche nur eine äusserst geringe Spur von Kieselerde; und betrachtet man das so abgetrennte Stückchen unter dem Mikroskope, so hat es eine ebene Oberfläche, die mit kleinen Querlinien durchzogen, und mit einer grossen Menge kleiner Wärzchen bedeckt ist. Alle diese in länglichen Reihen aufsitzen den Warzen zeigen eine mehr oder weniger eckige Form. Thut man jenen glasartigen Ueberzug in einen Platintiegel, dessen Temperatur man nach und nach erhöht, so ziehen sich diese abgesprungenen Stückchen bald krumm, und werden zuerst dunkelbraun, dann aber schwarz und glänzend. Steigert man die Temperatur noch höher, so verliert sich jene Farbe wieder, zuerst bei den den Tiegelwänden zunächst liegenden Theilchen; und allmählig wird die ganze Masse in zusammengezogene Stückchen von der blendendsten Weisse verwandelt.

Diese Operation zerstört weder die Textur des glasartigen Ueberzuges, noch geschieht diess durch Säuren, durch welche aber das Skelett völlig frei von fremdartigen Körpern erhalten wird. Durch Salzsäure, welche man kochend auf die weisse Masse bringen muss, wird weder Thonerde noch eine andere Substanz aufgelöst; eine kleine Spur von Kalkerde nur angenommen, weshalb ich auch das Kochen mit öfters erneuerter Säure so lange fortgesetzt habe, bis oxalsaures Kali, mit Ammoniak übersättigt, keine Spur von Kalkerde mehr anzeigte.

Vor dem Löhrohre konnte der von dem Holze abgetrennte Ueberzug nicht geschmolzen werden, weswegen ich auch, da ich mich dadurch von der Abwesenheit eines Alkalis überzeugt, und den Versuch mit Fluorwasserstoffsäure für überflüssig hielt, sogleich zur Untersuchung der erdigen Bestandtheile wendete.

Zu diesem Behufe wurden 1,32 Grammen von dem Skelett, das nach dem Kochen mit Salzsäure übrig geblieben war, mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen. Die hierbei erhaltene, vollkommen weisse und krystallinische Masse wurde mit Salzsäure zerlegt, wodurch die Kieselerde in Flocken niedergeschlagen wurde. Es wurde nun die Masse bis zur Trockne abgedampft, hierauf Salzsäure gethan, um die Thonerde aufzulösen, und dann das Ganze nach einiger Zeit filtrirt. Die

abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Ammoniak versetzt keine Spur von Flüssigkeit. Die darin enthaltene Kalkerde wurde mit oxalsaurem Kali niedergeschlagen, und darauf auf gewöhnliche Weise die reine Kalkerde bestimmt. So fand ich denn das Skelett des Calamus Rotang zusammengesetzt aus:

In 1,82 Grammen	in 100 Grammen
Kieselerde 1,810	99,20
Kalkerde 0,006	0,45
<u>1,816</u>	<u>99,65</u>

Die *Spongia lacustris* wird in unsern sumpfigen Gewässern sehr häufig angetroffen, wo sie öfters in grosser Menge die Ueberbleihsel organischer Körper, oder die Oberfläche des Wassers selbst bedeckt. Da, wo das *Equisetum limosum* im Wasser hervorragt, ist es oft mit diesem verwachsen, was aber keinen andern Einfluss auf die chemische Zusammensetzung dieser Pflanze hat, als etwa jede andere auf der Oberfläche des Wassers schwimmende Substanz. Diess fand ich, da ich sehen wolte, ob die *Spongia* die Kieselerde vielleicht vom *Equisetum* absorbire; denn nicht ganz verwerflich schien mir diese Meinung, weil alles *Equisetum*, welches von der *Spongia* überdeckt war, wie grösstentheils abgestorben erschien, und weil es hinlänglich bekannt ist, dass aus abgestorbenen organischen Körpern neue entstehen. Deswegen sammelte ich die auf verschiedenen Oberflächen, wie z. B. auf Eichen- und Tannenzweigen, vorkommenden Spongien, und untersuchte sie einzeln; fand aber immer dieselbe Zusammensetzung und denselben Gehalt an Kieselerde. Uebrigens ist diese *Spongia*, so lange sie im Wasser schwimmt, leicht von dem Körper zu trennen, auf dem sie aufsetzt. Sitzt sie auf dem *Equisetum* auf, so zeigt dessen Oberfläche unter dem Mikroskop keine Veränderung der Structur, und wenn es verbrannt wird, so erhält man das diesem Genus eigenthümliche Skelett, — ein hinlänglicher Grund, um die Meinung, als wenn es seine Kieselerde durch Absorption aus dem *Equisetum* nähme, zu widerlegen. Wird die *Spongia* getrocknet, so giebt sie einen eigenthümlichen thierischen Geruch von sich, der noch mehr bei der Verbrennung derselben wahrgenommen wird, und ein Anzeichen von Stickstoff ist. In getrocknetem Zustande fühlt sich die *Spongia* rauh an, und erscheint, mit blossen Augen betrachtet, als eine zel-

lige und flizige Masse, wovon die grössern Stücke runde Körper einschliessen, die einige Sporangia genannt haben. Bringt man solche mitten durch geschnittene Theilchen unter ein sehr gutes Mikroskop, so sieht man das ursprüngliche Pflanzengewebe noch in grösster Ordnung, und daran sind die lebenden Theile angewachsen, so dass man zwei, unter einander getrennte Organismen zu sehen glaubt. Jenes Gewebe ist durchsichtig, und hat lange Fasern, deren Gestalt zwar wegen des anhängenden Chlorophylls nicht deutlich genug ist, die sich jedoch in krystallinischen Spitzen endigen. Die organische Substanz findet sich in grösseren oder kleineren Partien über das feste Gewebe ausgepannt. Werden die Spongien verbrannt, so verbreiten sie den oben erwähnten Geruch, die Pflanze aber bleibt glänzend weiss zurück, und hat dabei dieselbe Gestalt noch, wie vorher. Alle weichen und lebenden Theile sind dabei zerstört, und man sieht nur noch die ursprüngliche Gestalt des Kieselskeletts. Wegen der Zerbrechlichkeit des Skeletts kann die weitere Zerschneidung der einzelnen Theile nicht mehr geschehen, deshalb müssen die Theile, die man unter das Mikroskop bringen will, noch vor der Verbrennung von der grünen und elastischen Pflanze abgeschnitten werden. Die Sporangien widerstehen der Einwirkung der Hitze sehr lange, und erscheinen wie eine Art schwarzer Beeren, während schon das weisse Skelett dieselben in Krystallen umgiebt.

Die ganze Pflanze sieht nach der Verbrennung wie ein System von Zellen, aus krystallinischen Nadeln gebildet, aus. Um diese Zellen genauer kennen zu lernen, benutzte ich ein Mikroskop, das 500 Mal vergrösserte. Dabei sieht man, dass eine jede Zelle zur Unterstützung der andern dient. Die Nadeln selbst, durch deren eigenthümliche Zusammensetzung die Zellen gebildet werden, sind krystallinische durchsichtige Körper, die grösstentheils gekrümmt, und auf eine gewisse regelmässige Weise gestaltet sind. Denn man mag sie auch aufliegend betrachten, immer zeigen sie eine Linie, oder durchsichtige Längachse, welche von zwei parallelen und dunkeln Linien begränzt wird, die immer dieselbe Art der Lage beibehalten.



Die organische Substanz dabei kann man nicht bloß durchs Verbrennen, sondern schon durchs Kochen mit Salpetersäure wegschaffen, so daß die nur eben beschriebenen Krystallnadeln zurückbleiben. Erhitzt man diese mit einer Auflösung von caustischem Kali, so verschwindet Alles, und die Kieselerde wird in gelatinösen Flecken niedergeschlagen. Wenn man das nach der Verbrennung zurückbleibende Skelett mit Salzsäure oder Salpetersäure digerirt; so erhält man eine kleine Menge fester Bestandtheile, wie dies schon bei den früheren Versuchen der Fall war; und es ist sehr wahrscheinlich, daß diese von der zerstörten organischen Substanz herrühren. Das Skelett wurde nun so lange mit Salzsäure gekocht, bis keine Spur von Kalkerde sich mehr zeigte. Wendet man die Säuren dabei vorsichtig an, so wird die Gestalt des Skeletts auf keine Weise verändert; so wie aber zu viel angewendet wird, so zerfallen die Zellen in die Nadeln, aus denen sie gebildet sind. Auf diese Weise habe ich mich überzeugt, daß die in der Säure sich lösenden Substanzen durchaus nicht zum Verkitten der Nadeln; um dadurch jene Zellen zu bilden, dienen; sondern daß dieselben durch jenes wunderbare, wechselseitige Ineinanderstecken der Nadeln entstehen.

1,67 Grammen solcher Nadeln, wie sie nach der Einwirkung der Säuren zurückbleiben, wurden, um sie zu analysiren, mit kohlessaurem Natron zusammen geschmolzen, und die Erden dann auf die früher beschriebene Weise abgeschieden. So fand ich die *Spongia lacustris* zusammengesetzt aus:

In 1,67 Grammen	In 100 Grammen
Kieselerde 1,58	94,66
Thonerde 0,03	1,77
Kalkerde 0,05	2,99
1,66	99,42

Vergleicht man die Resultate aller Analysen, so hat man Folgendes:

	Kieselerde,	Thonerde,	Kalkerde,	Mangan
<i>Equisetum hiemale</i>	97,52	1,7	0,69	
- <i>limosum</i>	94,85	0,99	1,57	1,69.
- <i>arvense</i>	95,48	2,556	1,64	
<i>Spongia lacustris</i>	94,66	1,77	2,99	
<i>Calamus Rotang</i>	99,20		0,54	

In allen von mir untersuchten Pflanzen beträgt der Gehalt an Kieselerde zwischen 95 — 99 p. C., so dass von allen übrigen Bestandtheilen angenommen werden kann, dass sie nicht chemisch mit der Kieselerde verbunden waren, oder überhaupt dem Pflanzenskelett nicht eigenthümlich sind. Und ich glaube daher den Satz aufstellen zu können, dass *nur die reine Kieselerde* das Pflanzenskelett ausmacht.

---

## Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

### 1) *Notiz über eine technische Methode der Untersuchung von Rohsalpeter,*

VON

Dr. MORITZ MEYER.

In einem frühern Hefte dieser Zeitschrift gab ich eine Methode an, die Unreinigkeit im Rohsalpeter dadurch zu bestimmen, dass man das salpetersaure Kali durch Glühen mit Schwefel u. s. w. in schwefelsaures Kali verwandelt, und diess mit einem Barytsalze zerlegt. Diese Methode giebt sehr genaue Resultate; sie fordert aber ein sorgfältiges Aussüssen des schwefelsauren Baryts, ist daher, wenn viele Proben zugleich untersucht werden sollen, zeitraubend, und bedarf grosse Aufmerksamkeit.

Da es mir in meinem Geschäftskreise häufig vorkommt, Rohsalpeterproben in möglichst kurzer Zeit, auf ihre Beimengungen fremder Salze zu untersuchen, so musste ich obige Methode, in den Fällen, wo es nicht auf höchste Genauigkeit ankam, aufgeben, und eine rascher ausführbare zu finden suchen. Die folgende hat sich bei längerem Gebrauche bewährt.

Es kommen im Rohsalpeter neben dem salpetersauren Kali vor: 1) Wasser, 2) organische Substanz, 3) Chlorverbindungen, 4) zuweilen schwefelsaures Kali.

Um 1 und 2 zu bestimmen, erhitzt man 200 Gran Rohsalpeter in einem tarirten Tiegel bis zum Schmelzen, die organische Substanz hebt sich an die Oberfläche des schmelzenden Salpeters, und verschwindet, wenn man den Salpeter einige Zeit so im Flusse erhält, dass er sich nicht zersetzt (keine Blasen wirft). Es wird dann blos so viel Salpeter zerlegt, als zur Umbildung der geringen Menge organischer Sub-

stanz in Kohlensäure, die sich mit dem frei werdenden Kali verbindet, gehört. Bestimmt man bald nach dem Erkalten den Gewichtsverlust, so entspricht dieser ziemlich genau dem Verluste, der beim Läutern durch Feuchtigkeit und organische Substanz entsteht wird. Die Hälfte des gefundenen Verlustes in Grammen ausgedrückt, giebt die Procente Verlust.

Die Chlorverbindungen bestehn im Wesentlichen aus Chlorkalium und Chlornatrium, und zwar, wie viele Versuche zeigen, im Durchschnitte immer nahe aus  $\frac{2}{3}$  Chlorkalium und  $\frac{1}{3}$  Chlornatrium, so dass 100 Chlor 195,6 Chlorverbindungen entsprechen. Um den Gehalt derselben im Rohsalpeter zu finden, bereitet man sich im Vorrathe eine Auflösung von salpetersaurem Silber, worin immer auf 1000 Gran Wasser (die man am leichtesten mit einem Fläschchen, das über 1000 Gran fasst, abmisst) 1,62 Gran salpetersaures Silber kommen. Man wägt nun 200 Gran Rohsalpeter ab, und löst diese in 3000 Gran Wasser (die ebenfalls abgemessen werden) auf. Man stellt dann mehrere Bechergläser neben einander, und giesst in jedes eine gleiche Quantität der Salpeterauflösung, die man mit einem Maassgläschen, das einen abgeschliffenen Rand hat, und mit einer mattgeschliffenen Glasplatte geschlossen werden kann, genau abmisst. Man trocknet hierauf das Maassgläschen, und misst in eins der gefüllten Bechergläser 1 Maass der Silberauflösung, in das zweite 5 Maass, in das dritte 10. Man bringt jede dieser 3 Flüssigkeiten sogleich auf ein kleines Filtrum, und untersucht die ersten durchgelaufenen Tropfen, ob sie noch mit Silberauflösung reagiren. Höchst selten geben die durchgelaufenen Tropfen der dritten Menge noch Niederschlag mit der Silberauflösung. Wäre diess der Fall, so müsste man noch ein Maass Salpeterauflösung mit 15 Maass Silberauflösung mengen. Gesetzt die Mengung mit 5 Maass Silberauflösung gebe nach dem Filtriren noch Niederschlag mit Silberauflösung, die Mengung mit 10 aber nicht mehr, so läge der Gehalt an Chlorverbindungen zwischen 5 und 10 Procent, da die Silberauflösung so zusammengesetzt ist, dass sie aus einem gleichen Maasse einer Salpeterauflösung, wo, wie in der obigen, 1 Theil Salpeter auf 15 Wasser kommt, 1 Procent des Salpetergewichts an Chlorverbindung, fällt. Man giebt dann abermals in 4 Bechergläser in jedes ein Maass Salpeterauflösung,

dazu in das erste 6, in das zweite 7, in das dritte 8, und in das vierte 9 Maass Silberauflösung, bringt die Flüssigkeiten sogleich auf 4 Filter, und untersucht die durchgelaufenen Tropfen abermals mit Silberauflösung. Gesetzt das Gemenge des dritten Glases gäbe nach dem Filtriren noch Niederschlag, das vierte nicht mehr, so läge der Gehalt an Chlorverbindungen zwischen 8 und 9 Procent. Wollte man bis auf halbe Procente bestimmen, was aber in der Praxis nicht nöthig ist, so würde man in ein Becherglas zwei Maasse Salpeterauflösung geben und dazu siebzehn Maasse Silberauflösung setzen. Giebt das Filtrirte noch Niederschlag mit Silberauflösung, so ist die Menge der Chlorverbindungen zwischen 8,5 und 9, giebt es keinen mehr, so ist sie zwischen 7 und 8,5 Procent.

Zur Bestimmung des Gehaltes an schwefelsaurem Kali verfährt man, wenn man sich durch vorläufige Reaction von der Anwesenheit dieses Salzes überzeugt hat, ganz auf gleiche Weise, indem man nur statt der Silberauflösung, eine Auflösung die auf 1000 Gran Wasser 0,88 Gran salpetersauren Baryt enthält. Doch kommen hier höchstens bis 3 Procent Beimengung vor, wodurch die Operation erleichtert wird. Die Untersuchung einer Salpeterprobe kann auf diese Weise mit einer, für die Technik genügenden Genauigkeit, in weniger als einer halben Stunde ausgeführt werden.

## 2) Ueber die Beschleunigung des Austrocknens des Nutzholzes durch Wasserdampf,

vom

Hauptmann Dr. M. MEYER.

(Aus dem 1sten Hefte des Archivs für die Officiere des königl. preuss. Artillerie- und Ingenieurcorps.)

Es ist wiederholt vorgeschlagen worden, dem Nutzholze, statt es durch eine mehrjährige Aufbewahrung allmählig von dem Wassergehalte des Saftes zu befreien, durch eine Behandlung mit Wasserdampf die in dem Saft enthaltenen auflöslischen Substanzen zu entziehen, und es dadurch schneller trocknend und mehr geschützt vor den Einflüssen der Atmosphäre und dem Wurmfrasse zu machen.

Dass durch diese Behandlung das Holz wirklich in wenigen Wochen so trocken wird als sonst in mehreren Jahren, und dass man dadurch bei den geringen Kosten der Procedur, eine grosse Ersparniss an Capitalzinsen und an sonstigen Verlusten erreicht, geht aus allen in diesen Beziehungen angestellten Versuchen unlängbar hervor. Für den Ersatz von Laf-feten und Wagen im Felde hat diese Methode noch den wichtigen Vortheil, dass sie von den bisher erforderlichen grossen Holzvorräthen unabhängig macht, und die Anwendung des Holzes schon wenige Wochen nach dem Schlagen desselben, ja bei kleineren Stücken schon nach wenigen Tagen möglich macht, wie sich diess unter anderen auch bei Versuchen in Neapel zeigte, wo man solches, erst einige Wochen altes Holz zu Haubitz-Laffeten verarbeitete, die eine grosse Zahl von Shrapnelwürfen ohne Verletzung aushielten.

Eben so scheint es keinem Zweifel unterworfen, dass so behandeltes Holz dem Wurmfrasse und dem Verstocken viel weniger ausgesetzt sei, als gewöhnlich getrocknetes, in welchem sich alle Rückstände des Saftes befinden. Ferner zeigt sich nach allen Erfahrungen das mit Dampf behandelte Holz *fester*, es wird von durchgehenden Kugeln nicht gesplittert, und leistet, wenn es zerrissen werden soll, einen grössern Widerstand.

Verschieden sind dagegen bei den Versuchen die Resultate über die Haltbarkeit beim Zerbrechen, über die Grösse des Aufreissens beim Trocknen, und über die Veränderlichkeit des Volumens bei Veränderungen der Atmosphäre ausgefallen. Im Allgemeinen schien es, als verlöre das Holz durch das Dampfen an Haltbarkeit beim Brechen; nach einigen Versuchen sollten sich grössere Risse als bei gewöhnlich getrocknetem Holze gebildet, und diese sollten sich nach dem Trocknen noch bedeutend verlängert haben. Ein einzelner Versuch ergab auch, dass die Volumenveränderung bei Veränderungen der Atmosphäre eben so gross sei, wie bei gewöhnlich getrocknetem. — Aus diesen Gründen schien die ausschliessliche Anwendung so getrockneter Hölzer bei der Artillerie nicht räthlich.

Es bot sich mir vor Kurzem Gelegenheit, selbst einige Versuche mit durch Dampf getrockneten Hölzern anzustellen.

Der Apparat zum Dämpfen bestand aus einem viereckigen von Bohlen nicht luftdicht zusammengefügtten Kasten, der 13' lang, 6' breit und 4' hoch war; in diesem Kasten wurden die zu dampfenden Hölzer mit Zwischenräumen neben einander gestellt, und dann der Kasten mit einem hölzernen Deckel verschlossen. An dem einen schmalen Ende, etwa 6" vom oberen Rande, mündete die Röhre einer kupfernen Blase, in welcher das Wasser siedend erhalten wurde; am entgegengesetzten Ende befand sich ein Abflussrohr für das niedergeschlagene Wasser. — Das Wasser lief bei der Operation anfangs klar ab, und wurde dann immer mehr braun gefärbt, man setzte den Process fort, bis das sich allmählig wieder entfärbende Wasser völlig klar wurde. Die Temperatur im Kasten war dabei höchstens 60° R. — Bei 1 bis  $\frac{5}{4}$ " dicken Bretern von Kiefernholz waren 48 Stunden erforderlich, um das Auslaugen zu beenden. Die herausgenommenen Breter zeigten keine neu entstandenen Risse, und die vor dem Einlegen darin bereits vorhandenen, waren nicht merklich vergrößert. Die Breter wurden nun, vor Luftzug geschützt, getrocknet, und bedurften, wenn nicht höhere Temperatur zu Hülfe genommen wurde, 3 Monate zum Trocknen. Brachte man aber die Hölzer, wenn sie etwa 14 Tage an der Luft getrocknet worden, in Trockenzimmer, die man allmählig steigend erwärmte, so war die Trocknung in 3 Wochen beendet. Hütete man sich im ersten Falle vor dem directen Einflusse von Sonnenstrahlen, und den sonstigen bekannten nachtheiligen Einwirkungen, und liess man im letzteren Falle die Temperatur nicht zu rasch steigen, so entstanden keine Risse beim Trocknen. So getrocknetes Holz zeigte sich etwa um 5 Procent leichter als gewöhnlich getrocknetes, es hatte eine braunere Farbe als dieses, klang sehr voll, und erschien beim Sägen und Hobeln fest.

Es wurden, um den Einfluss feuchter Luft auf diess Holz mit dem, welchen sie auf gewöhnlich getrocknetes äussert, zu vergleichen, mehrere genau 13" breite, 2' lange,  $\frac{5}{4}$ " dicke Stücke kieferner Breter gleicher Art, einige wie gewöhnlich, einige nach dem Dämpfen mit erhöhter Wärme getrocknet, 14 Tage in einen feuchten Keller gelegt. Die ersteren waren nach dieser Zeit um  $\frac{1}{4}$ " breiter, die letzteren unverändert. Man trocknete diese Bretstücke nun wieder, und zwar erst an der Luft,

dann in einem warmen Zimmer; die ersteren verloren nicht bloß den durch Aufquellen zugenommenen Viertelzoll, sondern wurden sogar  $\frac{1}{4}$ " schmaler, als sie ursprünglich gewesen. Die gedampften blieben unverändert.

Ueber die Haltbarkeit gegen den Querbruch konnten nur mit Stäben von  $\frac{3}{4}$ " im Quadrat Versuche angestellt werden, sie lassen sich daher nicht unmittelbar auf Dimensionen, wie sie die Artillerie braucht, übertragen, geben aber doch wenigstens einen Anhalt für die Beurtheilung. Von den Stäben waren 6 aus gewöhnlich getrocknetem, 6 aus gedampftem Kiefernholz von gleich breiten Jahrlagen, und alle so geschnitten, dass diese die Diagonale des Querschnitts bildeten. Die Stäbe waren  $2\frac{1}{2}$ ' lang und wurden auf 2' aus einander stehende Unterlagen gebracht; das Gewicht hängte man mitten zwischen diesen an. Das erste Gewicht war jedesmal 370 Pfund; die Vermehrung geschah möglichst rasch mit Eisenstücken, deren Gewicht genau ermittelt war, und die im Durchschnitte jedes 6 Pfund wogen. Die Stäbe hielten

die gedampften	die gewöhnlich getrockneten
395	377
417	366
417	377
461	388,5
422,5	395
407,5	401,5
<u>2520,0 Pfund</u>	<u>2305,0</u>
im Mittel 420 Pfund.	384,

also die gedampften  $9\frac{1}{4}$  Procent mehr als die gewöhnlich getrockneten. Die gedampften brachen alle mit einem wenig zackigen, senkrecht auf die Seitenwände stehenden Bruche; ebenso brachen diejenigen von den gewöhnlich getrockneten, welche am meisten hielten; diejenigen aber, welche wenig hielten, zeigten sehr lange Splitter; bei genauerer Besichtigung ergab sich, dass diess daher rührte, dass sich immer zwei Jahrlagen die schräg durch den Stab liefen, in ihrer ganzen Länge von einander getrennt hatten. Es scheint daher, als hätten die Jahrlagen des gewöhnlich getrockneten Holzes mit weniger Kraft an einander, als beim gedampften, das eher bricht ehe es spaltet.

Die genannten Versuche dürften sehr zu Gunsten des



Dampfens des Holzes sprechen, und den Angaben entgegneten, welche bisher die Einführung dieser Methode bei den Artillerien verhinderten.

### 3) Vermischte Notizen

VON

O. L. ERDMANN.

#### a) Analyse von zwei Raseneisensteinen.

Zwei Exemplare von Raseneisenstein aus der Nähé von Leipzig wurden mir zu genauer Ermittlung ihres Phosphorsäuregehaltes übergeben. Ihre Bestandtheile waren die gewöhnlichen, Eisenoxyd mit Spuren von Eisenoxydul, indem die Auflösung in Salzsäure mit Kaliumeisencyanid eine grüne Färbung annahm, ohne jedoch einen Niederschlag zu bilden, Thonerde, Kieselerde, alkalisch reagirendes Wasser, Spuren von Mangan und Phosphorsäure, die sich leicht erkennen liess, wenn das Mineral mit Schwefelsäure befeuchtet, in die Löthrohrflamme gebracht wurde, wobei sich die Flamme deutlich grün färbte. Die quantitative Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt. Das Mineral wurde zuerst, um den Wassergehalt zu bestimmen, geglüht; das geglühte Pulver sodann in Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung von der zurückbleibenden Kieselerde abfiltrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, der aus Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure bestehende ausgewaschene Niederschlag noch feucht mit kohlenurem Natron im Platintiegel gemengt, das Gemenge unter der Glocke der Luftpumpe ausgetrocknet und dann geglüht. Die geglühte Masse wurde, um die Phosphorsäure auszuziehen, mit Wasser ausgelaugt, die von dem Eisenoxyde abfiltrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt, nach dem Entweichen der Kohlensäure mit Ammoniak gesättigt, wobei basisch-phosphorsaure Thonerde niederfiel, und zuletzt mit essigsäurem Bleioxyd, unter Zusatz von etwas Essigsäure, um die Flüssigkeit sauer zu machen, gefällt. Der Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd wurde geglüht, gewogen in Salpetersäure gelöst, zur Auflösung Schwefelsäure und Alkohol gefügt, und das schwefelsaure Bleioxyd mit Alkohol ausgesüsst. Wurde dann die in dem schwefelsauren Bleioxyd enthaltene Menge von

Bleioxyd von der Menge des phosphorsauren Bleioxydes abgezogen, so ergab sich die Menge der im Minerale enthaltenen Phosphorsäure.

Die Methode, den Phosphorsäuregehalt durch Glühen des Eisenoxydes mit kohlen saurem Natron zu bestimmen, giebt unter den angegebenen Umständen ein sehr genaues Resultat. Wurde dagegen das Mineral gepulvert und mit kohlen saurem Natron geglüht, so liess sich selbst bei sehr genauer Mengung nicht alle Phosphorsäure ausziehen. Auch die Scheidung der Phosphorsäure von Eisenoxyd mittelst Schwefelwasserstoffammoniak, gab kein genügendes Resultat, das gefällte Schwefeleisen hielt immer noch Phosphorsäure zurück.

Das Resultat der beiden Analysen war auf 100 Theile berechnet.

Raseneisenstein	No. I. (gelbbraune Var.)	No. II. (schwarzbraune Var.)
Wasser	28,800	23,950
Kieselerde	9,200	5,950
Phosphorsäure	10,990	9,570
Thonerde	0,411	0,790
Eisenoxyd mit Spuren von Mangan	51,100 100,501	60,500 100,700.

Der enthaltene Ueberschuss ist wahrscheinlich dem als Oxyd in Rechnung gebrachten Oxydulgehalte des Minerals zuzuschreiben,

#### b) *Pseudo - Apatit.*

Mit diesem Namen bezeichnet Breithaupt ein Mineral, das seit einiger Zeit bei Kurprinz Friedrich August Erb-stollen unweit Freiberg, in Begleitung mit Rothgültigerz, Kupferkies und Schwefelkies, vorgekommen ist. Es stellt theils matte sechsseitige Prismen ohne alle Spuren von Spaltbarkeit dar, die mit Schwefelkies, Kupferkies und Rothgültigerz oft ganz durchwaschen sind, theils kommt es in derben Massen von ganz erdiger Beschaffenheit vor. Die Farbe ist gelblich oder röthlich weiss.

Eine genaue Untersuchung des Minerals vor dem Löthrohre ist von Plattner angestellt worden. \*) Dieselbe stimmt in der

\*) Die Probirkunst mit dem Löthrohre u. s. w. von Plattner S. 222.

Hauptsache mit der meinigen überein, weicht aber in den Nebenbestandtheilen etwas von derselben ab, wahrscheinlich weil die Exemplare nicht alle von ganz gleicher Beschaffenheit sind.

Plattner erhielt bei seiner Untersuchung:

Phosphorsäure, viel,  
 Kohlensäure, weniger,  
 Flusssäure } noch weniger,  
 Schwefelsäure }  
 Salzsäure (Chlor), sehr wenig,  
 Kalkerde, viel,  
 Thonerde, wenig,  
 Natron, wahrscheinlich nur wenig,  
 Eisenoxyd als färbender Bestandtheil,  
 Wasser, wenig, vielleicht nur mechanisch.

Ich fand das Verhalten von ganz reinen und derben Stücken des Minerals, auf nassem und trockenem Wege, ehe mir Plattner's Untersuchung bekannt wurde, wie folgt:

Im Kolben erhitzt gab das Mineral etwas Wasser und wurde weiss. Vor dem Löthrohre mit Schwefelsäure befeuchtet, färbte es die Flamme deutlich grün.

Gepülvert löste es sich sehr leicht, und ohne Gasentwicklung, selbst in der Kälte, in Salzsäure auf, mit Zurücklassung einiger braunen Flocken von beigemengten Schwefelmetallen.

Schwefelwasserstoff brachte in der Lösung eine kaum merkliche Trübung hervor, beim Erhitzen entstanden bräunliche Flöckchen von Schwefelsilber u. s. w.

Ammoniak gab sodann einen weissen Niederschlag, der sich bei Zusatz von Schwefelwasserstoffammoniak ins Grünlichgraue zog. Dieser Niederschlag wurde in Salpetersalzsäure gelöst und Schwefelsäure hinzugesetzt. Es entstand nach einiger Zeit ein geringer Niederschlag, der sich in vielem Wasser löste; in der wässrigen Lösung liess sich durch Kleesäure Kalk nachweisen. Die mit Schwefelsäure versetzte und vom entstandenen Gips abfiltrirte Flüssigkeit wurde sodann mit Ammoniak gefällt, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit gab mit Kleesäure eine weisse Fällung. In der von dieser abfiltrirten Flüssigkeit zeigte sich kein Talkerdegehalt. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde mit Kalilauge gekocht, worin sich sehr wenig Thonerde löste, die sich beim Versetzen mit Salmiaklösung niederschlug,

Die salpetersaure Auflösung des Minerals giebt mit salpetersaurem Silber Spuren von Salzsäure zu erkennen, mit Chlorbaryum aber Spuren von Schwefelsäure, wahrscheinlich von den aufgelösten Schwefelmetallen herrührend.

Mit Schwefelsäure erhitzt giebt das Mineral Dämpfe, welche das Glas ätzen.

Natron vermochte ich nicht aufzufinden.

Die aufgefundenen Bestandtheile zeigen, dass das Mineral mit dem Apatit fast vollkommen übereinstimmt. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, löste ich 1 Gr. des scharfgetrockneten Minerals in verdünnter Salzsäure auf, wobei dasselbe 0,01 Gr. eines bräunlichen Rückstandes hinterliess. Die klare Auflösung wurde sodann mit Alkohol versetzt, und Schwefelsäure im Ueberschuss hinzugefügt. Der erhaltene voluminöse Niederschlag von Gips wurde mit Alkohol ausgesüsst, gegläht und gewogen. Sein Gewicht betrug 1,299 Gr. = 53,948 Gr. Kalk, was nahe genug mit dem von G. Rose zu 54,7 bis 55,5 p. C. bestimmten Kalkgehalte des Apatits übereinstimmt, um das Mineral für erdigen Apatit erklären zu können.

---

c) *Schwefelsäure im Weissbier.*

Ein in der Nähe von Leipzig gebrauetes Weissbier von sehr angenehmem wenigem Geschmacke, und einer bei den hiesigen Weissbieren ganz ungewöhnlicher Klarheit, das dieser Eigenschaften wegen hier sehr beliebt war, sollte nach häufigem Genusse mehrmals der Gesundheit nachtheilige Wirkungen geäussert haben und wurde deshalb von mir einer Untersuchung unterworfen.

Mit verdünnten Säuren versetzt gab das Bier weisse Niederschläge von schleimiger Beschaffenheit, durch Ammoniak wurde es ebenfalls weiss und flockig gefällt, der durch letzteres Reagens erhaltene Niederschlag bestand aber nicht blos aus organischen Substanzen, sondern hinterliess beim Verbrennen viel Thonerde. Mit Chlorbaryum versetzt gab das Bier einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag, der sich beim Erhitzen als schweres Pulver absetzte.

Eine Portion des Bieres wurde eingedampft, und der trockne Rückstand verbrannt, wobei viel weisse Asche zurückblieb, die mit Wasser ausgezogen wurde. Der Auszug gab

mit Chlorbaryum einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen weissen, in Salpetersäure gleichfalls unlöslichen Niederschlag, mit Platinsolution einen gelben krystallinischen, mit Weinsteinensäure einen weissen krystallinischen Niederschlag. Der eingetrocknete wässrige Auszug der Asche färbte die Löthrohrflamme violett. Der im Wasser unlösliche Theil der Asche löste sich in Salzsäure fast gänzlich auf, mit Hinterlassung von einigen Flocken, wahrscheinlich Kieselerde. Die Auflösung gab mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag, mit Schwefelwasserstoffammoniak aber eine schwärzliche Fällung. Das Gefällte in Salpetersalzsäure gelöst und mit doppeltkohlensaurem Kali gefällt, gab Thonerde und Eisenoxyd, in der Flüssigkeit blieb Talkerde aufgelöst, die sich beim Kochen ausschied. Vor dem Löthrohre zeigte die Asche Spuren von Mangangehalt. Die Bestandtheile der Asche sind demnach: Schwefelsäure, Thonerde, Kali, Talkerde, Eisen, Spuren von Mangan und Kieselerde, von denen die ersteren verwalteten. Wahrscheinlich war also das Bier mit Alaun versetzt.

Ein Pfund M. G. der Bieres wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum versetzt, der weisse Niederschlag wog gegläht 0,540 Gr. = 0,185 Gr. oder 2,8 Gran trockner Schwefelsäure.

Ein Pfund des Bieres wurde ferner eingäschert und gab 0,649 Gr. Asche. Diese wurde mit Salzsäure digerirt, die Lösung zur Trockne abgeraucht, der Rückstand wieder aufgelöst und die Auflösung mit doppeltkohlensaurem Kali gefällt, wodurch 0,084 Gr. Thonerde erhalten wurden. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne abgeraucht; der erhaltene Rückstand mit heissem Wasser ausgesüsst, gab 0,064 Gr. Talkerde, und das Waschwasser mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt, noch 0,020 phosphorsaure Talkerde = 0,008 Gr. Talkerde.

Die verwaltenden Bestandtheile der Asche, einschliesslich der feuerfesten Bestandtheile der mit gefällten organischen Substanzen, betrug demnach für das Medicinalpfund:

0,185 Gr. Schwefelsäure = 3 Gran wässr. concentr. Schwefels.

0,084 - Thonerde =  $1\frac{1}{3}$  Gran.

0,072 - Talkerde =  $1\frac{1}{6}$  -

Bei einer spätern amtlichen Untersuchung einer Probe je-

es Bieres soll sich ein noch grösserer Schwefelsäuregehalt gefunden haben. Wahrscheinlich wurden von dem Brauer Schwefelsäure und Alaun zur Klärung des Bieres benutzt, denn das Bier hat nach dem Einsprechen der Behörde seine frühern vorzüglichen Eigenschaften verloren und gleicht jetzt ganz den übrigen Weissbieren der hiesigen Gegend.

#### 4) Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung,

VON

HEINRICH ROSE.\*)

Man hat sehr oft ein Leuchten beim Anschliessen von Krystallen bemerkt; aber immer ist diese Erscheinung eine zufällige gewesen; und nie, wie ich glaube, hat man sie willkürlich hervorrufen können. Ich habe bei der Bildung von Krystallen der arsenigten Säure ein starkes Leuchten gesehen, welches sich von dem beim Krystallisiren anderer Substanzen dadurch unterscheidet, dass man es zu jeder Zeit willkürlich hervorzubringen im Stande ist.

Man nehme zwei bis drei Quentchen der arsenigten Säure von glasartiger Beschaffenheit, übergiesse sie in einem Kolben von weissem Glase mit drei Loth nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure von gewöhnlicher Stärke, und einem Loth Wasser, bringe das Ganze ins Kochen, lasse es zehn Minuten oder eine Viertelstunde kochen, und erkalte es dann möglichst langsam, am besten durch sehr allmälige Verkleinerung der Spiritusflamme, deren man sich zum Kochen bedient hat. Wenn in einem dunklen Orte die Krystalle anfangen anzuschliessen, so ist diess mit einem starken Leuchten verbunden; die Erzeugung von jedem kleinen Krystall ist mit einem Funken begleitet. Schüttelt man alsdann das Gefäss, so schiessen plötzlich sehr viele Krystalle an, und es entstehen zu gleicher Zeit eben so viele Funken. Hat man bedeutende Mengen von arsenigter Säure, z. B. zwei bis drei Loth oder mehr mit der entsprechenden Menge von verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so ist, wenn man gerade den richtigen Zeitpunkt getroffen hat, beim Schütteln das Leuchten der anschliessenden

\*) Pogg. Annalen 1835. No. 7.

Krystalle so stark, dass ein dunkles Zimmer dadurch erleuchtet werden kann.

Es dauert sehr lange, ehe die saure Auflösung der arsenigten Säure aufhört Krystalle abzusetzen. Daher leuchtet die erkaltete Auflösung noch am zweiten und selbst bisweilen noch am dritten Abend, aber nur ausserordentlich schwach, und nur wenn sie geschüttelt wird. Später ist es indessen nicht möglich ein Leuchten hervorzubringen, ein Beweiss, dass dasselbe nur durch Anschliessen von Krystallen, nicht durch Reibungselektricität entsteht.

Lässt man die heisse Auflösung der glasartigen arsenigten Säure schnell erkalten, wodurch man eine pulverförmige Masse von arsenigter Säure erhält, so kann man dabei entweder nur eine sehr schwache oder gar keine Lichterscheinung bemerken.

Man kann eben so wenig ein Leuchten beobachten, wenn man die glasartige Säure mit Salpetersäure (von gewöhnlicher Stärke und auch mit rauchender) und mit Essigsäure behandelt. Der Grund davon ist aber nur der, dass diese Säuren zu wenig von der arsenigten Säure auflösen, was besonders bei der Essigsäure der Fall ist, so dass diese Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser nur schwach gelblich gefärbt wird, ohne einen Niederschlag von Schwefelarsenik abzusondern. — Verdünnte Schwefelsäure hingegen löst durchs Kochen etwas mehr arsenigte Säure auf, und wenn man die Auflösung sehr langsam erkalten lässt, so kann man in der That bisweilen ein schwaches Leuchten bemerken. Behandelt man eine grosse Menge der glasartigen arsenigten Säure mit so wenig Königswasser (welches aber überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthalten muss), dass erstere nicht vollständig aufgelöst und zu Arsensäure oxydirt werden kann, so zeigt sich beim Erkalten ein starkes Leuchten.

Die Ursache des Leuchtens beim Anschliessen von Krystallen schien mir schon seit längerer Zeit die zu sein, dass die als leuchtender Krystall sich aus einer Flüssigkeit ausscheidende Substanz, nicht als solche in derselben aufgelöst enthalten war, sondern dass sie sich erst bildete, wenn der Krystall gebildet wurde, und dass durch die Entstehung der neuen Substanz in krystallinischer Form die Lichterscheinung bedingt wird.

Am häufigsten hat man das Leuchten der Krystalle beim Anschliessen des schwefelsauren Kalis bemerkt, aber immer nur zufällig, und wohl nie beim Umkrystallisiren von reinem schwefelsaurem Kali, sondern, wie ich glaube, nach der Auflösung des Rückstandes von der Bereitung der Salpetersäure. Dieser enthält fast immer anderthalb schwefelsaures Kali, welches sich als solches in Wasser auflöst, aber beim Krystallisiren, nach Philipps, in zweifach und in neutrales schwefelsaures Kali sich zersetzt, und letzteres scheint dann beim Anschliessen eine Lichterscheinung zu zeigen, indem es sich in der Flüssigkeit bildet und als Krystalle aus derselben ausscheidet.

Bekanntlich kennt man zwei isomerische Zustände der arsenigten Säure; sie ist entweder durchsichtig und glasartig, oder porcellanartig und undurchsichtig. Ursprünglich nach dem Schmelzen ist sie vollkommen durchsichtig, und durchs blosses Aufbewahren wird sie, ohne eine Gewichtszunahme zu erleiden, milchweiss und undurchsichtig. In beiden Zuständen hat die Säure ein verschiedenes specifisches Gewicht und eine verschiedene Löslichkeit im Wasser.

Das starke Leuchten bei der Krystallbildung der arsenigten Säure habe ich nur wahrnehmen können, wenn ich glasartige Säure auf die oben erwähnte Weise mit Chlorwasserstoffsäure behandelte. Behandelte ich sowohl porcellanartige Säure, als auch die pulverförmige arsenigte Säure, welche durchs Rösten der arsenikalischen Erze mittelst Sublimation gewonnen wird, und unter dem Namen von Giftmehl im Handel bekannt ist, mit Chlorwasserstoffsäure, so konnte ich beim langsamsten Erkalten entweder kein, oder beim Schütteln des Kolbens nur ein sehr schwaches Leuchten bemerken; im letzteren Falle wahrscheinlich, weil die porcellanartige Säure noch glasartige enthielt. Aber immer war diess schwache Leuchten gar nicht mit dem starken zu vergleichen, dass sich zeigte, wenn glasartige Säure angewandt wurde. — Das Leuchten beim Anschliessen der Krystalle der arsenigten Säure scheint also dadurch zu entstehen, dass aus der Auflösung der glasartigen Säure dieselbe beim Krystallisiren sich in porcellanartige verwandelt. Die gebildeten Krystalle gehören also zu der porcellanartigen Modification, und das Porcellanartigwerden der glasartigen Säure besteht auch in nichts anderem, als darin, dass die Säure aus



einem vollkommen unkrystallinischen in einen krystallinischen Zustand übergeht.

Die erhaltenen Krystalle der arsenigten Säure, wenn dieselben aus einer sehr langsam erkalteten Auflösung in Chlorwasserstoffsäure anschiessen, sind zwar durchsichtig, aber diese Durchsichtigkeit verdanken sie wohl nur ihrer Grösse, und ein Aggregat von sehr kleinen Krystallen der Säure würde ein porcellanartiges Ansehen besitzen. Die gebildeten Krystalle waren immer reguläre Octaëder, und besaßen nicht die von Wöhler beobachtete Form, welche vielleicht eine dritte isomerische Modification der arsenigten Säure ist.

Wird die glasartige Säure mit Chlorwasserstoffsäure auf die oben angegebene Weise und im angegebenen Verhältniss behandelt, und haben sich unter Lichtentwicklung nach vollständigem Erkalten die Krystalle abgeschieden, so kann man noch einmal ein Leuchten, bisweilen sogar ein starkes hervorbringen; wenn man das Ganze noch einmal bis zum Kochen erhitzt und langsam erkalten lässt. Doch ist dieses Leuchten weit schwächer als das erste, und entsteht wohl nur daher, dass in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung noch glasartige Säure aufgelöst enthalten war, die durchs Krystallisiren das schwächere Leuchten hervorbrachte. Uebrigens ist auch die Quantität der verdünnten Chlorwasserstoffsäure in der oben angegebenen Menge nicht im Stande, alle arsenigte Säure aufzulösen, und es bleibt ein kleiner Theil derselben im glasartigen Zustande zurück.

Uebrigens werden durch die Ursache einer neuen Bildung nicht alle Lichterscheinungen erklärt, welche man bis jetzt beobachtet hat, und ich selbst halte diese Hypothese für eine solche, die noch mehr beobachteter Thatsachen bedarf, um für eine wahrscheinliche gehalten werden zu können. So beobachtete Berzelius eine Lichterscheinung beim Krystallisiren von Fluornatrium aus einer Auflösung, welche dieses Salz schon aufgelöst enthielt.

---

### 5) *Wirkung der Säuren auf Zucker.*

Herr Milagouti hat Versuche angestellt, um die Ergebnisse der Reaction der Säuren auf Zucker zu bestimmen, und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Salpeter-, Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Sauerklee- und Weinsteinsäure, wenn sie mit Wasser versetzt und einer Temperatur, die über 90° betrug, angewendet wurden, brachten dieselbe Wirkung auf den Zucker hervor, den sie beim Zutritte der Luft in Humus- und Ameisensäure, und, wenn die Luft nicht zugelassen wurde, blos in Humussäure verwandelten.

(L'Institut No. 120. 1835.)

---

### 6) *Analyse des Wassers aus dem Brunnen Zem-Zem.*

Es ist eine Abhandlung unter folgendem Titel erschienen: Untersuchungen über das Wasser des Brunnens Zem-Zem, nebst einer qualitativen Analyse seines Wassers, von Faraday.

Es gelang dem Verfasser während seines Aufenthaltes zu Jedda, dem Hafen von Mecca, sich ungefähr drei Viertel Litre Wasser aus dem Brunnen Zem-Zem zu verschaffen, der bei den Mahomedanern im Rufe der Heiligkeit steht, und dem sie ausserordentliche Eigenschaften zuschreiben. Da er dieses Wasser zu erhalten wünschte, so hatte er es in eine sorgfältig verstöpselte und versiegelte Flasche verschlossen. Unglücklicher Weise aber wurde die Flasche bei seiner Ankunft im Hafen von London, trotz der Aufschrift, welche sie führte, geöffnet, und die Gasarten, mit denen das Wasser geschwängert war, und die eine grosse Menge eisenhaltiger Substanz und andre Körper aufgelöst hielten, entwichen. Dessenungeachtet hat Herr Faraday den in Folge des Verlustes des Gases gebildeten Niederschlag einer Analyse unterworfen, und er hat gefunden, dass dieses Wasser eine beträchtliche Menge kohlen-saures Eisen, in dem ungeheuren Verhältnisse von 100,8 Gran auf die Pinte imperiale (0,567 Litre) Wasser ent-

halte. Die helle Flüssigkeit war neutral und enthielt viel Salzsäure, wenig Schwefelsäure, aber kein kohlen saures Salz, nebst ein wenig Kalk, Kali und Natron. Auch fand sich eine beträchtliche Menge von einem salpetersauren Alkali, von dem Herr Faraday vermuthete, dass es Salpeter sei, der von den Priestern dem Wasser zugesetzt worden ist.

(L'Institut No. 120. 1835.)

### Druckfehler:

S. 78 Z. 15 v. o. statt  $H_{12}$ , l.  $H_{16}$ .

S. 84 Z. 11 v. o. statt Kalisubsulfat, l. Kalisubstit.

S. 86 Z. 7 u. 9 v. u.

S. 87 Z. 1 v. o.

} statt Kyanürsäure, l. Kyanursäure.

Fig. 1

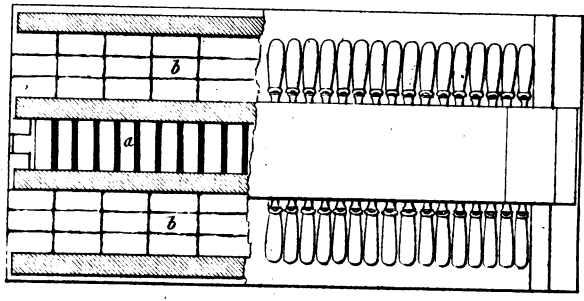


Fig. 2

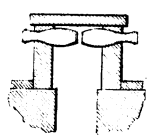
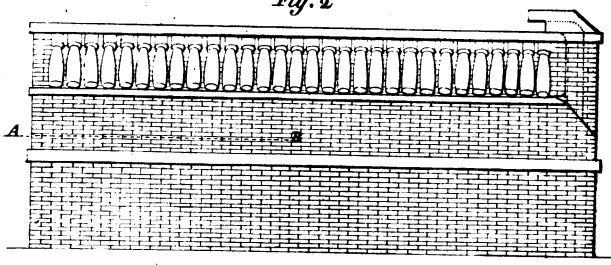


Fig. 4

Fig. 7

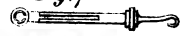


Fig. 8

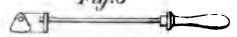


Fig. 3

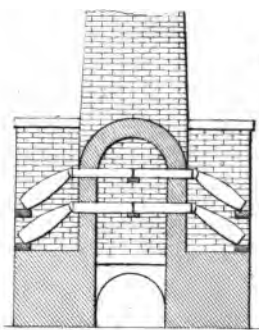
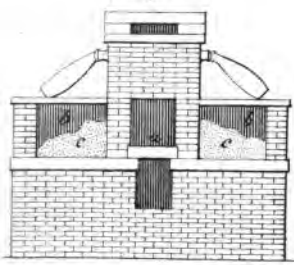


Fig. 9

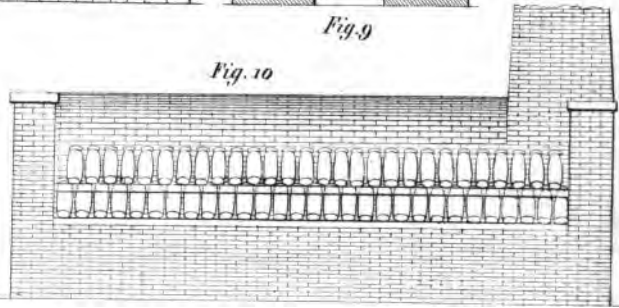
Fig. 5

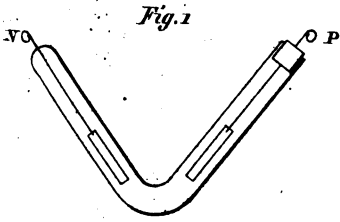


Fig. 6

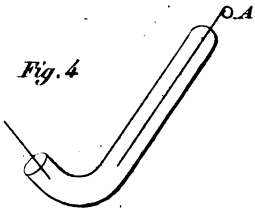
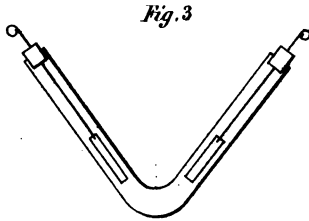
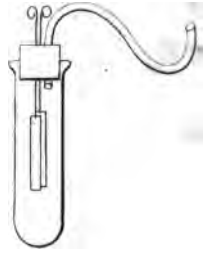


Fig. 10

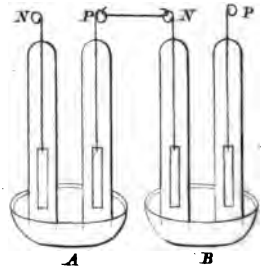




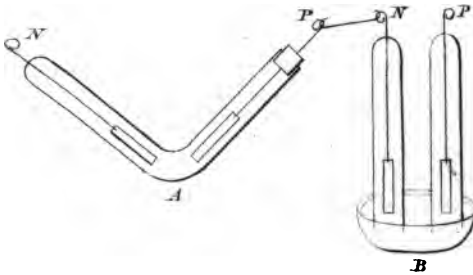
*Fig. 2*



*Fig. 5*



*Fig. 6*



*Fig. 7*

