

Chemisch-technische Mitteilungen

Objektyp: **Group**

Zeitschrift: **Schweizerische Polytechnische Zeitschrift**

Band (Jahr): **7 (1862)**

Heft 2

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

<http://www.e-periodica.ch>

$$\text{Drehpunkt } M: Z_7 \cdot 1,43 - 1000 \left\{ \left(\frac{1 + \dots + 7}{8} \right) 4 - 2 \right\} - 5000 \left\{ \frac{1 + \dots + 6}{8} \right\} 4 - 5000 \left(\frac{7}{8} \cdot 4 - 2 \right) = 0$$

$$Z_7 \text{ (Maximum)} = + 50300 \text{ Kil.}$$

Schnitt σr .

$$\text{Drehpunkt } Q: - V_7 \cdot 2 - 1000 \cdot 2 - 5000 \cdot 2 = 0$$

$$V_7 \text{ (Minimum)} = - 6000 \text{ Kil.}$$

Schnitt $\tau \omega$.

$$\text{Drehpunkt } P: - X_8 \cdot 0,875 - 1000 \left(\frac{1 + \dots + 7}{8} \right) \cdot 2 - 5000 \left(\frac{1 + \dots + 7}{8} \right) \cdot 2 = 0$$

$$X_8 \text{ (Minimum)} = - 48000 \text{ Kil.}$$

$$\text{Drehpunkt } O: Z_8 \cdot 0,8 - 1000 \left(\frac{1 + \dots + 7}{8} \right) 2 - 5000 \left(\frac{1 + \dots + 7}{8} \right) 2 = 0$$

$$Z_8 \text{ (Maximum)} = + 52500 \text{ Kil.}$$

Es ist leicht zu erkennen, dass manche von den obigen Rechnungen durch vorläufige Ueberlegung hätten erspart werden können. So z. B. sieht man im Voraus ohne Mühe ein, dass sämtliche Horizontalstangen gleiche Maximalspannung haben, ebenso auch die symmetrisch liegenden verticalen und unteren Stangen. Es ist indessen mit Absicht für jede einzelne der 29 Stangen die betreffende Momentengleichung aufgestellt, eben um zu zeigen, dass die Methode der statischen Momente in keinem Falle den Rechner im Stiche lässt, dass sie durch ihre Einfachheit und Untrüglichkeit vorzugsweise geeignet ist, um in zweifelhaften Fällen sofort raschen und sicheren Aufschluss über die grösste Spannung zu geben, welche in einem Constructionstheile möglicherweise eintreten kann.

Es ist ferner absichtlich, um mit dem möglichst einfachsten Falle zu beginnen, ein Träger mit lauter gleichlaufenden (von rechts nach links ansteigenden) Diagonalen gewählt worden. Jede dieser Diagonalen wird — wie man aus obigen Gleichungen sieht — gezogen durch eine Last rechts, und gedrückt durch eine links von dem betreffenden Felde befindliche Last. Bei einem Träger mit rechts ansteigenden Diagonalen würde es umgekehrt sein, und

brauchte man die gefundenen Diagonalspannungen in den symmetrisch gegenüberliegenden Feldern nur zu vertauschen, um die Spannungen für diesen zu erhalten. Denkt man sich beide auf einander gelegt, so erhält man einen Träger mit gekreuzten Diagonalen. Sind letztere — wie das meistens geschieht — als Zugbänder construirt, die nur gegen Zug, nicht gegen Druck Widerstand leisten, so wird bei jeder einseitigen Belastung immer nur Eins der beiden Diagonalsysteme in Wirksamkeit treten und zwar gerade so, als ob das andere nicht vorhanden wäre; bei voller Belastung dagegen keins von beiden.

Da ferner in den Verticalen nur dann Zugspannung eintreten kann, wenn die anliegenden Diagonalen in gedrücktem Zustande sich befinden, so werden bei einem solchen Träger in Betreff der Verticalen allemal nur die Minima der oben gefundenen Werthe in Betracht kommen.

Hiernach kann man, ohne erst eine neue Rechnung anstellen zu müssen, mit Hilfe der obigen Resultate sofort auch für einen Träger mit gekreuzten Diagonalen die Maximalspannungen in die Figur hineinschreiben, wie das in Fig. 15 geschehen ist.

Zeitschrift des Hannov. Archit.- und Ingen.-Vereins.

Chemisch-technische Mittheilungen.

Farben. Färberei, Zeugdruck, Beizen.

Ueber einige Anilinfarbstoffe, von Edmund Willm. — Die aus dem Anilin erzeugten rothen Farbstoffe bieten die Eigenthümlichkeit, dass sie unter dem Einfluss gewisser Agentien, deren Wirkungsweise noch keineswegs erklärt ist, in violette oder blaue Körper übergehen. Agentien, welche diesen Uebergang bewirken, sind der rohe Holzgeist, gewisse im Handel vorkommende Alkohole, Gummilack (welches das Mülhausener Blau gibt), Anilin selbst etc. Ein merkwürdiges Agens dieser Art ist nach Lauth auch der Aldehyd, welcher rasch auf das

Anilinroth wirkt und es erst in Violett und dann in Blau verwandelt.

Lauth verfährt in folgender Art: Man löst 20 Grm. reines krystallisirtes Anilinroth*) in 220 Cubikcentim. ge-

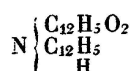
*) Das Anilinroth, welches hier gemeint ist, ist das durch Behandlung von Anilin mit Salpetersäure dargestellte, für welches der Verf. nach Kopp und Jacquemain die Formel $C_{26}H_{20}N_3(NO_2)$ und den Namen trianiline mononitrée (3 Aeq. Anilin, worin 1 At. H durch NO_2 ersetzt ist) annimmt, und welches kleine reguläre Octaeder bildet. Es krystallisirt besonders leicht aus einer wässrigen Kreosotlösung; man löst es durch Kochen darin auf und lässt die Lösung 12 Stunden lang stehen, wobei das Anilinroth sich in ziemlich grossen Krystallen ausscheidet. Das Kreosotwasser ist ein sehr gutes Reinigungsmittel, welches vielleicht auch bei andern Anilinfarbstoffen mit Vortheil angewendet werden kann.

wöhnlicher Salzsäure, verdünnt die Lösung mit dem gleichen Volum Wasser und fügt 100 Cubikcentimeter rohen Aldehyd*) hinzu. Man lässt die Mischung 24 Stunden lang stehen und neutralisirt sie dann mit Natron, welches man in geringem Ueberschuss zufügt. Dadurch wird aller entstandene blaue Farbstoff niedergeschlagen; man sammelt ihn auf einem Filter und wäscht ihn bis zur vollkommenen Neutralität. Behufs der Reinigung löst man ihn nachher in reinem Holzgeist auf und verdunstet die Lösung zur Trockne. Der Rückstand enthält nun noch eine gelbe harzähnliche Substanz, von welcher man ihn durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff befreit. Wenn dieses Lösungsmittel nichts mehr aufnimmt, trocknet man den Rückstand und löst ihn in Holzgeist, welcher mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist. Man filtrirt, verdunstet und löst den Rückstand zuletzt in absolutem Holzgeist auf. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt der blaue Farbstoff im reinen Zustande zurück.

Der so dargestellte Farbstoff geräth beim Erhitzen auf einem Platinblech ins Schmelzen, entflammt sich dann und brennt mit stark leuchtender Flamme, indem eine sehr poröse Kohle zurückbleibt, die schwer zu verbrennen ist, zuletzt aber doch verschwindet, ohne merklich Asche zurückzulassen. Er bietet bei der Analyse insofern eine Schwierigkeit dar, als er sich in der Wärme leicht zersetzt, so dass der Verf. ihn bei einer Temperatur unter 100° C. zu trocknen suchte. Eine der von demselben ausgeführten Analysen (IV.) bezieht sich auf ein im Vacuum bei nahezu 100° getrocknetes Produkt. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel.
Kohlenstoff	75,98	76,05	75,70	75,80	—	—	75,88
Wasserstoff	6,46	6,43	6,42	6,46	—	—	6,44
Stickstoff	—	—	—	—	7,33	7,29	7,31
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	10,37

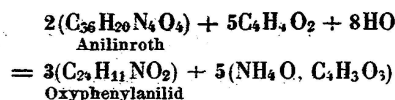
Das Mittel dieser Zahlen fällt zwischen die Formeln $C_{24}H_{11}NO_2$ und $C_{24}H_{11}NO_2 \cdot HO$; die Zahlen würden wahrscheinlich mit der ersteren Formel übereinstimmen, wenn das Trocknen leichter gewesen wäre. Diese Formel lässt sich rationell so ausdrücken:



Der Verf. hält hiernach den Körper für ein gemischtes Amid, worin 1 Atom Wasserstoff durch Phenyl und ein zweites Atom Wasserstoff durch Oxyphenyl ersetzt ist, und nennt ihn Oxyphenylanilid. Er hat auch den beim Uebergange des Anilinroths in dieses Blau zuerst entstehenden violetten Körper analysirt, dabei aber keine übereinstimmende Zahlen erhalten. Wahrscheinlich ist dieser violette Körper nur ein Gemenge des blauen mit noch unverändertem Anilinroth.

Der Verfasser erklärt die Erzeugung des blauen Körpers aus dem Anilinroth durch folgende Gleichung:

*) Unter diesem Namen ist das Produkt der Destillation einer Mischung von Schwefelsäure, zweifach chromsaurem Kali und Alkohol zu verstehen.



Der Aldehyd wirkt hiernach nicht bloss als Reductionsmittel, sondern er bedingt auch das Austreten von Stickstoff in Form von essigsäurem Ammoniak, welches in der Flüssigkeit, aus welcher der blaue Körper sich abgeschieden hatte, nachgewiesen wurde.

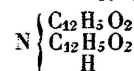
Es ist merkwürdig, dass nicht bloss der gewöhnliche Aldehyd, sondern auch andere Aldehyde so tief eingreifen, während energische mineralische Reductionsmittel, wie schweflige Säure, Zink mit schwefliger Säure, phosphoriger Säure etc., das Roth nicht zerstören. Nur das Zinnchlorür scheint es zu zerstören, diess ist aber nur eine vorübergehende Reaction, denn die Färbung wird an der Luft wieder hergestellt.

Der nach dem Lauth'schen Verfahren dargestellte blaue Farbstoff ist in Wasser, Alkohol, Aether, Glycerin, Alkalien, Säuren etc. löslich, in den meisten Salzlösungen dagegen unlöslich, wesshalb die saure Lösung durch Alkalien gefällt wird. Bei 200° wird er gänzlich zersetzt, aber seine Zersetzung beginnt schon bei weit niedrigerer Temperatur. Er färbt Seide, Wolle und Baumwolle nach Art der übrigen Anilinfarbstoffe und liefert sehr reine Farben, diese sind aber leider nicht dauerhaft und werden durch das Licht sehr schnell verändert.

Der Verf. hat auch einen blauen Farbstoff, welcher unter dem Namen Azulin im Handel vorkommt, untersucht. Zur Reinigung desselben wurden die Mittel angewendet, welche bei der Mehrzahl der Anilinfarbstoffe zur Reinigung derselben benutzt werden. Die Analysen ergaben im Mittel die Zusammensetzung

Kohlenstoff	71,44
Wasserstoff	5,69
Stickstoff	5,62
Sauerstoff	17,25

woraus der Verf. die Formel $C_{24}H_{11}NO_4$ oder



ableitet, die aber für Stickstoff und Sauerstoff nicht mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt. (Sie verlangt nämlich 71,64 C, 5,47 H, 6,96 N und 15,93 O.) Der Verfasser konnte wegen Mangel an Substanz die Stickstoffbestimmung nicht wiederholen. Es ist ihm nicht bekannt, wie dieser blaue Körper bereitet wird, wahrscheinlich aber spielt die Phenylsäure dabei eine Rolle.

(Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Nov. 1861 p. 513. Durch pol. C.-Bl.)

Ueber die Darstellung der essigsäuren Thonerde aus der schwefelsäuren. — Die Darstellung der essigsäuren Thonerde geschieht in den Zeugdruckereien häufig in der Art, dass die schwefelsäure Thonerde heiss gelöst und sodann der Bleizucker zur heissen Lösung gesetzt wird. Man nimmt an, dass sich Al_2O_3 , $3SO_3$ mit $3Aeq. PbO$, A zu $3PbO, SO_3$ und $Al_2O_2, 3A$ umsetzen. Indessen treten dabei einige secundäre Reactionen ein,

welche bis jetzt unberücksichtigt geblieben sind, deren Mittheilung deshalb von Interesse sein dürfte.

Herr A. Dollfuss in Dornach theilte mir die eigenthümliche Beobachtung mit, dass wenn man 1 Aeq. Al_2O_3 , 3SO_3 mit etwa $2\frac{1}{2}$ Aeq. PbO , A heiss vermische, man eine Flüssigkeit erhalte, die noch einen starken Ueberschuss an Bleisalz enthalte, und dass, wenn man die schwefelsaure Thonerde zuvor mit 1 Aeq. NaO , CO_2 abstumpfe, die Lösung dadurch noch reicher an Bleisalzen werde; dagegen durch Verminderung des Bleiacetates, um zu einem bleifreien Produkt zu gelangen, zuweilen die ganze Masse gelatinire. — Da die essigsäure Thonerde eine Hauptrolle in der Herstellung der Dampffarben spielt, und zu diesem Zwecke bleifrei, aber auch bis zu einem gewissen Grade frei von SO_3 sein muss, so unternahm ich von diesen Mittheilungen ausgehend eine Untersuchung, deren Ziel die geeignetste Methode zur Darstellung der essigsäuren Thonerde sein sollte.

Ich stellte mir eine Lösung von chemisch reiner schwefelsaurer Thonerde und eine von reinem neutralen essigsäuren Bleioxyd dar. Erstere hatte das spec. Gew. = 1,051, die zweite = 1,12. Die Beantwortung der folgenden Frage schien mir am nächstliegenden zu sein:

»Stimmt das äquivalente Zersetzungsverhältniss überein mit dem empirisch ermittelten?«

10 C.C. der schwefelsäuren Thonerde erforderten zur Zersetzung in der Kälte, so dass im Filtrat des Niederschlags eine kleine Spur Blei mit Schwefelwasserstoff nachweisbar war, in mehreren Versuchen = 8 C.C. Bleiacetatlösung; demgemäss musste die in 10 C.C. Thonerdelösung enthaltene Menge Sulfat und die in 8 C.C. Bleizuckerlösung enthaltene Menge Acetat im Verhältniss von 1 Aeq. zu 3 Aeq. stehen. Die quantitative Analyse musste über diese Annahme entscheiden.

10 C.C. Thonerdelösung ergaben 1,0613 Grm. BaO , SO_3 (der frei von Al_2O_3 war), entsprechend = 0,3640 Grm. SO_3 .

8 C.C. Bleilösung gaben 0,9494 Grm. PbO . Das Aequivalentenverhältniss verlangt aber nun auf 0,9494 Grm. PbO 0,3413 Grm. SO_3 , da in den 10 C.C. Thonerdelösung aber 0,3640 Grm. SO_3 vorhanden, so ergibt sich in obiger Mischung ein Ueberschuss von 0,0227 Grm. Schwefelsäure. Aus diesen Daten berechnet sich für das Aequivalentenverhältniss nun der Satz 10 C.C. Thonerdelösung: 8,5 C.C. Bleilösung. — Die nach dem obigen ersten Verhältniss dargestellte essigsäure Thonerde war in der That stark schwefelsäurehaltig, die darin enthaltene geringe Menge Blei musste also wohl als schwefelsaures Bleioxyd darin enthalten sein.

Als die beiden Flüssigkeiten nun nach dem Aequivalentenverhältniss 10 : 8,5 in der Kälte gemischt wurden, erhielt ich Lösungen, die sowohl Bleioxyd als Schwefelsäure enthielten, und zwar in solchem Maasse, dass dieselben für die technische Anwendung unbrauchbar erschienen. Auch durch Erhitzen dieser Flüssigkeiten gelang es nicht, noch schwefelsaures Bleioxyd abzuscheiden.

Es ist demnach nicht möglich, auf dem bisherigen Wege reine neutrale essigsäure Thonerde herzustellen, denn das schwefelsaure Bleioxyd scheidet sich in derselben

nur unvollständig aus. Die Löslichkeit desselben tritt sogar schon früher hervor, als alle schwefelsaure Thonerde in Acetat umgesetzt ist. Nur dann lässt sich eine bleifreie Flüssigkeit erhalten, wenn ein gewisser Ueberschuss von Thonerdesulfat unzerstört gelassen wird; dieser Ueberschuss muss nach obigem mindestens 7 Proc. der Gesamtschwefelsäuren Thonerde betragen, welcher Procentsatz jedoch mit der Concentration der schwefelsäuren Thonerde etwas variirt.

In gewissen Fällen zieht man eine basisch essigsäure Thonerde der neutralen vor, und man gelangt hierzu in der Weise, dass man die schwefelsäure Thonerde durch Zusatz von kohlensaurem Natron abstumpft, ehe man den Bleizucker zufügt. Dieses Verfahren konnte möglicherweise zur Darstellung einer reinen basisch essigsäuren Thonerde mittelst Bleizucker geeignet sein; daher

2. Welchen Einfluss übt ein vorhergehendes Abstumpfen des Sulfats mit kohlensaurem Natron auf die Reinheit der essigsäuren Thonerde aus?

10 C.C. schwefelsäure Thonerde wurden mit kohlensaurem Natron (10 C.C.) dergestalt abgestumpft, dass der Process der Formel Al_2O_3 , 3SO_3 + NaO , CO_2 = Al_2O_3 , 2SO_3 + NaO , SO_3 entsprach, sodann 8,5 C.C. Bleilösung zugefügt. Das Filtrat enthielt noch in bei weitem höherem Maasse schwefelsaures Bleioxyd gelöst, als wenn kein NaO , CO_2 zugesetzt worden wäre. Auch durch Fällen in der Hitze wurde kein besseres Resultat erhalten. Offenbar übt hier das entstandene essigsäure Natron sein Lösungsvermögen auf das PbO , SO_3 aus, und da solches bedeutender ist, als dasjenige der essigsäuren Thonerde, so wird, je mehr man die schwefelsäure Thonerde abstumpft, desto mehr essigsäures Alkali entstehen, folglich um so mehr PbO , SO_3 in Lösung erhalten. Sobald man die Menge des Bleizuckers vermindert, gelangt man selbstverständlich zu bleifreien Flüssigkeiten. Ein Versuch zeigte, dass 10 C.C. Thonerdelösung mit 10 C.C. kohlensaurem Natron abgestumpft und mit 6,6 C.C. Bleizuckerlösung versetzt, ein eben bleifreies Präparat lieferten. In diesem Falle ist also ein Ueberschuss von etwa 20 Proc. unzerstörtem Sulfat erforderlich, um ein günstiges Resultat zu liefern. Bei heissen Fällungen müssen diese Verhältnisse geändert werden, denn bei Zusatz von 6,6 C.C. Bleilösung wurde selbst nach dem Erkalten keine bleifreie essigsäure Thonerde erhalten. ein Beweis, dass die essigsäuren Salze heiss ein grösseres Lösungsvermögen für PbO , SO_3 besitzen als in der Kälte, auch dass einmal gelöstes schwefelsaures Bleioxyd sich durch Erkalten nicht ausscheidet. Als Regel ergibt sich hierbei, dass die Zersetzung in der Kälte vorzunehmen ist.

Der Ansatz:

10 C.C. schwefelsäure Thonerde = 1 Aeq. Al_2O_3 , 3SO_3

10 » kohlensaures Natron = 1 » NaO , CO_2

6,6 » essigsäures Bleioxyd = $2\frac{1}{3}$ » PbO , A

lieferte eine Flüssigkeit, die frei von Bleisalzen war, dagegen eine bedeutende Menge von Schwefelsäure enthielt, jedoch ist dieselbe dennoch nicht so gross, dass schwefelsäure Thonerde vorhanden sein könnte. Aus dem Aequivalentenverhältniss ist ersichtlich, dass nur schwefel-

saures Natron entsteht neben dem Hauptproduct der basisch essigsauren Thonerde.

Alle Beobachtungen zusammengestellt ergeben:

1) Essigsaure Thonerde und essigsaures Natron wirken lösend auf schwefelsaures Bleioxyd und zwar in heisser Lösung bedeutender als kalt.

2) Eine gewisse Menge eines Sulfats, sei es $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ oder NaO, SO_3 , paralytirt dieses Lösungsvermögen.

3) Um eine essigsaure Thonerde zu erhalten, die keine Bleisalze enthält und möglichst frei von schwefelsaurer Thonerde ist, bleibt nur der eine Weg übrig, in der Flüssigkeit eine gewisse Menge schwefelsaures Natron zu bilden, welche das Bleisulfat niederschlägt. Da dieses schwefelsaure Natron für die Darstellung der meisten Dampffarben nicht schädlich einwirkt, so ergibt sich das folgende Verfahren zur Darstellung der essigsauren Thonerde:

Schwefelsaure Thonerde wird mit kohlensaurem Natron abgestumpft, so dass 7 Proc. der Schwefelsäure an Natron gebunden werden, dann in der Kälte so viel essigsaures Bleioxyd zugesetzt, bis nur die Schwefelsäure des Thonerdesulfats in Essigsäure umgesetzt ist. In der Praxis entspricht der folgende Ansatz den angedeuteten Umständen:

81 Kilo feste schwefels. Thonerde (44,5 Proc.

$\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ -haltig),

7 » krystallisirte Soda,

104 » Bleizucker.

Löst man die 81 Kilo schwefelsaure Thonerde in 140 Lit. Wasser, setzt die Soda dann zu, löst dann andererseits die 104 Kilo Bleizucker in 70 Lit. Wasser und mischt die halbkalten Flüssigkeiten, so erhält man eine essigsaure Thonerde von 12°B. , welche nur so viel schwefelsaures Natron enthält, als gerade erforderlich ist, um ein bleifreies Präparat zu erhalten.

In der Praxis hat man zur Darstellung der essigsauren Thonerde bis vor kurzem einzig den Alaun benutzt und diesen nach dem Verhältniss 100 Th. Alaun auf 100 Th. Bleizucker bei Siedhitze zersetzt, eine Zusammenstellung, welche ungefähr dem Aequivalentenverhältniss von 1:2 $\frac{1}{2}$ entspricht. Man hat also immerhin einen erheblichen Theil schwefelsaurer Salze unzersetzt gelassen.

Meinen Erfahrungen zufolge hat man bei der Herstellung von Dampffarben die Gegenwart unwirksamer Ingredienzien stets zu vermeiden; die einfachsten Zusammenstellungen geben gewöhnlich die besten Resultate. So ist auch die Gegenwart des schwefelsauren Kalis in der essigsauren Thonerde (bei Anwendung von Alaun) in den meisten Fällen überflüssig; die schwefelsaure Thonerde allein in Verbindung mit Bleizucker hat den Vorzug, dass sie billiger ist und zugleich schönere Dampffarben erzeugt.

Die Anwendung der käuflichen schwefelsauren Thonerde an Stelle des Alauns ist jedoch noch nicht allgemein, hauptsächlich wohl deshalb, weil die schwefelsaure Thonerde des Handels zu wechselnd in der Zusammensetzung ist. Sogar die Lösungen der schwefelsauren Thonerde von dem gleichen specifischen Gewicht enthalten nicht dieselbe Menge Thonerde, denn das Handelsproduct enthält ausser freier Schwefelsäure auch noch beträchtliche,

aber wechselnde Mengen Alaun, zudem ist dasselbe selten eisenfrei. Die folgende Analyse eines Produktes aus der Fabrik von F. Curtius & Comp. in Duisburg, unter dem Namen »concentrirter Alaun« verkauft, gibt einen Beleg für die angeregten Uebelstände.

Schwefelsäure	31,33	} = $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$
Thonerde	13,33	
Schwefelsaures Kali	1,20	
Schwefelsäure	3,87	
Wasser (und deutliche Spuren von Eisenoxyd)	50,38	
	<u>100,11</u>	

Fr. Mohr*) fand in einem Product der Wiesmann'schen Fabrik 14,4 Proc. Al_2O_3 .

Für die Fälle in der Colorie, wo es auf eine gewisse Genauigkeit in dem Thonerdegehalt der Farben ankommt, z. B. bei den echtfarbigen Rosa's, kann der Alaun einweilen noch nicht verdrängt werden. Vor Allem ist es nun Sache der Fabrikanten, eine reinere, namentlich eisenfreie schwefelsaure Thonerde in den Handel zu bringen; man würde dieselbe alsdann in Form von Lösungen anwenden können, deren Thonerdegehalt aus dem specifischen Gewicht zu ermitteln wäre. Die folgende Tabelle**) dürfte insofern einigen Werth für den Techniker haben, als sie die Quantitäten erkennen lässt, nach denen Ammoniak-Alaun und chemisch reine schwefelsaure Thonerde in Lösung sich ersetzen.

Grade Baumé.	Auf 100 Volumh. = Gewichtstheil $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$	Entsprechende Menge Ammoniak-Alaun in Gewichtstheil.	Grade Baumé.	Auf 100 Volumh. = Gewichtstheil $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$	Entsprechende Menge Ammoniak-Alaun in Gewichtstheil.
1°	8,64	22,87	17°	156,7	414,7
2°	17,29	45,78	18°	166,5	440,7
3°	25,94	68,67	19°	176,4	466,9
4°	33,72	89,25	20°	189,2	500,8
5°	41,51	109,87	21°	202,1	534,9
6°	49,29	130,57	22°	215,0	569,0
7°	57,08	151,09	23°	227,9	603,1
8°	67,20	177,87	24°	241,9	640,3
9°	77,50	205,1	25°	255,9	677,6
10°	86,9	230,0	26°	269,9	714,6
11°	97,2	257,2	27°	283,9	751,7
12°	107,4	284,2	28°	297,6	787,7
13°	117,3	310,5	29°	311,3	824,0
14°	127,1	336,4	30°	325,0	880,1
15°	137,0	362,6	31°	338,9	897,3
16°	146,8	388,5	32°	352,8	933,8

*) Titrimethode Bd. I. 360. Derselbe stützt seine Methode auf die Annahme, dass die Menge des Ammons, die zum Abstumpfen der SO_3 erforderlich sei, bei Parallelversuchen mit Alaunen, schwefelsaurer Thonerde etc. über den Werth jener Präparate entscheide, d. h. also ein Maass für den Gehalt an Thonerde sei. Dass diess bei der schwefelsauren Thonerde nicht so ist, zeigt die obige Analyse.

**) Diese Tabelle beansprucht nur die für technische Anwendung hinreichende Genauigkeit.

Ueber den Catechufarbstoff von Dr. Sacc.

In der Zeugdruckerei wird das gelbe Catechu, ein durch Abdampfen des wässerigen Extracts der Blätter der *Mimosa catechu* erhaltenes festes Extract, viel angewendet. Mit diesem Extract, welches etwas sauer und adstringierend ist, stellt man die schönen Holzfarbe-Nuancen dar, welche sehr lebhaft und dabei in hohem Grade ächt sind. Wir verbrauchen von demselben in unserer Druckerei zu Wessering jährlich gegen 4000 Kilogr.; gegenwärtig kosten die 100 Kilogr. 64 Francs.

Zur Bereitung der Druckfarbe löst man das Catechu in Essigsäure auf, verdickt diese Auflösung mit Gummi, und versetzt sie mit Salmiak und einem Kupfersalz, gewöhnlich Grünspan. Da der Erfolg mit dieser Farbe ein höchst unregelmässiger ist, so habe ich eine ganze Reihe von Proben angestellt, woraus hervorgeht, dass man dem Catechu, damit es sich auf dem Gewebe gut befestigt, einen hygroskopischen und überdiess einen oxydirenden Körper zusetzen muss: mit anderen Worten, die Druckfarbe muss sich unter Umständen befinden, wobei sie sich leicht oxydiren kann: als Beweis, dass eine Oxydation stattfindet, dient die Thatsache, dass man das Hängenlassen der Zeuge an der Luft durch eine Passage derselben in einer oxydierenden Flüssigkeit, z. B. einer Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali, ersetzen kann.

Um entdecken zu können, wesshalb eine Sauerstoff-absorption erforderlich ist, damit das Catechu auf den Geweben befestigt wird, musste ich dessen Eigenschaften studiren. Das Catechu ist in kochendem Wasser löslich und fällt beim Erkalten aus dieser Lösung nieder; es ist in den Alkalien löslich und wird daraus ohne sichtbare Veränderung durch die Säuren gefällt; es ist in den Essigsäure löslich, und wird daraus ohne Veränderung durch einen Zusatz von Wasser gefällt. In der Hoffnung, die Elemente des Catechu zu spalten, löste ich es in Essigsäure auf und goss dann in diese Lösung eine Auflösung von Bleizucker in Essigsäure; ich erhielt aber nur einen reichlichen Niederschlag von weinsteinsaurem Bleioxyd.

Alle diese Eigenschaften führen zu dem Schluss, dass das Catechu, abgesehen von einigen Verunreinigungen, ein einfacher näherer Bestandtheil des Pflanzenreichs ist: um dessen Elemente zu spalten, nahm ich zu Zersetzungsmittern meine Zuflucht. Ich löste in 4 Litern kochenden Wassers 1 Kilogramm zerstoßenes gelbes Catechu auf, goss dann 100 Gramme Schwefelsäure von 66° Baumé, welche mit 1 Liter Wasser verdünnt waren, hinein, und erhitzte das Ganze im Wasserbade, bis das Gemisch gänzlich zersetzt und vollkommen klar war, was nach halbständigem Kochen eintritt. Das Catechu hat sich alsdann in zwei Theile getrennt: einen braunen unauflöslichen, welcher sich auf dem Boden des Gefässes absetzt, und einen hellgelben, welcher aufgelöst bleibt. Während der Reaction riecht das Gemisch deutlich nach Salicylwasserstoff. Man lässt erkalten und giesst die klare Flüssigkeit vom harzigen Niederschlag ab; man sättigt sie mit Kreide, filtrirt, dampft zur Syrupconsistenz ab, setzt ein gleiches Volum absoluten Alkohol zu, und erhält 55 Gramme eines Gemenges von

weinsteinsaurem Kali und Kalk. Die abgedampfte Lösung liefert 370 Gramme hellbraun gefärbten Traubenzucker.

Das auf dem Boden des Gefässes zurückgebliebene braune Harz, bei 100° C. ausgetrocknet, wiegt 546 Gramme; es ist trocken, sehr zerreiblich, unauflöslich in Wasser, Aether, Alkohol, den fetten und wesentlichen Oelen, den schwachen Säuren, den Salzlösungen und der Salzsäure. Die Salpetersäure zersetzt dasselbe gänzlich. Die Schwefelsäure von 66° Baumé löst es auf. Es löst sich zum Theil in einer Auflösung von kohlensaurem Natron, und vollständig im Aetznatron. Diese sehr schön braune Lösung wird, indem sie Sauerstoff aus der Luft absorbiert, sehr dunkel und sehr lebhaft purpurroth.

Ich betrachte diesen Farbstoff wegen seiner ausserordentlichen Unauflöslichkeit, seiner grossen Unveränderlichkeit und prachtvollen braunen Farbe als den färbenden Bestandtheil des Catechu. Man begreift dann leicht, warum man das Catechu zu seiner Befestigung auf den Geweben der feuchten Luft aussetzen und ihm ein Oxydationsmittel wie die Kupfersalze beifügen muss, dessen Wirkung einzig darin besteht, den zuckerbildenden Bestandtheil des Catechu zu verbrennen, um den Farbstoff in Freiheit zu setzen.

Aus meinen sämtlichen Beobachtungen geht hervor, dass der Catechufarbstoff ein neuer näherer Bestandtheil des Pflanzenreichs ist, welcher nach seinem Ursprung und seinem Verhalten zur verdünnten Schwefelsäure, seine Stelle neben dem Salicin erhält.

(Durch Dingl. polyt. Journal.)

Nahrungsmittel.

Ueber die Wirkung des Sauerstoffs auf Wein. — Der Verf. theilt in einem Briefe an Dumas folgende Versuche mit: Er hat Wein, welcher aus verschiedenen Sorten der besten Lagen der Champagne zusammengesetzt war und nach mehrjährigem Lagern keinen Absatz mehr bildete, am 10. August 1858 in einem Apparat mit Sauerstoff gesättigt und unter einem Druck von 8 Atmosphären noch Sauerstoff zugeführt. Der Apparat blieb so stehen bis zum 4. Juli 1859. Der Druck zeigte sich zu dieser Zeit auf 2,6 Atmosphären vermindert, nicht durch Absorption, wie der Verf. bemerkt, sondern durch Entweichen aus dem Apparate. Die Quantität der Säure im Wein hatte sich nicht vermehrt, und das übriggebliebene Gas war reiner Sauerstoff ohne Kohlensäure.

Der Wein murrte wie viele Champagnerweine und entwickelte Sauerstoff, welcher nur Spuren von Kohlensäure mit sich führte. Diese konnten vor dem Versuch nicht vollkommen aus dem Wein entfernt werden, trotzdem derselbe in einem Raume von 4,8 Cm. Quecksilberdruck neben einer starken Kalilauge gestanden hatte.

Wenn der Wein noch nicht in dem Stadium ist, dass er keinen Absatz mehr bildet, so zeigt er nicht jene Resistenz gegen den Sauerstoff. Es wird dann zwar auch keine Kohlensäure erzeugt, aber es bildet sich etwas Essigsäure.

Der mit Sauerstoff beladene Wein soll einige Zeit nach dem Genuss eine sehr fühlbare Erwärmung hervorbringen,

ähnlich wie die besseren alten Weine und zugleich ein allgemeines und deutlich ausgesprochenes Wohlbehagen.

Von demselben Versuchswein wurde auch eine Probe mit ozonisirtem Sauerstoff unter einem Druck von mehreren Atmosphären behandelt. Auch hierbei zeigte er keine Veränderung.

Der Verf. hat nun auch unter 6 bis 8 Atmosphären Wasser mit Sauerstoff beladen und so eine müssirende Flüssigkeit erhalten, welche wie er glaubt bemerkt zu haben nach mehrtägigem Genuss eine „reelle Verbesserung“ der Respiration und der Verdauung hervorbrachte. Schliesslich giebt er an, dass unter 6 Atmosphären mit Stickoxydul beladener Wein zu einem halben Glas genossen dieselbe Wirkung hervorbringt, wie das Gas, wenn man es einathmet.

(Zeitschrift für Chemie und Pharmacie).

Ueber eine freiwillige Veränderung der Weine, von Balard. — Die neuesten önologischen Abhandlungen belehren uns darüber, dass wir über die Krankheiten des Weines noch sehr wenig wissen. Ich habe in letzter Zeit Gelegenheit gehabt, eine dieser freiwilligen Veränderungen oder Umsetzungen zu studiren, in deren Gefolge der Wein, wie man sagt, umschlägt. Diese durch nichts vorher angezeigte Krankheit fand in einer sehr kurzen Zeit statt.

Ein mir befreundeter Weinbergbesitzer von Montpellier, Hr. Serres-Solignac, hatte am 20. October guten, vom Käufer anerkannten Wein verkauft. Am 14. November hatte dieser Wein eine tief gehende Veränderung erfahren. Er war trüb, seine Farbe war vom lebhaften Roth in ein Gelbroth übergegangen. Das Bouquet war verschwunden; der Geschmack war etwas bitter; der Wein war umgeschlagen.

Die Thatsache, dass einige dieser Weine, nach dem Verdunsten im Wasserbade und dem Trocknen bei 110° C. weniger festen Rückstand gaben, als die meisten Weine aus derselben Gegend, konnte anfangs auf die Vermuthung führen, dass der Wein mit Wasser versetzt sein könnte, obwohl diesem der Character des Verkäufers und seiner Angestellten widersprach. Wenn man nun bedenkt, dass der Trockensubstanzgehalt der Weine von sehr vielen Umständen des Anbaues, der Düngung, der Reife, des Wetters etc. abhängt, so kann man diese unter anderen Verhältnissen gewiss schätzenswerthe Bestimmung offenbar nicht als massgebend ansehen, um so weniger als bei verdorbenen Weinen die organische Substanz uns gänzlich unbekanntere Veränderungen erlitten haben kann. In dem vorliegenden Falle konnte auf den Gehalt an Trockensubstanz um so weniger Gewicht gelegt werden, als auch mehrere andere Weine aus dem gleichen Jahrgang und von tadelloser Qualität keinen grössern Gehalt gezeigt haben, und der verdorbene Wein ausserdem seinen vollen Alkoholgehalt bewahrt hatte, auch in dem Kaligehalt keine Abweichung bemerken liess. Es lag also eine ganz natürliche Umwandlung des Weines vor.

Bei einer mikroskopischen Untersuchung des Weines fanden Hr. Pasteur und ich sehr bald ein ganz specielles

organisirtes Ferment; ähnlich, wenn nicht gar identisch dem Milchsäureferment. Dieses Ferment fand ich in noch vielen anderen Proben von in ähnlicher Weise veränderten Weine: es besteht aus kleinen geraden Fasern, von einer Länge, die dem Durchmesser eines gewöhnlichen Hefekügelchens gleichkommt; ihr eigener Durchmesser ist nur $\frac{1}{10}$ hiervon. Wenn sie sich in grosser Menge in einer Flüssigkeit befinden und die Sonne darauf scheint, so kann man sie schon an ihrem perlmutterartigen Aussehen von der unter gleichen Umständen matten Hefe unterscheiden.

Um zu erkennen, ob dieses Ferment wirklich das gewöhnliche Milchsäureferment sei, habe ich mehrfache Untersuchungen angestellt.

Eine kleine Menge dieser Fasern, auf einem Filter gesammelt und mit Hefewasser, Zucker und Kreide hingestellt, gab nach zwei Tagen alle Anzeichen der Milchsäuregährung, die übrigens bald in Buttersäuregährung überging. Bei einem ähnlichen Versuch, jedoch ohne Hefewasser, blieb die Gährung im Milchsäurestadium stehen, und es konnte die Milchsäure ohne Mühe nachgewiesen werden.

Die Umstände erlaubten mir, folgenden Vergleich zwischen dem frischen und dem verdorbenen Wein anzustellen. Eine Bütte Wein war theils in Fässer von 350 Liter, theils in ein Fass von 15000 Liter-Inhalt gefüllt worden. Ersterer Wein hatte sich ohne Veränderung erhalten, während der letztere vollständig umgeschlagen war. Man kann dieses Verhalten offenbar der Wärme zuschreiben, die sich in der grösseren Quantität Flüssigkeit längere Zeit erhalten hatte, während in den kleinen Fässern alsbald eine Abkühlung eingetreten war. Durch Vergleichen dieser beiden Produkte konnte also eine Aufklärung über die abnorme Gährung gehofft werden. Die chemische Analyse constatirte nun folgende Unterschiede: Während der nicht verdorbene Wein keine Essigsäure enthielt, fand sich in dem Wein des grossen Fasses davon 1,5 Grm. per Liter, obwohl die Entwicklung von Kohlensäure bewies, dass die gewöhnliche Essigbildung noch nicht eingetreten sein konnte. In beiden Weinen fand sich Traubenzucker, und zwar bestimmte ich denselben mittelst der Kupferlösung zu 5,8 Grm. per Liter im gesunden, und zu 3,3 Grm. per Liter im kranken Weine.

Beide Weine zeigten nahezu denselben Weingeistgehalt

Milchsäure — charakterisirt durch die Krystallform ihres Zinksalzes — fand sich in beiden Weinen. Eine genaue Bestimmung der respectiven Mengen bleibt noch zu machen; indessen fand ich auch in anderen, stets gesund gebliebenen Weinen verschiedener Herkunft Milchsäure. Ueber dieses Vorkommen beabsichtige ich später noch specielle Untersuchungen anzustellen.

Bekanntlich erzeugt sich in späteren Stadien der Milchsäuregährung auch Wasserstoff. Ich habe indessen in dem entwickelten Gase nur Kohlensäure gefunden, und muss daher diese Gährung nur als eine alkoholische Nachgährung betrachten. Auch enthält die durch Destillation des verdorbenen Weines gewonnene Essigsäure keine Buttersäure.

Die hier in Rede stehende Krankheit des Weines ist nicht neu; ihr hat man vielleicht die Säuerung zuzuschreiben, die sich während des Sommers bei manchen Wei-

nen zeigt, ohne dass man sie dem Zutritt der Luft zuschreiben könnte.

Es bleibt nun noch übrig die Lebensbedingungen jener mikroskopischen Wesen zu studiren, wornach man vielleicht ihrer Entwicklung entgegenwirken kann. Ich werde diese Untersuchung vornehmen, sobald das Abstechen der Weine mir eine genügende Menge davon verschafft. Es ist in dieser Beziehung noch Alles zu thun übrig, doch wollte ich hiemit wenigstens jetzt schon die Aufmerksamkeit auf diesen interessanten Punkt hinlenken.

Es gibt viele Weine, die eine Nachgährung erleiden und dabei trübe erscheinen; indessen verbessern sie sich eher hiedurch. Von 12 Proben Wein aus dem Herault-Departement, welche ich in diesem Stadium untersuchte, fand ich eine, welche trübe und scheinbar verändert, dennoch kein besonderes Ferment enthielt, während 10 andere das oben beschriebene Ferment reichlich enthielten und demnach dafür sprachen, dass die Ursache der Krankheit eine ziemlich allgemeine ist.

Es ist sehr wichtig, die Wahrheit in diesem Punkte zu erforschen. Wenn der Wein nur einer gewöhnlichen Nachgährung unterworfen ist, so braucht man diese bloss abzuwarten. Wenn er aber die angeedeutete abnorme Gährung erleidet, so wird er sich wahrscheinlich mehr und mehr verschlechtern, wenn diese Gährung intensiv genug ist, und man nicht durch wiederholtes Schönen und Abziehen dahin gelangt, die mikroskopischen Wesen zu besetigen, welche vermuthlich die Anregung zu dieser Krankheit geben. Man müsste in diesem Falle alle Gefässe mit derselben Sorgfalt reinigen, wie dies bei dem Desinfectiren der Locale geschieht, worin die Seidenraupenkrankheit vorgekommen. Eine einfache mikroskopische Beobachtung lässt aber in jedem Falle die Existenz des eigenthümlichen Ferments leicht erkennen.

(Durch Dingl. Journal.)

Metallurgisches.

Verbleien von Kupfer oder Messing. — Bringt man Kupfer- oder Messingblech mit ganz reiner metallischer Oberfläche in eine heisse Lösung von Bleioxyd in alkalischer Lauge und berührt das Blech mit einem Stück Zinn, so überzieht es sich sogleich mit einer Bleischicht, während das Zinn sich löst und zinnsaures Alkali bildet. Das Verfahren von Häffely zur Darstellung von zinnsauren Alkalien besteht bekanntlich darin, fein zertheiltes Zinn mit einer Lösung von Bleiglätte in Alkali zu kochen. Aendert man dieses Verfahren in der angegebenen Weise ab, so wird das Blei der Lösung nicht, wie bei Häffely's Verfahren, schwammförmig, sondern auf der ganzen Oberfläche des Blechs im cohärenten Zustande abgeschieden. Bringt man Blech, das theilweise verzinkt ist, in die heisse alkalische Bleilösung, so ist eine Berührung mit Zinn natürlich unnöthig und das Blech überzieht sich sogleich auf der ganzen Oberfläche mit einer Bleischicht, jedoch von ungleichförmiger Dicke, an den vorher verzinkt gewesenen Stellen nämlich wesentlich stärker, als an den anderen. Es scheint hiedurch die Möglichkeit gegeben, eine Blei-

Polyt. Zeitschr. Bd. VII.

schicht von hinreichender Dicke zu erhalten, um eine technische Anwendung (Herstellung von kupfernen verbleiten Gefässen zur Weinsäurefabrikation u. s. w.) zu gestatten.

(Wieck's illustr. Gewerbeztg., 1861 Nr. 10.)

Thiraut's Verfahren, um der Zerstörung des Eisens durch den Rost zu begegnen; von Dr. Schwarz. — Wie bekannt, war man bisher allgemein der Meinung, dass das Eisen nur durch Anstriche oder durch die Verkupferung, Verzinnung oder Verzinkung vor dem Roste, d. i. den verderblichen Einwirkungen des Sauerstoffes der Luft und des Wassers geschützt werden könne. Die stetig fortschreitende, immer neues Licht verbreitende Wissenschaft weist nun nach, dass der Rost unter gewissen Bedingungen das einfachste, billigste und daher beste Schutzmittel gegen die Zerstörung des Eisens durch die Oxydation werden könne.

Der Fabrikant chemischer Produkte in Lille, Herr Kuhlmann, hat nämlich in seiner der Pariser Akademie der Wissenschaften kürzlich gemachten Mittheilung dargethan, dass ein Rostfleck, welcher sich auf dem Eisen bildet, stets in das Innere des Metalls frisst, dass die Ausbreitung des Fleckens ferner nicht das Resultat direkter Kombinationen neuer Stellen des Metalls mit dem Oxygen der Luft oder des zersetzten Wassers, sondern das Produkt einer viel komplizirteren Wirkung sei, bei welcher das Oxyd der ersten Formation das hauptsächlichste Agens bilde. Die mit dem Eisenperoxyd in Kontakt kommenden Parteen des Metalles entnehmen demselben den dritten Theil seines Sauerstoffes und bilden auf seine Kosten Eisenoxydul, welches seinerseits wieder durch die darauf folgende Absorption des Sauerstoffes der Luft in Eisenperoxyd sich umwandelt.

Es ergibt sich aus der Betrachtung dieses Kreislaufes, dass das Eisenperoxyd in einem stetigen Uebergangsstadium sich befindet, indem es abwechselnd theilweise reduziert und dann wieder nach und nach reoxydirt wird. Damit aber diese Reihenfolge von Reduktion und Oxydation sich erzeugen könne, ist es nothwendig, dass das Oxyd ein Peroxyd sei, denn wenn es im Zustande des magnetischen Oxydes wäre, so würde die Oxydation sich nicht auf neue Parteen des Metalles ausdehnen. Eine Lage magnetischen Oxydes würde anstatt eine Ursache der Zerstörung im Gegentheile vielmehr eines der wirksamsten Präservativmittel gegen die Oxydation sein.

Diese Ansicht wurde ganz kürzlich erst von Herrn Thiraut in Saint-Etienne aufgestellt und derselbe war auch der erste, welcher die eben geschilderte Eigenschaft im Grossen nutzbar gemacht hat. Sein Verfahren besteht darin, die Oberfläche des Eisens künstlich zu rosten und das gebildete Eisenperoxyd in Magneteisen, welches wahrscheinlich wasserfrei ist, zu verwandeln, indem man die oxydirten Stücke in Wasser von 80 oder 100 Graden C. taucht. Unter diesen Umständen tritt nach Thiraut eine neue Erscheinung zu Tage; es bildet sich kein Peroxyd mehr; selbst dasjenige, welches bestand,

wird modifizirt und es entsteht Magnetoxyd $\text{Fe}^3 \text{O}_4$. Da dieses letztere wenig veränderlich ist und mit dem Eisen nicht mehr ein elektrisches Element bildet, so findet sich das mit demselben bedeckte Metall vollkommen vor weiterer Oxydation geschützt. Die praktische Anwendung dieses einfachen Verfahrens im Grossen wurde in Saint-Etienne bereits mit Erfolg erprobt, und es wäre zu wünschen, dass es auch anderwärts baldigst ausgedehnter Verwendung zugeführt werden möchte. Vielleicht findet sich ein spekulativer Kopf veranlasst, eine »Eisenrostanstalt« zu errichten, in welcher, so paradox es auch klingen mag, man das Eisen rostig werden lassen wird, damit es nicht roste!

Kuhlmann hat die Ansicht Thiraut's durch weitere Versuche bestätigt und nachgewiesen, dass das Magneteisenoxyd von allen Eisenoxyden das unveränderlichste ist und am meisten der desoxydierenden Einwirkung gewisser Körper und der oxydierenden anderer in Gegenwart von Wasser widersteht.

(Oesterr. Gewerbeblatt.)

Chemische Produkte.

Darstellung von Jodlithium, Jodcalcium, Jodkalium und Jodnatrium, von J. Liebig. — In neuerer Zeit wird von den Photographen häufig Jodlithium verlangt, und es ist für Manchen vielleicht die folgende einfache Methode zu dessen Darstellung willkommen.

Ein Theil fein zerriebener rother oder sog. amorpher Phosphor wird in einer hinlänglich grossen Porcellanschale mit der 40fachen Menge warmen Wassers übergossen, und dazu nach und nach zwanzig Theile trockenes Jod gesetzt, welches durch Reiben mit dem Pistille mit dem Phosphor in innige Berührung gebracht wird. Die Flüssigkeit wird anfänglich tief dunkelbraun, welche Farbe bei längerer Berührung mit dem Phosphor, schneller beim Erwärmen im Wasserbade sich verliert; wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, so giesst man sie von dem kleinen Rückstande von Phosphor ab und sättigt sie vollständig mit Baryt, im Anfang mit kohlen-saurem Baryt, zuletzt mit Barytwasser, so dass sie eine schwach alkalische Reaction zeigt; zur Hälfte gesättigt fängt sie schon an dicklich zu werden vom gefällten phosphorsauren Baryt; ist sie vollkommen neutralisirt, so filtrirt man sie vom Niederschlag ab und wascht diesen vollständig aus. Das klare Filtrat enthält jetzt Jodbarium, welches beim Abdampfen durch Anziehung von Kohlensäure den kleinen Ueberschuss von Aetzbaryt, der beigemischt sein konnte, verliert.

Sättigt man die durch Einwirkung des Jods auf Phosphor erhaltene saure Flüssigkeit mit dünner Kalkmilch, so erhält man nach Absonderung des Niederschlags in dem Filtrate Jodcalcium; aus beiden Lösungen lässt sich jetzt leicht durch Fällung mit kohlen-saurem Lithion Jodlithium darstellen.

Was hier vorgeht bedarf kaum einer Erklärung: Jod und Phosphor in Wasser geben durch Zerlegung des Wassers Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure; sättigt man die Mischung beider Säuren mit Baryt oder Kalk, so ent-

steht phosphorsaurer Kalk oder Baryt, der sich bei der Neutralisation abscheidet, und es bleibt Jodbarium oder Jodcalcium in Lösung.

Anstatt des amorphen Phosphors kann man auch gewöhnlichen Phosphor nehmen, die Einwirkung ist dann rascher, aber auch heftiger; ein Theil des gewöhnlichen Phosphors geht hierbei in amorphen über. Durch einen kleinen Zusatz von Jod zu der klar abgegossenen Flüssigkeit (Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure), so dass sich diese eben nur gelblich färbt, vermeidet man die Bildung von phosphoriger Säure.

Auf sieben Unzen verbrauchtes Jod setzt man der Jodbaryum- oder Jodcalciumlösung zwei Unzen kohlen-saures Lithion mit Wasser fein abgerieben zu; diese Mischung muss 12 bis 24 Stunden stehen, ehe alles Lithion den Kalk oder Baryt gefällt hat und an deren Stelle getreten ist. Einen kleinen Rest von Kalk oder Baryt fällt man aus der Lösung mit einer kalten wässerigen Lösung von kohlen-saurem Lithion.

Man kann auch die Mischung von Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure, im Wasserbade erwärmt, geradezu mit kohlen-saurem Lithion sättigen, in welchem Falle man phosphorsaures Lithion, welches sich vollkommen abscheidet, und Jodlithium erhält; das phosphorsaure Lithion kann man durch Erwärmen mit Jodbarium leicht in Jodlithium überführen, wenn man der Mischung eine Spur Schwefelsäure zusetzt; das im Ueberschuss bleibende Jodbarium wird mittelst einer wässerigen Lösung von kohlen-saurem Lithion in Jodlithium übergeführt.

Es ist nicht nöthig, die Mischung von Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure ganz mit Baryt oder Kalk zu sättigen, sondern es genügt, das erhaltene Volum der sauren Flüssigkeit in zwei Theile zu theilen, dem einen Theil Kalk oder Baryt bis zur Neutralisation zuzufügen, dann die andere Hälfte der sauren Flüssigkeit damit zu mischen und mit kohlen-saurem Lithion ohne weiteres zu neutralisieren. Der in der Flüssigkeit vorhandene Kalk oder Baryt reicht mehr als hin, um die Phosphorsäure zu sättigen. Man hat nach diesem Verfahren anstatt zwei Niederschlägen nur einen auszuwaschen. Es liegt auf der Hand, dass man das Jodbaryum oder Jodcalcium durch Fällung mit kohlen-saurem Kali oder Natron in Jodkalium oder Jodcalcium verwandeln kann.

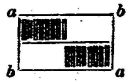
Wenn irgend eine Schwierigkeit in den sonst so bequemen Methoden mit Eisen besteht, so liegt diese für den Fabrikanten darin, dass er genöthigt ist, einen merklichen Ueberschuss von Kali zur Fällung zuzusetzen, und dass er kein reines Kali, wegen des hohen Preises desselben, dazu benutzen kann; die Folge der Anwendung von Kali, welches Chlorkalium und schwefelsaures Kali enthält, ist eine Verunreinigung des Jodkaliums mit diesen Salzen, oder er behält eine Menge Mutterlauge zurück, die er wieder auf Jod bearbeiten muss. Ich habe darum Herrn Michael Pettenkofer veranlasst, aus dem nach obigem Verfahren dargestellten Jodcalcium mittelst reinen schwefelsauren Kali's Jodkalium darzustellen. (D. Ann. d. Chemie).

Baumaterialien.

Ueber Prüfung der Thone auf ihre Feuerfestigkeit; von Dr. C. Otto. — Ich will im Folgenden die höchst einfache Art der Versuche mittheilen, welche ich als Chemiker der Fabrik feuerfester Produkte von H. J. Vygen und Comp. in Duisburg anzustellen pflege, um sowohl Thone, als feuerfeste Steine in Bezug auf ihre Feuerbeständigkeit zu vergleichen.

Das Verfahren wird, soviel mir bekannt, in ähnlicher Weise auch auf einigen Hüttenwerken Westphalens angewendet und besteht darin, dass aus Thonen, welche mit einander verglichen werden sollen, Probesteine gleicher Dimensionen angefertigt und in einem Sefström'schen Gebläseofen zusammen einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden, deren Einwirkung auf die Thone beobachtet wird.

Der zu den Versuchen dienende Sefström'sche Ofen hat im Lichten 12" Weite, 18" Höhe, ist mit acht schmiedeeisernen Düsen von je $\frac{3}{8}$ " Durchmesser versehen, welche sich in einer Höhe von $3\frac{1}{2}$ " Zoll über dem Boden befinden, und steht mit einem Gebläse in Verbindung, welches im Stande ist, dem Ofen Wind mit einer Pressung von $\frac{1}{2}$ " Quecksilbersäule zu liefern. Der Wind ist in den als Regulator dienenden Mantel des Ofens so eingeleitet, dass die Pressung in allen Düsen eine gleiche ist. Die Probesteine sind aus gleichen Theilen gebrannten und ungebrannten Thones angefertigt, und werden vor dem Versuch gebrannt. Der Grösse des Ofens entsprechen am besten die Dimensionen 4", $2\frac{1}{4}$ ", $1\frac{1}{2}$ ", weil man dann je zwei Steine von je zwei einander zu vergleichenden Thonen auf eine Unterlage von etwa $2\frac{1}{4}$ " Höhe aus sehr gutem feuerfestem Material stellen kann, ohne dass der Raum zwischen Düsen und Probesteinen für das Verbrennen der Kohks zu sehr beengt würde.



Vor dem Beginn des Versuchs stellt man die vier Probesteine der beiden zu vergleichenden Thone in der Weise, wie nebenstehende Figur andeutet, einander kreuzweise gegenüber.

Das Anheizen des Ofens geschieht mit Holzkohlen; später feuert man mit Kohks von etwa Wallnussgrösse. Jede Probe wird natürlich so lange fortgesetzt, bis einer der Thone stark abgeschmolzen ist. Die beiden Steine jedoch, welche aus demselben Thon gefertigt sind, müssen vollständig gleich von der Hitze angegriffen sein; sobald einer mehr gelitten als der andere aus demselben Material, so haben sich während des Blasens Düsen verstopft, die Temperatur war nicht gleichmässig und der Versuch ist zu verwerfen. Auf diese Art enthält jeder Versuch die Controle seiner Richtigkeit.

Giebt man während der ganzen Dauer der Probe eine Windpressung von $\frac{1}{4}$ " Quecksilbersäule, so schmelzen solche Thone, deren Feuerfestigkeit für Kesselfeuerungen genügt, etwa 2 Stunden nachdem die Kohks im Sefström'schen Ofen bis oben hin rothglühend gewesen, die feuerfesteren Thone halten 3— $3\frac{1}{2}$ Stunden. Bei einer Windpressung von $\frac{1}{2}$ " Quecksilbersäule dagegen schmelzen auch die besten Thone schon nach 1 Stunde.

Da es nun einerseits vortheilhaft ist, langsam anzuhetzen, damit die Steine sich nicht krumm ziehen, andererseits bei $\frac{1}{2}$ " Quecksilberpressung die Kohkschlacke so leichtflüssig ist, dass kein Zusetzen einer Düse eintritt, der Versuch also stets geräth, so gibt man am besten zuerst bloss $\frac{1}{4}$ " Quecksilberpressung, bis die Kohks bis oben im Ofen rothglühend sind, und erhöht dann die Pressung auf $\frac{1}{2}$ " Quecksilbersäule. Die Methode ist in diesem Falle sehr sicher und macht sehr kleine Unterschiede in der Feuerfestigkeit bemerkbar.

Die Schnelligkeit der Untersuchung eines Thones nach diesem Verfahren lässt nichts zu wünschen übrig, denn wenn man das Brennen des Thones und der Probesteine im Ofen selbst vornimmt, kann eine Untersuchung in höchstens zwei Tagen ausgeführt werden.

Bei der Vergleichung feuerfester Steine hat man nur je zwei Steinchen obiger Dimensionen hauen zu lassen und diese im Ofen nach obigem Verfahren zu behandeln. — Eine Pressung von $\frac{1}{2}$ " Quecksilbersäule ist natürlich bloss bei gutem Gebläse anwendbar, für die Pressung von $\frac{1}{4}$ " Quecksilbersäule genügt aber schon ein kräftiger Schmiedebalg, so dass die Anwendung der Methode mit wenig Umständen zu bewerkstelligen ist. Ganz besonders empfehlen sich diese Versuche den Hauptkonsumenten der feuerfesten Fabrikate, den Hüttenwerken, für welche es von der grössten Wichtigkeit ist, auf diese leicht und rasch ausführbare Weise einen sicheren Aufschluss über die Güte eines feuerfesten Materials vor dem Gebrauch im Grossen zu erlangen.

(Durch Dingl. polyt. Journal.)

Wie ist die Beobachtung zu erklären, dass mit Kupfervitriol imprägnirtes Holz der Fäulniss länger widersteht als nicht imprägnirtes? Von C. Weltz in Norwegen. — Unter den bekannten Holzconservationsmitteln ist wahrscheinlich der Kupfervitriol dasjenige, wodurch bis jetzt die besten Resultate erlangt sind. Ueber die Erklärung dieser Erscheinung ist dem Verf. indess bis jetzt nichts weiter zu Gesicht gekommen, als die Abhandlung von Dr. Chr. R. König, welche wir im Jarg. 1861 S. 130 mitgetheilt haben. In dieser Abhandlung ist die hier als Ueberschrift benutzte Frage folgendermassen beantwortet:

»Wir haben gesehen, dass die stickstoffhaltigen Bestandtheile vorzugsweise als Fäulnissreger wirken; entfernen wir diese, wie es durch Behandlung des Holzes mit Kupfervitriol geschieht, so ist dem Holze der Bestandtheil genommen, welcher als sein gefährlichster Feind beim Lagern in der Luft und Feuchtigkeit auftritt.«

Diese Beantwortung scheint dem Verf. etwas unvollkommen und erschöpft die gestellte Frage keineswegs, weshalb er eine Ergänzung derselben mittheilt.

Um nicht missverstanden zu werden, schickt der Verf. die Erklärung voraus, dass es keineswegs seine Absicht ist, weder die Fäulniss erregende Eigenschaft der stickstoffhaltigen Körper zu läugnen, noch die Wirkung des Kupfervitriols auf das Holz, dieselben daraus abscheiden zu können, bezweifelt. Er erinnert aber daran, dass die stickstofffreien organischen Körper bei, wenn auch erst

längerer Einwirkung von Luft und Wasser und Gegenwart von Wärme ebenso wenig der Fäulniss vollkommen zu widerstehen vermögen, als die stickstoffhaltigen organischen Stoffe weniger oder mehr vor Fäulniss bewahrt werden können, sobald die eben bezeichnete Einwirkung, je nach den Umständen, entweder erschwert oder vielleicht ganz ausgeschlossen wird.

Dr. König ist bei seinen Versuchen über das Verhalten des Kupfervitriols zu dem Holz bei dem ersten Stadium der Einwirkung stehen geblieben, und es scheint ihm zu genügen, nachweisen zu können, dass die albuminartigen, also vorzugsweise Fäulniss erregenden Körper durch Behandlung mit Kupfervitriol aus dem Holze entfernt werden können. Allerdings wird nun der Zeitpunkt für den Eintritt der Fäulniss hierdurch weiter hinaus gerückt werden müssen, aber die Dauer des Zeitraums, in welchem das Holz hierdurch vor Fäulniss gesichert erscheint, wird wieder abhängig sein von den Einflüssen, welche von aussen auf das Holz einwirken und wodurch nachgerade selbst in dem stickstofffreien Holze Fäulniss erregt werden muss. Da nun aber, wie wir weiter unten sehen werden, das mit Kupfervitriol behandelte Holz der Fäulniss, so zu sagen vollkommen, widersteht, so fragt es sich, auf welche Weise der Kupfervitriol das Holz auch vor den Einflüssen der Luft, des Wassers und der Wärme zu bewahren vermag.

Dr. König erwähnt in seiner Abhandlung und in dieser Beziehung, wenn auch etwas zweifelnd, doch Folgendes:

„Es mag aber die Conservation durch Kupfervitriol auch noch dadurch bedingt werden, dass die entstehende Kupferharzverbindung die Poren des Holzes mehr oder weniger erfüllt, die Holzfaser umkleidet und so den Zutritt des Sauerstoffs abhält, sowie ferner das Holz weniger zugänglich für die Insecten macht.“

Hiernach sollte man glauben, dass, nachdem der Kupfervitriol die Ausscheidung der stickstoffhaltigen Materien aus dem Holze bewirkt und die entstandene Kupferharzverbindung die Poren des Holzes erfüllt hat, auch die chemische Reaction zwischen Holz und Kupfervitriol als abgeschlossen anzusehen sei. Dass dies indessen keineswegs der Fall ist, ergibt sich schon aus den häufigen Beobachtungen, wonach das Kupfer des Kupfervitriols bei längerer Berührung mit Holz regulinisch ausgeschieden wird und das Holz selbst mehr oder weniger geschwärzt erscheint. Diese Erscheinungen erklären sich auch vollkommen genügend einestheils aus der reducirenden Einwirkung der organischen Stoffe auf das Kupferoxyd und andererseits aus der grossen Verwandtschaft der Schwefelsäure zu Wasserstoff und Sauerstoff, um Wasser zu bilden, wodurch das Holz dann wieder in einen bis zu einem gewissen Grade verkohlten Zustand versetzt werden wird.

Die Wirkung dieser chemischen Reactionen auf die vollkommene Conservation des Holzes lässt sich übrigens sehr leicht wie folgt erklären. Indem die Fasern und vielleicht auch Poren des Holzes durch die Reduction des Kupferoxyds mit einer entsprechenden metallischen Kupferhaut umkleidet werden, wird auch dem Fäulniss erregenden Einfluss der Luft und des Wassers mehr oder weniger

Einhalt geschehen müssen. Insofern aber durch diesen Umstand allein das Holz vor diesen, von aussen kommenden Einwirkungen nicht vollkommen geschützt werden sollte, so wird doch die durch die Schwefelsäure bewirkte Art der Verkohlung der Holzfaser jedem Fäulniss erregenden Einfluss widerstehen können.

Dass ein solcher Erfolg wirklich eintritt, davon konnte der Verf. sich vor nicht langer Zeit durch eigene Anschauung hinlänglich überzeugen. Bei einem Besuche der schon von den alten Römern betriebenen Kupfergruben von Riotinto im südlichen Spanien hatte er nämlich Gelegenheit, daselbst der Eröffnung eines alten römischen Stollens beizuwohnen, der sich, ohne dass man auf Hindernisse stiess, sogleich befahren liess. Dieser Stollen, der ganz in Zimmerung stand, zeigte sich beinahe noch ganz in demselben Zustande, wie er sich wahrscheinlich schon vor ca. 1800 Jahren befand. Die Zimmerung war allerdings geschwärzt und theilweise mit den wunderlichsten Formen ausgeschiedenen regulinischen Kupfers nebst Kupfervitriolkrystallen geschmückt, aber übrigens merkwürdig gut erhalten. Ein schlagender Beweis also, dass der Kupfervitriol das Holz nicht sehr schnell verfaulen lässt. Was kann man ausserdem mehr verlangen, als das Holz vorläufig 1800 Jahre hindurch vor Fäulniss bewahren zu können! Dass dieser Zeitraum keineswegs zu gross angegeben ist, ergibt sich daraus, dass einige Jahre früher in der Nähe dieses Stollens, und zwar in einem maschenartig gearbeiteten Raum, eine Kupfertafel mit folgender Inschrift gefunden wurde:

IMP. NERVÆ*). CÆSARIAC.
PONTIFI. MAXIMO. TR.
POTEST. P. P. COS. III
AUG. IIII. PVDENS. AUG. LIB.
PROCVRATOR.
SVO. POSVIT.

Diesen Betrachtungen zufolge möchte nun die oben aufgestellte Frage etwa folgendermassen zu beantworten sein.

Durch die erste Einwirkung des Kupfervitriols werden dem Holze die stickstoffhaltigen Bestandtheile entzogen, welche sonst den Eintritt der Fäulniss beschleunigen würden. Damit zugleich werden die Poren des Holzes durch die entstehende Kupferharzverbindung erfüllt, die Holzfaser umkleidet, dadurch vorläufig der Zutritt des Sauerstoffs erschwert und schädliche Insecten abgehalten. Weiter wird bei längerer Berührung mit dem Holze das Kupferoxyd zu regulinischem Kupfer reducirt, welches die Holzfaser so zu sagen hermetisch abschliesst. Endlich aber macht die frei gewordene Schwefelsäure ihre Affinität zum Sauer- und Wasserstoff des Holzes geltend und versetzt dies dadurch in einen bis zu einem gewissen Grade verkohlten Zustand, wobei überhaupt von keiner Fäulniss mehr die Rede sein kann.

Aus allem Diesem möchte sich das Resultat ableiten lassen, dass der Kupfervitriol unter allen bis jetzt bekannten Conservationsmitteln für Holz wahrscheinlich das beste ist.

(Berg- und hüttenm. Zeitung, 1862 Nr. 5.)

*) Der römische Kaiser Nerva starb im Jahr 97 nach Christi Geburt.