

**Zeitschrift:** Schweizerische Polytechnische Zeitschrift  
**Band:** 11 (1866)  
**Heft:** 4

**Rubrik:** Chemisch-technische Mittheilungen

#### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 23.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

Anzahl mit dem Innern derselben communizirender feiner Löcher, durch welche das Oelgemisch bei der raschen Umdrehung der Scheibe (600—1000 Umgänge per Minute) in einem feinen Staubregen ausgeworfen wird. Die Haube *C* verhindert das Ausspritzen nach oben, während unter dem Vertheiler *B* eine entsprechende Oeffnung *t* gelassen ist, durch welche sich der Oelregen über die darunter ausgebreitete Wolle ergießen kann. Das durch diese Oeffnung nicht ausgeworfene Oel fliesst durch die Röhre *t'* aus dem Sammelgefäß *T* nach dem Oelbehälter *A* wieder zurück; die Röhre ist durch ein kleines Lederventil geschlossen, welches sich aber nach dem Behälter *A* öffnen kann. Es wird dadurch das Austreten des Oelgemisches

nach dem Sammelgefäß *T* bei den in Folge des Umröhrens entstehenden Wallungen der Flüssigkeit im Behälter *A* verhindert. Der letztere ist noch mit einem Deckel *N* versehen, durch welchen die Flüssigkeit eingebracht wird.

Um die gute Wirkung dieses Einölaparates zu sichern, ist es nöthig, dass entweder derselbe auf einem langsam und gleichmässig fortschreitenden Wagen über die ausgebreitete Wolle hingeführt werde, oder — was noch zweckmässiger erscheint — der Auflegetisch des Wolfes entsprechend verlängert und der Apparat über demselben angebracht werde, so dass beim Wolfen der Wolle diese gleichzeitig auf dem Anlegetisch eingeölt werde.

(Durch Dingler's Journal.)

## Chemisch-technische Mittheilungen.

### Aus dem technischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums.

#### 72. Zur Kenntniss der Krapp-Pigmente.

Im Jahre 1864 habe ich \*) Mittheilung einiger Versuche gemacht, deren Ziel die Feststellung des Aequivalentgewichtes des Purpurins und Alizarins war. Der hiezu eingeschlagene Weg war die Bestimmung der Oxalsäure- und Phtalsäuremengen, die sich bei Behandlung der beiden Pigmente mit Salpetersäure ergaben; das zu den Versuchen angewandte Material war nicht Krapp selbst, sondern die nach der Methode von E. Kopp dargestellten Präparate Purpurin und grünes Alizarin, welche die grosse Mühe der unmittelbaren Extraction ersparen. Ich erinnere, dass ich in der besagten Mittheilung zu zeigen bemüht war, dass die Zahl der Kohlenstoffatome in Purpurin und Alizarin, die bisher nach dem Vorschlag von Strecker zu 18 und zu 20 angenommen waren, als gleich gross anzunehmen sei, weil die Mengen der durch Oxydation erhaltenen Oxalsäure gleich gross ausfallen. Dieselbe Ansicht sprach Schützenberger \*\*), wiewohl von verschiedenen Betrachtungen geleitet aus. Wenn Schützenberger in der sehr viel Neues und die Frage Förderndes enthaltenden Arbeit im Uebrigen abweichende Ansichten über die Zusammensetzung des Purpurin und Alizarin kundgibt, so wird nachfolgend Gelegenheit gegeben sein, diese Divergenzen zu besprechen. Ich halte es aber für ein wichtiges Resultat, dass die beiden Pigmente auf gleiche Kohlenstoffatomzahl gebracht sind (ob diese 40 oder 20 sei, ist vorläufig gleichgültig), denn die unzweifelhaften Verwandt-

schaftsbeziehungen, in welchen sie zu einander stehen, gewinnen durch diese Annahme festern Halt. Herr Schützenberger hatte die Freundlichkeit, mir eine Reihe der von ihm dargestellten reinen Pigmente zuzuschicken, und verband den Wunsch damit, ich möge die Analysen derselben wiederholen, um mich zu überzeugen, dass in dem Purpurin des Handels nach E. Kopp'scher Methode aus Elsässer Krapp dargestellt verschiedene Körper enthalten seien, die sich daraus durch rectifizirtes Benzol bei einer Temperatur von 50—60° C., ferner durch Alkohol von 86% bei 50° C., und endlich durch kochendes Benzol ausziehen und durch kochenden Alkohol weiter trennen lassen. Herr Rosa aus Pesth unterzog sich eifrigst mit mir dieser Arbeit, die aber bald auf etwas erweiterte Gebiete führte.

Schützenberger und Schiffert unterschieden durch Anwendung der genannten Scheidungsmittel

1. Pürpurin (Oxylizarin)  $C_{40}H_{12}O_{14}$  [ $C_{20}H_{12}\Theta_7$ ]\*)
2. Pseudopurpurin  $C_{40}H_{12}O_{18}$  [ $C_{20}H_{12}\Theta_9$ ]
3. Orangegebler Farbstoff  $C_{40}H_{16}O_{18}$  [ $C_{20}H_{16}\Theta_9$ ]
4. Gelber Farbstoff  $C_{40}H_{12}O_{12}$  [ $C_{20}H_{12}\Theta_6$ ]

Die Formel für letzteren Körper hält Schützenberger für zweifelhaft, da nur zu einer einzigen Analyse Material zu Gebote stand.

In meiner früheren Arbeit habe ich zu den Oxydationsversuchen Purpurin genommen, das aus dem Kopp'schen Präparate durch Ausziehen mit heissem Weingeist und wiederholtes Umkristallisiren erhalten, und an welchem constatirt worden, dass es sich gegen Alaunlösung und Alkalien wie das von den verschiedenen Autoren beschriebene Purpurin verhalte. Wenn seither durch die Schützen-

\*) Siehe Schweiz. polytechn. Zeitschrift Band IX. Seite 18.

\*\*) Sur les matières colorantes contenues dans la garance d'Alsace, par P. Schützenberger et H. Schiffert. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse. Févr. 1864. p. 70. et Bulletin de la société chim. Jul. 1865. p. 12. Auszug. Journ. für pract. Chem. Bd. 46. p. 263.

\*) Ich stelle die von Schützenberger gebrauchten Formeln ( $C = 12$ ,  $\Theta = 16$ ) neben die ältern, von welchen ich aus Rücksicht auf die Mehrzahl der in der Praxis befindlichen Leser chemischer und technischer Schriften bisher nicht abgehen zu können glaubte.

berger'schen Versuche dargethan ist, dass man aus diesem käuflichen Körper Verschiedenartiges durch Anwendung von Benzol darstellen kann, so ist diese Wahrnehmung ohne wesentlichen Einfluss auf meine damaligen Resultate, weil erstens das eigentliche Purpurin die Hauptmasse des Kopp'schen Rohpurpurins ist und sich in kochendem Alkohol gut löst, und weil ferner die etwa in geringer Menge damit gemengt gewesenen Stoffe nach Schützenberger in ihrer Zusammensetzung nicht in so grossem Maasse von demselben abweichen, dass der von mir gezogene Schluss unsicher würde.

Ehe ich die vorgenommenen Untersuchungen beschreibe, habe ich die allgemeine Bemerkung zu machen, dass ich mir erlaubt habe, die Rohformeln, die sich aus den analytischen Resultaten ergaben, in einer Weise abzuleiten und neben die Prozentgehalte zu stellen, die von der gebräuchlichen Darstellung abweicht. Die Kohlenstoffatomzahl 20 oder 40 für das Alizarin ist eine nicht unwahrscheinliche, jedenfalls die bekannteste, wenn auch nach meiner Meinung nicht eine sicher begründete. Ich finde in fremden und eigenen Untersuchungen für jetzt keine Nöthigung, eine andere Anzahl von Kohlenstoffatomen anzunehmen, und habe schon oben angegeben, dass ich die gleiche Atomzahl mit Schützenberger für das Purpurin annehme. Der von Schützenberger vorgeschlagenen Verdoppelung  $C_{20}$  können wir uns vorderhand im Sinne einer Rohformulirung der Analysen fügen; sie gewährt die übersichtlichere Anschauung der Zusammensetzung einiger hierher gehörenden Verbindungen. Ich habe nun direct und ohne Abrundung die Atome des Wasserstoffs und Sauerstoffs auf 40 Kohlenstoffatome bezogen, aus den Analysen berechnet und glaube, es wird bei dem Vielerlei ähnlicher Substanzen für den Leser der Eindruck des Chaotischen durch diese Versinnlichungsweise gemindert.

Herr Rosa befolgte zur Darstellung der von Schützenberger hervorgehobenen Verbindungen wesentlich das Verfahren, das von diesem Chemiker angegeben war.

Unsere Untersuchungsergebnisse sind folgende:

### I. Purpurin.

Es ist analysirt worden: (1 und 2) Purpurin von Schützenberger, überschrieben »Purpurine crystallisée puis broyée«  $C_{40}H_{42}O_{14}$ .

Ferner (3) eine andere Probe von Schützenberger, bezeichnet »Autre échantillon de purpurine supposée pure mais non analysée«. Diese beiden waren nicht sublimirte Substanzen.

Endlich (4) Purpurin, das von Rosa dargestellt und von mir sublimirt worden war.

1, 2 und 3 war von meinem Assistenten Dr. Brigel, 4 von mir analysirt worden.

Es lieferte:

	I.	II.	III.	IV.
C =	62,47	61,89	60,76	61,62
H =	3,64	3,63	3,94	3,69
O =	33,89	34,48	35,30	34,69

Polyt. Zeitschrift. Bd. XI.

Schützenberger und Schiffert erhielten im Mittel von 5 Analysen C = 65,70  
H = 3,30  
O = 31,00.

Die Formel  $C_{40}H_{42}O_{14}$  bedarf C = 65,93  
H = 3,29  
O = 30,78.

Wird in obigen 4 Analysen die Anzahl der Kohlenstoffatome auf 40 angesetzt, so lassen sich dieselben in folgender Weise darstellen:

I. II. III. IV.

$C_{40}H_{10,12}O_{12}$ .  $C_{40}H_{10,29}O_{12,13}$ .  $C_{40}H_{15,57}O_{17,43}$ .  $C_{40}H_{11,54}O_{13,65}$ . und es geht unzweideutig aus sämmtlichen Analysen hervor, dass sich die analysirten Substanzen nur durch grösseren oder geringeren Wassergehalt unterscheiden, und dass man sie unter die allgemeine Formel  $C_{40}H_nO_{n+2}$  bringen kann. Es wäre

- α. Nr. 1. u. 2 =  $C_{40}H_{10}O_{12}$
- β. Schützenbergers
- Purpurin =  $C_{40}H_{12}O_{14}$
- γ. Nr. 4 =  $C_{40}H_{11,5}O_{13,5}$
- δ. Nr. 3 =  $C_{40}H_{15,5}O_{17,5}$ .

Die im hiesigen Laboratorium analysirten Substanzen hatten sämmtlich wenigstens 6 Stunden im Luftbade bei nahezu 100° C. zugebracht.

Schützenberger und Schiffert geben nicht an, bei welcher Temperatur ihr Purpurin getrocknet wurde. Ihre Formel  $C_{40}H_{42}O_{14}$  [ $C_{20}H_{21}O_7$ ] ist jedenfalls für die wasserfreie Substanz umzuändern in  $C_{40}H_{10}O_{12}$ .

Es ist die Wahrnehmung, dass krystallisierte Farbstoffe das Wasser sehr hartnäckig zurückhalten, durchaus nicht neu; Abweichungen wie die obigen haben sich z. B. beim Quercitrin stets ergeben.

Dass das gereinigte Purpurin mehr Sauerstoffatome enthalte, als zur Wasserbildung nöthig sind, kann ich nach diesen Resultaten nicht mehr für zweifelhaft halten, und die Abweichungen der Analysen von Debus\*), der im Mittel von Dreien C = 66,40

H = 3,82  
O = 29,68 erhielt und daraus die Formel  $C_{45}H_5O_5$  ableitete, die später von Streker in  $C_{45}H_6O_6$  umgewandelt wurde und meiner eignen früheren, welche die Formel  $C_{20}H_6O_6$  wahrscheinlich machen, lassen sich nur auf Beimengungen wasserstoffreicher Körper zurückführen. Debus bediente sich zur Trennung seines Purpurins (Oxylizarinsäure) von Alizarin (Lizarinsäure) der Alaunlösung gegen die sich nach unsern Beobachtungen andere dem im Kopp'schen käuflichen Purpurin vorkommende Substanzen, wie das reine Purpurin verhalten.

### II. Reduction des Purpurins.

Es waren die unten zu beschreibenden Versuche, das Purpurin sowohl als das Alizarin mit reducirenden Substanzen zu behandeln, schon eingeleitet als die zweite Abhandlung von Schützenberger in der Uebersetzung in

\*.) Annalen d. Ch. u. Pharm. Bd. 66. p. 351.

O. L. Erdmann und G. Werthers Journal für praktische Chemie (2. Decemberheft 1865) mir zu Gesicht kam.

Schützenberger erhielt durch Phosphorjodür sowohl mit Purpurin als Pseudopurpurin den orangegelben Farbstoff bei 180° C. in einer verschlossenen Röhre einwirkend oder durch eine alkalische Purpurinlösung mit Zinnchlorür und nachherigen Zusatz von Salzsäure ein Reductionsprodukt von gelber Farbe, das durch Krystallisation und Sublimation gereinigt, bei 120° C. getrocknet in 2 Analyseñ

1	2
ergab C = 69,00	69,74
H = 3,74	3,91.

Er leitet dafür die Formel  $C_{40}H_{12}O_{12}$  [ $C_{20}H_{12}O_6$ ] ab und hält es für eine Isomerie des Alizarin. Nach mehreren in ähnlicher Absicht angestellten Versuchen war Herr Rosa auf meinen Rath bei der Einwirkung von Aetzkalilauge, in welche Zink und Eisenspäne geworfen wurden, auf das Purpurin stehen geblieben. Schon nach mehrern Stunden geht die rothe Lösung in Orange über und wird nach 1—2 Tagen gelbbraun, ohne jede Spur von Roth. Die Einwirkung geschieht bei gewöhnlicher Temperatur in einem Glasballon, der mit durchbohrtem Kork versehen ist, durch welchen zwei rechtwinklig gebogene Röhren gesteckt sind. Die eine dient dazu, um Wasserstoffgas oder Kohlensäure in den Ballon zu leiten, sie mündet unmittelbar unter dem Kork, während die andere bis an den Boden des Ballons reicht und mit einem zweiten Ballon in Verbindung steht, worin sich Salzsäure befindet, und in welchem durch den Druck des Wasserstoff- oder kohlensauren Gases die alkalische Flüssigkeit gehoben wird. Sobald die Reduction für beendigt angesehen werden kann, wird die Flüssigkeit durch Gasentwicklung in einem angesfügten Kolben in die Säureflasche gedrängt, wodurch der Farbstoff gefällt wird. Man bringt die saure Flüssigkeit des zweiten Ballons, worin die braungelben Flocken sich befinden, sofort auf ein Filter, das unter einer mit Wasserstoffgas gefüllten Glocke steht, und wascht mit gekochtem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer abläuft, und trocknet den Niederschlag bei mässiger Temperatur. Er scheint, sobald er einmal zusammengeballt ist, nicht stark durch den Sauerstoff der Luft verändert zu werden, wenigstens bleibt die Farbe des trocknen Pulvers unverändert gelbbraun.

Die Analyse dieses Körpers ergab Resultate, die von denjenigen Schützenbergers abweichen.

1 und 2 sind mit dem nicht sublimirten Körper von Herrn Rosa, 3 mit dem sublimirten von mir erhalten.

I.           II.           III.

C = 70,58	70,91	71,01
H = 4,77	4,89	4,91
O = 24,65	24,20	24,08

Es erfordert die Formel  $C_{40}H_{16}O_{10}$  C = 71,30

H = 4,76
O = 23,8

Es ist möglich, dass die Reduction bei Schützenberger nicht vollkommen war, oder dass sein Product Sauerstoff aufnahm. Das reducire Purpurin ist ein viel mehr Wasserstoff enthaltender Körper, als das Alizarin.

Dasselbe ist sehr leicht in langen goldgelben glänzenden Nadeln sublimirbar; stellt man das Pulver mit Papier bedeckt nur bei 120° C. in den Trocknenkasten, so färbt sich die untere Seite des Papiers gelb und auf dem Pulver selbst sieht man einen Anflug kleiner Krystallchen. Das reducire Purpurin ist in Alkohol und Aether mit hellgelber Farbe leicht löslich, weniger leicht in Wasser, auch wenig in Benzol; die Lösungen halten sich an der Luft lange unverändert. In Alkalien löst es sich bei Luftabschluss gelb, es wird aber die Lösung durch Luftberührung roth. Es löst sich auch mit gelber Farbe in Alaunlösung.

### III. Pseudopurpurin.

Es war von Herrn Schützenberger mir etwas von dieser Substanz übergeben worden, das überschrieben war »a donné C 61,06 H 295». Diess Resultat ist unter den 4 Analysen, die er mittheilt, nicht angeführt, obschon es denselben sehr nahe kommt. Herr Dr. Brigel machte zwei übereinstimmende Analysen von der überschickten Substanz, sie lieferten

I.	II.
C = 63,01	C = 63,62
H = 3,69	H = 3,63
O = 33,30	O = 32,75

Dieselben entsprechen

I.	II.
$C_{40}H_{14,1}O_{15,6}$	$C_{40}H_{13,7}O_{15,4}$

Schützenberger leitet aus den 4 Analysen, die er mit Schiffert machte, die Formel  $C_{40}H_{12}O_{18}$  = [ $C_{20}H_{12}O_9$ ] ab und nennt den Körper Trioxylizarine.

Die hier erhaltenen ganz gut stimmenden Resultate lassen den Körper als von ähnlicher Zusammensetzung wie das Purpurin erscheinen: es würde ihnen die allgemeine Formel  $C_{40}H_{n}O_{n+2}$  zukommen, und es fielen beide zwischen  $\gamma$  und  $\delta$  der obigen Purpurine von ungleichem Wassergehalt mit den Formeln  $C_{40}H_{13}O_{15}$  und  $C_{40}H_{14}O_{16}$ .

Von Herrn Rosa wurde das Pseudopurpurin in einer zur Analyse nicht ausreichenden Menge erhalten. Wenn das Gläschen, worin Herr Schützenberger sein Präparat schickte, vielleicht aus Versehen eine unrichtige Ueberschrift bekam, so wäre der Widerspruch ziemlich gelöst.

### IV. Orangegegelber Farbstoff.

Eine Analyse, die mit einem Theile des mir von Herrn Schützenberger zugesandten Orangefarbstoffs vorgenommen wurde, ergab die Resultate I., eine andere, die Herr Rosa mit der von ihm dargestellten Substanz ausführte, die Resultate II.

I.	II.
C = 62,66	61,01
H = 4,41	4,57
O = 32,93	34,42

Dieser Prozentgehalt entspricht

I.	II.
$C_{40}H_{16,9}O_{15,7}$	$C_{40}H_{17,97}O_{16,91}$

Die Formeln ergeben einen Wasserstoffatom mehr als Sauerstoff ( $C_{40}H_{n+1}O_n$ ), während Schützenberger diesem Orange auf Grundlage von 5 Analysen die Formel  $C_{40}H_{16}O_{18} = [C_{40}H_{16}O_9] = [C_{20}H_{12}O_7 + H_4O_2]$  giebt, wonach es ein Hydrat des Purpurins wäre. Nach unsern Analysen stellt es sich eher als ein Alizarin mit 3 oder 4 Atomen Wasser dar,  $C_{40}H_{15}O_{12} + 3HO$  oder  $C_{40}H_{15}O_{12} + 4HO$ .

Das Orange löst sich in Kalilauge mit rother Farbe, die einen deutlichen Stich ins Violette hat, d. h. carmoisinartig ist, ähnlich einer Fuchsinlösung in dünner Schichte oder einer ammoniakalischen Carminlösung.

Der gelbe Farbstoff, den Schützenberger aus dem Kopp'schen Rohpurpurin ausschied, und der nach seinen Angaben auch von Herrn Ch. Lauth entdeckt wurde, war von Herrn Rosa nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge erhalten worden.

### V. Alizarin.

In dem deutschen Auszug aus Schützenbergers zweiter Abhandlung, der sich in Erdmann's Journal a. a. O. findet, heisst es: »Dem wichtigsten Farbstoff des Krapps, dem Alizarin, wird gewöhnlich die Formel  $C_{20}H_6O_6$  [ $C_{10}H_6O_3$ ] zugelegt, und da Bolley an der Richtigkeit dieser Angaben neuerdings gezweifelt hat, so habe ich mit völlig reinem, schön krystallisirtem Alizarin wiederholte Analysen angestellt, die die obige Formel nur bestätigen.« Ich habe in meiner früheren Abhandlung über die Zusammensetzung der Krapp-Pigmente allerdings mich dem Proteste angeschlossen, den Schunk gegen die Streker'sche Formel aussprach, meine Ansicht aber nicht auf eigene, sondern mehrere Analysen von Schunk und von Debus gestützt.

Schunk ertheilt dem krystallisirten und sublimirten Alizarin die Formel  $C_{14}H_5O_4 + 3HO$ , während Debus  $C_{30}H_{10}O_9$  aus seinen Analysen ableitet. Wolff und Strecker haben nur den Kohlenstoffgehalt des Alizarins bestimmt. Analysirt wurde der Körper ausser von Schunk und Debus noch von Robiquet, von Schiel, seither von Schützenberger, und in Folge der Widersprüche neuerlichst von Rosa und mir.

Stellen wir alle diese Analysen zusammen und berechnen aus jeder derselben die sich ergebenden Atome an Wasserstoff und Sauerstoff, wenn der Kohlenstoff zu 40 Atomen angenommen wird, so werden wir am deutlichsten erkennen, dass mit einer einzigen Ausnahme alle für einen Wasserstoffüberschuss sprechen, der in der Mehrzahl der Fälle so bedeutend ist, dass er nicht als Beobachtungsfehler angesehen werden kann. Wenn die ältern Analysen, da man noch gewohnt war, die organische Substanz im Mörser mit dem hyproscopischen pulvigen Kupferoxyd zu mengen, ein Hinzukommen von Wasser von Aussen befürchten lassen, so trifft dieser Zweifel nicht diejenigen von Schunk und Debus (1848), welche mit dem nicht hyproscopischen chromsauren Bleioxyd ausgeführt wurden. Die unsrigen wurden alle im Schiffchen mit vollkommen trocknem Luft- und Sauerstoffstrom vorgenommen.

Es erhielt Schunk\*)

a. mit lufttrocknem Alizarin:

I.**) C = 56,97	II.**) C = 56,94	III. C = 57,02
H = 4,19	5,13	5,87
O = 38,84	37,93	37,11, dies entspricht:

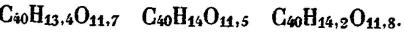
I. II. III.



b. mit, bei 100° getrocknetem Alizarin:

IV. C = 69,09	V. C = 69,15	VI. C = 69,14
H = 3,88	4,04	4,11
O = 27,03	26,81	26,75, dies entspricht:

IV. V. VI.



c. mit sublimirtem Alizarin:

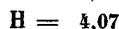
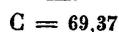
VII. C = 69,48	VIII. C = 69,73
H = 3,75	3,71
O = 26,77	26,56, welches entspricht:

VII. VIII.



d. später erhielt Schunk\*\*\*) (1852) mit Alizarin bei 100° getrocknet:

IX.



Debus†) erhielt:

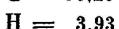
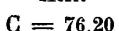
X. C = 68,95	XI. C = 68,98	XII. C = 68,98
H = 3,79	3,80	3,78
O = 27,26	27,22	27,22, dies entspricht:

X. XI. XII.



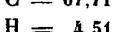
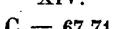
Schiel††) erhielt a. mit krystallisirtem Alizarin:

XIII.



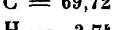
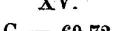
b. mit sublimirtem Alizarin:

XIV.



Robiquet†††) erhielt:

XV.



\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Band 66. S. 175.

\*\*) Schunk schreibt den zu geringen Wasserstoffgehalt einem Wasserverlust beim Reiben im heißen Mörser mit heißem chromsaurem Bleioxyd zu.

\*\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Band 81. S. 336.

†) Annal. d. Chem. u. Pharm. Band 66. S. 351.

††) Annal. d. Chem. u. Pharm.

†††) Annal de Chim. et Phys. [2] T. XXXIV, p. 225.

Schützenberger\*) erhielt:

XVI. XVII.

C = 68,70 69,06

H = 3,48 3,52

O = 27,82 27,42, welches entspricht:

XVI. XVII.

$C_{40}H_{12,1}O_{12,1}$   $C_{40}H_{12,2}O_{11,9}$ .

Rosa erhielt:

XVIII. XIX.

C = 69,52 69,57

H = 3,85 3,65

O = 26,63 26,78, entsprechend:

XVIII. XIX.

$C_{40}H_{13,1}O_{11,6}$   $C_{40}H_{13,1}O_{11,5}$ .

Ich selbst erhielt (von dieser Analyse wird unten nochmals die Rede sein):

XX.

C = 68,91

H = 3,92

O = 27,17, was entspricht:  $C_{40}H_{13,5}O_{11,8}$ .

Wird die Analyse I. bestätigt, was aus den von Schunk angegebenen Gründen geschehen muss, und weil sie nicht einmal zu einer Formel  $C_{40}H_{12}O_{12}$  verwendbar wäre, da sie zu wenig Wasserstoff angibt, so bleibt von sämmtlichen übrigen 19 Analysen nur Nr. XVI. von Schützenberger, welche direct zu einem sog. Kohlenhydrate führt, und XVII., die sich einem solchen nähert. In allen übrigen ist, bei der Annahme, das Alizarin enthalte 40 Atome Kohlenstoff, der Wasserstoffüberschuss über den Sauerstoff durch  $H_{12}+1O_{12}$  oder  $H_{12}+2O_{12}$ , ja bei einigen selbst durch  $H_{12}+5O_{12}$  und darüber ausdrückbar, in welch letztern Fällen (III. u. XIV.) ich geneigt bin, Wasserzutritt während der Analyse anzunehmen. Wie ich in meiner früheren Abhandlung bemerkte, schliesst sich die Formel  $C_{40}H_{13}O_{12}$  am genauesten an die grosse Mehrzahl der Analysen an, und diejenige  $C_{20}H_6O_6$  lässt sich aus mehreren Analysen, wie V., VI., IX., XX., ohne Zwang ableiten.

Ich habe übrigens in meiner früheren Abhandlung, zu einer Zeit, da ich eigene Analysen des Alizarins noch nicht gemacht hatte, auf die Änderung der geltenden Formel  $C_{20}H_6O_6$  nicht grosses Gewicht gelegt, und war nur durch den Umstand dazu aufgefordert worden, auf ihre Schwächen aufmerksam zu machen, weil ich an eine Isomerie von Alizarin und Purpurin nicht glauben konnte, für welch letzteres, aus den Analysen von Debus und denjenigen, die ich mit dem weingeistigen Extractrückstand des Kopp'schen Purpurins anstellte, auch die Formel  $C_{20}H_6O_6$  abgeleitet worden war. Da nun die neuere Untersuchung des von Schützenberger und Schiffert weiter gereinigten Purpurin zu einer von  $C_{20}H_6O_6$  verschiedenen Formel führte, fallen die genannten Bedenken weg. Aber auf dem Boden des Positiven stehend muss man an der Formel  $C_{20}H_6O_6$ , die Schützenberger in  $[C_{20}H_{12}O_6]$  umwandelt, Zweifel aufrecht erhalten. Um diese Zweifel vollkommen zu rechtfertigen, musste ich den langen Weg der

Zusammenstellung und Zergliederung aller bekannten Analysen einschlagen.\*)

#### VI. Reduction des Alizarins.

Wird Alizarin, so wie oben für das Purpurin angegeben wurde, mit Kalilauge, in der sich Zink und Eisenstücke befinden, zusammengebracht, so ändert sich die Farbe der Anfangs violetten Lösung in Braungelb. Die Umänderung geschieht aber etwas langsamer, als beim Purpurin, und hinzutretende Luft stellt leicht an der Oberfläche der Flüssigkeit das Blauroth her. Das angewandte Alizarin war aus dem E. Kopp'schen »Alizarine verte«, welches bekanntlich durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Krapp dargestellt wird, durch Alkohol ausgezogen und durch Krystallisation gewonnen worden. Weil die Möglichkeit vorlag, die schweflige Säure, eine selbst-reduzierende Substanz, könne an der Reducirbarkeit dieses Alizarins durch eine schon eingeleitete Veränderung Ursache sein, hat Herr Rosa auf meinen Wunsch Alizarin nach der Schunk'schen, von Wolff und Streker etwas modifizierten Methode dargestellt. Aber auch dieses verhielt sich in dem beschriebenen Reductionsverfahren ganz gleich. Es ist ganz und gar kein Zweifel, dass das Alizarin reducierbar ist. Die durch Säure gefällte Substanz ist braungelb, und bleibt es beim Trocknen, auf Papier gestrichen erscheint sie gelb. In Wasser ist es etwas schwerer löslich als in Aether und Alkohol, die Lösungen sind gelb. Mit einer alkalischen Lösung zusammengebracht, färbt es diese bald violett, wohl durch Wiederverwandlung in Alizarin.

Obschon die weingeistige ätherische und wässerige Lösung des reducirten Körpers so wie er selbst im trocknen Zustande gelb oder braungelb bleiben, kann diese Erscheinung doch nicht wie beim Purpurin als ein Beweis seiner Unveränderlichkeit durch Sauerstoffzutritt angesehen werden, denn wie bekannt, ist das Pulver gefällten Alizarins häufig braungelb, und dessen Lösungen auch nicht entschieden roth, sondern mehr gelb. Es ist im Gegenteil aus den Analysen des Körpers zu entnehmen, dass er nur schwer vor einer Rückbildung in Alizarin bewahrt werden kann.

Herr Rosa erhielt mit nicht sublimirter von ihm dargestellter Substanz:

I. II.

C = 62,31 C = 63,30

H = 4,44 H = 4,19

O = 33,25 O = 32,41, was entspricht:

I. II.

$C_{40}H_{17,1}O_{16,0}$   $C_{40}H_{15,9}O_{15,39}$ .

Der Wasserstoffüberschuss über den Sauerstoff ist, wie man sieht, jedenfalls nicht grösser als im Alizarin, es erscheint vielmehr der Körper als ein Alizarin mit 3 Atomen Wasser in II., mit 4 Atomen in I.

Dies Ergebniss veranlasste mich unter Anwendung möglichster Sorgfalt gegen Luftzutritt, Alizarin zu reduciren und aus der Lösung zu fällen. Die frisch gefällte Sub-

\*) Stimmt der in der Phthalreihe so lange gesuchte und nun von Gries und Martius gefundene Körper  $C_{20}H_6O_6$  vielleicht deshalb nicht mit Alizarin, weil dieses anders zusammengesetzt ist, und ist die Annahme einer Isomerie unnütz?

stanz wurde mit ausgekochtem Wasser rasch ausgewaschen und zwischen Papier ausgepresst, sodann schnell in frischem Papier getrocknet.

Die Analyse ergab C = 61,97

H = 4,89

O = 33,14

Dies entspricht C<sub>40</sub> H<sub>18,9</sub> O<sub>16,0</sub>

was einen entschieden grössern Wasserstoffüberschuss bekundet, als er im Alizarin vorkommt.

Wird das Alizarin als C<sub>40</sub> H<sub>13</sub> O<sub>12</sub> angesehen, so wäre dieser Körper C<sub>40</sub> H<sub>13</sub> O<sub>12</sub> + H + 4HO. Wenn man aber bei der Formel C<sub>20</sub> H<sub>6</sub> O<sub>6</sub> bleiben will, so wäre es O<sub>20</sub> H<sub>6</sub> O<sub>6</sub> + 1 H + 2 HO. Auf alle Fälle ein Hydrat des Alizarins, das sich unter gleichzeitiger Aufnahme von HO bildet.

Da wir beobachteten, dass die gelbe, durch das Reduktionsmittel entstandene Substanz in der Hitze zu langen gelbrothen Nadeln sublimirt, machte ich eine weitere Analyse mit dem zwischen 2 Uhrgläsern sublimirten Körper. Die Ergebnisse derselben sind aber von der Art, dass angenommen werden muss, es entstehe durch Sublimation Alizarin. Ein ziemlich voluminöser kohlinger Rückstand ist auch bei sorgfältigst geleiteter Erhitzung nicht zu vermeiden, wodurch dargethan ist, dass Zersetzung stattfindet. Ob vielleicht bei Erhitzung unter vollkommenem Sauerstoffabschluss, etwa in einer Wasserstoff- oder Kohlensäure-Athmosphäre, die Sublimirbarkeit der Substanz an sich ohne Zersetzung ausführbar wäre, konnte aus Mangel an Material nicht entschieden werden. Die Analyse des Sublates ist oben bei Alizarin sub. Nr. XX angeführt.

Es ergeben sich aus diesen vergleichenden Untersuchungen mehrerlei Unterschiede, deren Ursachen mir unklar sind. Einiges mag sich aus dem Umstände erklären lassen, dass alle die angewandten Scheidungsmittel nicht absolute Scheidungen geben und dass trotz der Unbestreitbarkeit der von Schützenberger beobachteten Thatsache, dass sich aus dem Kopp'schen Purpurin mehrerlei ausziehen lasse, dennoch von der einen Substanz etwas der andern beigemengt sein mag. Immer deutlicher tritt uns die Ueberzeugung entgegen, dass die Chemie der Krapp-Pigmente von einem Abschluss noch sehr weit entfernt ist. Als Hauptresultat geht aus den Untersuchungen Schützenbergers und dem obigen hervor, dass das Purpurin ein Oxyd des Alizarin ist, über den Wassergehalt desselben herrscht eine für diese Materien unwichtige Differenz. Die Anschauungen über die Zusammensetzung des Alizarin, ob es ein Kohlenhydrat sei oder ein Atom H im Ueberschuss habe, (wenn 40 Atome Kohlenstoff darin angenommen werden, was in diesem Falle geschehen muss) gründen sich auf laxere oder strengere Deutung der Analysen, für die eine spricht Einfachheit für die andere genauerer Anschluss an die Analysen. Ueber diese Abweichungen wird man erst hinwegkommen, sobald Untersuchungen auftreten, die über die Zusammensetzung des Pigmentes haltbare theoretische Aufschlüsse geben; Spaltungen z. B. Wie die Sache in diesem Augenblick steht ist die Wahl der Formel ohne grossen Einfluss auf andere Betrachtungen, wenn man nicht die Formeln der spaltbaren Ruberythrin-

säure Rochleder's (die aber auf die Purpurinbildung ohnehin nicht passt und darum als sehr zweifelhaft gelten muss) hierher zählen will. Die Zusammensetzung des sog. Pseudopurpurins und des Orangefarbstoffs erscheinen als noch vollkommen unaufgeklärt.

## VII. Ueber die Möglichkeit der Umwandlung des Purpurins in Alizarin.

Schiel\*) führt an: »Indem ich einen Platintiegel von 3 Centimeter Höhe zu 1/4 mit Krapp-Purpur füllte, auf den Tiegel einen mit etwas Papier zugestopften kleinen Trichter setzte, und im Sandbad auf der Lampe vorsichtig erhitzte, erhielt ich eine Menge der schönsten Krystalle von kirsrother Farbe bis zu einer Länge von 2 1/2 Centimeter. Diese Krystalle geben jedoch mit Kali nicht mehr eine rothe, sondern eine violette Lösung. Der in dem Tiegel zurückbleibende Theil giebt, wenn man nicht zu stark erhitzt hat, mit Kali dieselbe violette Farbe.«

Wolff und Strecker\*\*) sagen in einer Anmerkung zu ihrer Abhandlung über die rothen Farbstoffe des Krapps: »Die Angabe Schiels, dass der sublimirte Krapp-Purpur (Purpurin) sich mit blauer Farbe in Kalilauge löse, können wir nicht bestätigen; wiederholt sublimirtes Purpurin wurde von Kalilauge mit rein hochrother Farbe aufgenommen.« Ich habe früher schon angegeben, dass ich die der Schiel'schen widersprechende Erfahrung von Wolff und Strecker bestätigen müsse.

Auch jetzt noch steht fest, dass das sublimirte Purpurin die unveränderte Reaktion des unsublimirten hat. Herr Rosa hatte sich bei den vielfachen vorgenommenen Sublimationsversuchen mit den verschiedenen erhaltenen Produkten überzeugt, dass im kohligen Rückstand stets noch Farbstoff vorhanden sei und fand beim Uebergießen eines solchen Purpurinrückstandes mit Kalilauge, dass sich dieser blauviolett färbte. Das brachte die Notiz Schiels in Erinnerung und gab Anlass zu weiterer Verfolgung des Verhaltens. Man konnte aus den bisherigen Beobachtungen schliessen, dass zur Hervorbringung der dem Alizarin eigenen Reaktion eine Hitze erforderlich sei, welche etwas höher liegt, als die zur Sublimation nötige, weil das Sublimat nicht, wenigstens am häufigsten nicht, der in dem Kohlenrückstand aber eingeschlossene Theil des Purpurins, der höhere Hitze erfuhr, die Reaktion gab.

Es wurden mehrere Portionen Purpurin in zugeschmolzenen Röhren in ein Oelbad gebracht und auf 210—220° C. erhitzt und es zeigte sich, dass der sublimirte an dem oberen Röhrenende angesetzte Theil des Farbstoffs nach dem Herausnehmen und Uebergießen mit Kalilauge die blaue Reaktion sehr schön zeigte, ja die Lösung war viel tiefer blau als die des gewöhnlichen sublimirten Alizarins. Auch der kohlige Rückstand gab eine blaue, wenn auch trübe alkalische Lösung, die etwas verdünnt filtrirt und mit Salzsäure versetzt einen rothgelben Körper fallen liess, der sublimirbar und in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich war.

\*) A. a. O.

\*\*) Annalen der Chem. und Pharm. Band 75, S. 1.

Fünf Röhren wurden mit Purpurin versehen und zuschmolzen in einen Papinianischen Topf auf 150° C. erhitzt, bei dieser Temperatur eine herausgenommen und mit der Hitze allmälig gestiegen und eine Röhre um die andere weggenommen bis zuletzt auf 220° C., bei welcher Temperatur die letzte Röhre entfernt wurde. Es zeigte sich, dass die ersten Röhren nur schwach, die letzten aber stark die violette Färbung mit Aetzkali gaben.

Ein Versuch, Purpurin in überhitztem Wasserdampf, dessen Temperatur zuletzt auf 185° C. gestiegen war, zu sublimiren, ergab, dass die anfänglich übergegangenen Partien kaum verändert waren, während die letzten bei höherer Temperatur sublimirten den violetten Stich in alkalischer Lösung deutlich zeigten.

Da die blaurothe Färbung mit Alkalien die deutlichst charakterisirende Reaktion des Alizarin gegenüber dem Purpurin ist, mag es als zulässige Conjectur erscheinen, die beschriebenen sehr deutlichen Wahrnehmungen einer Umwandlung des Purpurins in Alizarin zuzuschreiben.

Diese Umwandelbarkeit im grösseren Massstabe und ohne zu starke Verluste, wäre ein für die gesammte Krapp-industrie unberechenbarer Gewinn. Anzudeuten ist noch, dass möglicherweise das Einschliessen der türkischroth-gefärbten Garne und Stoffe in Autoclaven, um sie einige Stunden lang einer höhern Temperatur, zum Behufe des »Schönens« oder »Avivirens« auszusetzen, eine Umwandlung des Purpurins in Alizarin, beziehungsweise des Purpurinlackes in Alizarinlack zum Erfolg hat. Freilich ist eine solche Annahme vor der Hand nur mit allem Vorbehalt zu machen.

### VIII. Färbeversuch.

Es wurden Zeugstücke, die für Roth, Violet, Braun (Puce) und Schwarz gebeitzt waren, mit destillirtem Wasser und gleichen Gewichtsmengen der folgenden Farbstoffe zusammengebracht und zusammen auf einem Dampfbade, in der für solche Versuche gebräuchlichen Weise, einer allmälig Zunahme der Hitze ausgesetzt. 1. Alizarin. 2. Reduzirtes Alizarin. 3. Purpurin. 4. Reduzirtes Purpurin. 5. Orangefarbstoff. 6. Pseudopurpurin. Nachdem die Färbung tief genug erschien, wurden die Zeugstückchen herausgenommen, in die Gläser auf 1 Centigramm Farbstoff 1 Centigramm Kreidepulver gegeben und mit neuen Stückchen Zeug gefärbt. Der ganze hiebei bemerkbare Unterschied war, dass 1, 2, 3 und 6 nach dem Kreidezusatz stärker in die ungebeitzten Stellen einschlügen als vorher.

Die erhaltenen Farben zeigten folgende Nuancen:

	Roth.	Violet.	Braun.	Schwarz.
1. Alizarin.	satt, gelblicher Ton.	etwas graulich.	weniger satt als Purpurin.	tief.
2. Reduzirtes Alizarin.	Durchweg dem Alizarin sehr ähnlich.			
3. Purpurin.	ziemlich feurig gelblich.	mehr röthlicher Stich.	sehr tief.	gut gesättigt.

	Roth.	Violet.	Braun.	Schwarz.
4. Reduzirtes Purpurin.	schmutzig gelb ohne allen rothen Ton.	matt gelblich.	fahles Rehbraun.	höchstens braun.
5. Orange.	Dem Alizarin ähnlich aber weniger intensiv.			
6. Pseudopurpurin.	Alle Töne etwas tiefer als mit Purpurin.			
Nach dem Kochen mit Seife.				
1. Alizarin.	feurig roth.	bläulicher Stich.	tiefes rothbraun.	sehr vollkommen.
2. Reduzirtes Alizarin.	Fast nicht verschieden von Alizarin.			
3. Purpurin	etwas mehr gelblich als von Alizarin.	rötheres Violet als Alizarin.	wie Alizarin.	wie Alizarin.
4. Reduzirtes Purpurin.	rosa.	matt.	lederfarben trüb.	nur braun.
5. Orange.	etwas gelblich.	gräulicher Stich.	weniger rothbraun als Alizarin.	nicht ganz tief.
6. Pseudopurpurin.	Nicht von Purpurin zu unterscheiden.			

Es geht mehrerlei Lehrreiches aus dieser Tabelle hervor.

- 1) Dass das reduzierte Alizarin sich beinahe ganz wie Alizarin verhält, wodurch die obige Beobachtung der leichten Zurückführbarkeit in Alizarin eine Bestätigung findet.
- 2) Dass dagegen das reduzierte Purpurin auffallend verschiedene Resultate vom Purpurin giebt, indem es wenig und in allen Beitzten mit trübgelblichem Stiche färbt.
- 3) Dass dieser Körper sich am energischsten durch Seife verändert, indem das schmutzige Gelb auf der Rothbeitze in schönes Rosa umgewandelt wird.
- 4) Dass das Pseudopurpurin sich ganz ähnlich wie Purpurin verhält, ja fast etwas besser als dieses; die Zusammensetzung beider liess erwarten, dass sie sich auch beim Färben gleich verhalten.

By.

73. Ueber die vergleichungswise Verseifbarkeit der starren und flüssigen Glyceride (des Palmitins, Stearins und Oleins) findet sich, gelegentlich der Besprechung des »Globbullarzustandes« der Fette beim Verseifungsprozess eine Notiz von Knapp in Dinglers polytechnischem Journal, Band 180, Seite 314, welche darum von besonderem Interesse ist, weil sie eine über diese Frage entstandene Controverse ihrer Lösung näher zu bringen scheint. Knapp beschreibt einen von ihm angestellten Versuch, der darin bestand, dass er Talg in Aether löste, diese Lösung auf eine Natronlauge von 20% Natrongehalt goss und das Ganze stehen liess, wodurch sich drei Schichten bildeten: »zu unterst die gelbe Lauge, darüber eine im Ansehen dem Opodeldoc ähnliche

warzige Zwischenlage, die dem Schütteln widerstand, ohne zu zerreissen; obenauf eine Schicht Aether, reichlich Talg enthaltend\*), der auch nach längerer Zeit nicht verschwand.« Zu dieser Beschreibung macht er die folgende Anmerkung:

Werden die festen Neutralsette (Palmitin etc.) schon früher verseift als die flüssigen (Olein)?

Diese Frage wird verneint von Maskelyne \*\*). Er sagt: Da bei der Verseifung des Pflanzentals zuerst vorzugsweise das Olein zerlegt wird, so lässt sich auch hierauf ein Verfahren zur Darstellung von reinem Palmitin gründen, indem man den Pflanzentalg mit nur wenig wässrigem Kali kocht und das unzerlegt gebliebene Palmitin öfters umschmilzt und mit heissem Wasser auszieht, und dann wiederholt umkristallisiert.

In Gmelins Handbuch, Band VII. S. 1509 und 1510 finden sich dicht nebeneinander zwei widersprechende Angaben. Die eine besagt: Das Oelfett (Triolein) wird durch Alkalien leichter verseift, als Talg und Trockenfett, während die andere heisst: wird Olivenöl 24 Stunden mit kalter Natronlauge hingestellt, so bleibt das Triolein allein unverseift übrig. (Kerwick.) Seite 1543, beim Stearin heisst es: Bei der schwieriger als bei dem Olein erfolgenden Verseifung des Stearins werden 95,5% Stearinäsure etc. erzeugt. (Heintz.)

Eingedenk dieser widersprechenden Angaben musste ich die Notiz Knapps für wichtig genug halten, um seine beiläufige Beobachtung genauer zu verfolgen.

Herr Jokisch aus Moskau wiederholte den Knapp'schen Versuch, ganz wie er von diesem Chemiker beschrieben wurde. Der Schmelzpunkt des Talges, der angewandt wurde, war 49° C. Die Natronlauge wurde gelblich, die Seifenschicht bildete sich ebenfalls. Die Flasche wurde so gut als möglich verschlossen gehalten und vor Verdunstung von Aether geschützt. Nach dem 1., dem 2., dem 3. Tage, nach einer Woche, nach 2 Wochen und nach 3 Wochen wurde etwas von der ätherischen Lösung abgehoben und nach dem Verdunsten des Aethers auf den Schmelzpunkt untersucht. Die Flasche aber wurde immer wieder wohlverschlossen zur Ruhe gestellt. Der Schmelzpunkt des unverseiften Fettes blieb stets unverändert: 49° C.

Weil es denkbar war, dass die Menge der gebildeten Seife im Vergleich zu dem Fette zu gering war, um durch Palmitin- und Stearinäureentzug den Schmelzpunkt wesentlich herabdrücken zu können, wurde die Seifenschicht herausgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen fetten Säuren wurden mit Aetzammoniak verseift, die Ammoniakseife mit Bleizucker zerlegt, die Bleiseife gut getrocknet und dann mit Aether behandelt, und zuletzt, sowohl der in Aether gelöste als

\*) Es ist bemerkenswerth, dass dieser unverseifte Rückstand nicht mehr den anfänglichen Schmelzpunkt des Talges, sondern einen Schmelzpunkt besitzt, der so tief unter dem des Talges liegt, dass der Rückstand kaum zum Gestein zu bringen ist. Anm. v. Knapp.

\*\*) Jahresbericht der Chemie, Jahrgang 1855, S. 520, auch pharmaz. Centralblatt, Jahrg. 1855, 417. Auszug aus Quarterly Journ. of the Chem. Society. Vol. VIII. p. 1-14.

der ungelöste Theil nochmals mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Quantitäten der so ausgeschiedenen flüssigen und festen fetten Säuren wurden, weil zu vieles verloren worden war, nicht bestimmt, allein die Menge der Oelsäure war jedenfalls nicht so unbeträchtlich, dass der Versuch Andeutung gäbe, es seien vorzugsweise die starren Säuren in die Verseifung eingegangen. Vielleicht lässt sich der Widerspruch dieser Versuche und des Knapp'schen dadurch, dass bei letzteren etwas Aether verdunsten und auf die Seifenschicht sich eine entsprechende Menge Stearin niederschlagen konnte?

Um von einer andern Seite das Anziehungsvermögen der Oelsäure und Stearinäsure gegen Alkali zu ermitteln, veranlasste ich Herrn Jokisch, reine Natronölseife darzustellen, diese in Alkohol zu lösen und die Lösung mit einer weingeistigen Lösung käuflicher Stearinäsure (Schmelzpunkt 57° C.) zu mischen. Nachdem einige Tage in ginder Wärme digerirt worden war, wurde der Weingeist abdestillirt, auf den Rückstand Wasser gegossen, damit erwärmt und die aufschwimmende Fettschicht abgehoben. Dieselbe wurde mehrere Male mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Erkalten ihr Schmelzpunkt bestimmt, er war unverändert 57° C. geblieben. Die Seifenlösung wurde mit Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedene fette Säure war bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz klare gelbliche Flüssigkeit. Die Stearinäsure hatte in diesem Versuche die Oelsäure nicht ausgetrieben. Aus beiden Versuchen geht ein stärkeres Anziehungsvermögen der Stearinäsure zu dem Alkali nicht hervor.

By.

74. Weinanalyse. Das bekannte Verfahren von Bertholet und Fleurier \*) zur Bestimmung des Weinsteins, der freien Weinsäure und der übrigen im Weine sich findenden Säuren ist als Methode so sinnreich und neu und brachte so überraschende Resultate zu Tage, dass sie die Aufmerksamkeit in hohem Grade verdient. Theils um die von den beiden Entdeckern desselben an französischen Weinen beobachtete Constitution auch an andern Weinen zu controliren, theils um einige unaufgeklärte Punkte der Methode etwas genauer zu untersuchen, hat Herr Jokisch auf meinen Wunsch die Analyse eines Markgräfler Weissweines vorgenommen.

Es ergab sich hiebei, dass auch dieser Wein sehr viele andere Säuren im Vergleich zur Weinsäure enthielt. Bertholet und Fleurier erhielten in einem Weine, den sie als Beispiel anführen:

t. Totalsäure aequivalent krystallisierte Weinsäure 0,74 %.

Der Markgräfler . . . . . 0,795%.

Davon fanden sie Weinsäure (frei und als

Weinstein) . . . . . 0,16 %.

Im Markgräfler wurde gefunden . 0,434% Weinstein, und freie Weinsäure . . . . . 0,068%.

Dies entspricht zusammen 0,241% Weinsäure, es bleibt daher für andere Säuren 0,795 - 0,241 = 0,554% anderer

\*) Vgl. Schweiz. polyt. Zeitschrift 1864. S. 75.

Säuren, während jener französische Wein 0,58 anderer Säuren enthielt.

Es stimmt also erstens, dass der von Herrn Jokisch untersuchte Wein ungefähr eine Weinsteinmenge enthält, die dem Sättigungsverhältniss des etwas weingeisthaltigen Wassers entspricht. Berthelot und Fleurier fanden, dass dieses Verhältniss sich äusserst selten überschritten finde. In einer Flüssigkeit, die aus 90 Wasser und 10 Alkohol bestand, blieb 0,3% Weinstein gelöst. Freie Säuren, wenn nicht in sehr grossem Ueberschuss vorhanden, ändern dies Verhältniss nicht wesentlich, wie die französischen Chemiker beobachteten.

Weil der in Aetheralkohol erfolgende Niederschlag als doppelt weinsaures Kali aus der durch Titrirung gefundenen darin enthaltenen Weinsäure berechnet wird, wünschte ich zu erfahren, wie gross etwa der Fehler sei, da der Niederschlag ohne Zweifel auch andere weinsaure und vielleicht andere Salze enthielt. Herr Jokisch untersuchte den Niederschlag und fand darin 2,76% Kalk, was 16,59 saurem weinsaurem Kalk entspricht, welches wohl als das im Wein, der freie Säure enthält, vorkommende Kalksalz angesehen werden kann. Die 2,76% Kalk würden also ( $\text{CaO} = 28$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 47$ ) ungefähr 4,67 Kali entsprechen, der Unterschied also etwa 2% von Weinstein betragen, ein Fehler, der nicht grösser ist, als der durch unvollkommene Fällung des Weinsteins in Aetheralkohol entstehende. Immerhin kann er berücksichtigt werden.

Berthelot und Fleurier empfehlen endlich das Barytwasser als Normalflüssigkeit für die Säurebestimmungen. Da diese in den Laboratorien nicht gebräuchlich, auch schwerer haltbar ist als normale Aetznatronlauge, hat Herr Jokisch auf mein Ersuchen das Verhalten des Barytwassers mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatron verglichen. Die Erscheinungen hatten beim Baryt nichts, was diesem den Vorzug gäbe. Die Resultate fielen bei Natronlauge etwas höher aus.

Es wurde nämlich durch

Normalbaryt	$\frac{1}{10}$ Normalnatron erhalten
0,434% Weinstein	0,479% Weinstein
0,068% Weinsäure	0,071% Weinsäure.

Die Unterschiede sind also erst in den Hundertstelpcenten des Weinsteingehaltes bemerkbar. By.

75. Notiz über die Chlormagnesia (unterchlorigsaure Bittererde) als Bleichmittel. Man findet nicht selten für das Bleichen zarterer Stoffe die Lösung der Chlormagnesia an der Stelle des entsprechenden Natron-, Kali- oder Kalksalzes oder des Chlorwassers empfohlen, ohne dass angegeben wäre, worin wohl der Vortheil zu suchen sei. Als einfachstes Mittel der Darstellung wird die Fällung klarer Chlorkalklösung durch Bittersalzlösung vorgeschrieben. Durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Suspension gebrannter Magnesia kann das bleichende Magnesiasalz auch gewonnen werden; der erste Weg ist indess der einfachere und wohl auch der billigere. Um eine Chlormagnesialösung mit einer Chlorkalklösung von gleicher Stärke in ihrem Verhalten ver-

gleichen zu können, habe ich Herrn Jokisch aus Moskau bestimmt, die folgenden Versuche anzustellen.

Zuerst wurde eine klare Chlorkalklösung dargestellt. Ein gewisses Volum desselben wurde einerseits mit einem gleichen Volum Wasser, anderseits mit einem gleichen Volum Bittersalzlösung unter starkem Schütteln gemischt, so dass nach Absitzenlassen des Gypes gleiche Volumine der beiden Flüssigkeiten gleiche Mengen bleichenden Chlors, was chlorometrisch bestimmbar war, enthielten.

Es wurden nun

1. In gleiche Masse der stark verdünnten Flüssigkeiten indigblau-gefärbte Stücke von Wollenstoff gebracht und beobachtet, dass die Entfärbung in der Chlormagnesia rascher vor sich ging als im Chlorkalk.

2. Gleiche Volumine beider Bleichlösungen wurden in offenen Gläsern drei Tage lang neben einander stehen gelassen und dann chlorometrisch untersucht. Das wirksame Chlor der Chlormagnesia verhielt sich zu dem des Chlorkalkes wie 48:65. Die erstere Flüssigkeit war also, sich selbst überlassen, die leichter zersetzbare.

3. Da der Chlorkalk, als Nebenwirkung des Kalkes, beim Bleichen von Stroh eine vorgängige Bräunung hervorbringt, wurde auch Stroh in beiden Flüssigkeiten zu bleichen versucht. Bei Chlormagnesia trat die Bräunung nicht ein, das Stroh bleichte sich etwas schneller und schien auch etwas fester geblieben zu sein als das im Chlorkalk gebleichte.

Diese nach verschiedenen Richtungen bessern Resultate, scheinen zurückführbar zu sein, theils auf die leichtere Zersetzbartigkeit der unterchlorigsauren Magnesia als des Salzes mit schwächerer Basis, theils auf die Unlöslichkeit der Magnesia in Wasser und das Fehlen der Nebenwirkungen einer ätzenden alkalischen Erde.

Es wurde bei den Versuchen bemerkt, dass Bittersalz vorkommt, das ziemlich viel Mangansalze enthält. In diesem Falle tritt Röthung der Lösung unter Schwächung der Bleichkraft ein.

By.

76. Ueber die Sauerstoffaufnahme der Zinnbleigirungen ist meines Wissens nicht vieles bekannt, obschon die Frage, in welchem Verhältniss jedes der Metalle beim Erhitzen an der Luft Oxyd bilde, nicht ohne Interesse ist. Einmal lässt sich hiebei ein Schluss ziehen auf die vergleichsweise Oxydirbarkeit der beiden Metalle; es kann ferner beim häufigen Umschmelzen eine Veränderung in der Zusammensetzung des nicht oxydirten Theiles stattfinden, und kann beim Erzeugen des zu Email dienenden Oxydgemisches, falls nicht die ganze Legirung in Oxyd umgewandelt wurde, ein Gemenge entstehen, in welchem die beiden Bestandtheile anders verteilt sind, als in der Legirung. Herr Grinsoz stellte aus gegebenen Legirungen der beiden Metalle auf meine Veranlassung durch Erhitzen an der Luft und Umrühren das Oxydationsproduct dar und trennte dies durch Schlammen von dem nicht oxydirten Metall und analysirte.

Die Resultate waren:

Die Legirung bestand:	Das Oxydgemenge enthielt:
I. Sn = 86,90	Sn = 96,09
Pb = 13,10	Pb = 3,91
II. Sn = 61,24	Sn = 61,60
Pb = 38,76	Pb = 35,40
III. Sn = 41,41	Sn = 41,90
Pb = 58,59	Pb = 58,10
IV. Sn = 12,42	Sn = 27,73
Pb = 86,58	Pb = 72,27

Es zeigt sich also, dass stets das Zinn mehr der Oxydation unterliegt als das Blei. Die beiden Metalle verhielten sich unter diesen Umständen also ähnlich wie in Flüssigkeiten. Verdünnte Essigsäure soll ja aus solchen Legirungen, wenn sie nicht grossen Bleiüberschuss enthalten, nur Zinn lösen. In der electrischen Spannungsreihe verhält sich das Zinn auch als das positivere gegenüber dem Blei.

Wenn obige Zunahme des Zinns in den analysirten »Aschen« nicht in Beziehung stehen zum Zinngehalte der Legirungen, so kommt dies jedenfalls daher, dass ungleiche Quantitäten Asche in den einzelnen Versuchen erzeugt wurden. Je grösser die Menge des oxydirtten Theils im Vergleiche zum nichtoxydirtten ist, um so mehr muss begreiflicherweise dessen Zusammensetzung mit derjenigen des Metallischgebliebenen correspondiren, da zuletzt sowohl alles Zinn als alles Blei in die Asche eingeht. By.

Ein gelber krystallinischer Farbstoff, im Indigo vorkommend, wurde jüngst im technischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums beobachtet. Herr Crinsoz von Morges stellte, zum Behufe der Indigoprüfungsmethode von Ullgren, Indigblau durch Behandeln von Bengalindigo mit Weingeist und Kali und Sublimation dar. Es ergab sich zu Anfang der Erhitzung zwischen zwei Uhrgläsern ein goldgelber, in feinen Nadeln anschiesender Anflug, der aber, wie spätere Versuche erwiesen, sich auch aus dem rohen Bengalindigo, jedoch nicht so rein, sondern etwas vermengt mit einer mehr bräunlichen, ölartigen Flüssigkeit, erhalten lässt.

Die Temperatur der Verflüchtigung liegt bei ungefähr 130° C. Der Körper ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem etwas mehr löslich, ohne dass er dem Wasser saure oder alkalische Reaction ertheilte. Die Lösung in Weingeist enthält sehr wenig von dem Körper, ist grüngelb gefärbt und wird entfärbt durch Natronlauge, nicht durch Ammoniak. In wässriger Natronlauge und in concentrirter Schwefelsäure löst er sich, Wasser fällt nicht die schwefelsaure Lösung, doppelt chromsaures Kali und Schwefelsäure verändern diese nicht. In Salpetersäure löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe. Dieselbe enthält keinen Stickstoff, wenigstens konnte mit Natronkalk in einer freilich sehr kleinen Menge der gelben Nadeln kein solcher nachgewiesen werden. Zur Analyse wurde bis jetzt zu wenig davon erhalten. Dieser gelbe Körper ist nicht der

Polyt. Zeitschrift. Band XI.

gleiche, den Berzelius bei der Destillation von Indigroth erhielt. Jener löst sich auch in starker Aetzlauge nicht und wird durch Salpetersäure augenblicklich roth. By.

### Kitte und Firnisse.

Glycerinleim. — Der Chemiker C. Puscher in Nürnberg hat nach Mittheilungen im dortigen Gewerbeverein Glycerin als Zusatz zu Leim verwendet. Wird guter thierischer Leim mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Glycerin vermischt, so verliert er die bei den meisten seiner Anwendungen so unangenehme Sprödigkeit nach dem Trocknen, welche zum Springen und Reissen der damit überzogenen und verbundenen Gegenstände führt. Puscher hat diesen Leim als Unterlage für Leder, zur Darstellung einer künstlichen Knochenmasse, einer Masse für Globen, zum Geschmeidigmachen von Pergament- und Kreidepapier, in der Buchbinderei etc. angewendet; bei Polituren, bei denen der Glycerinleim mit Wachs versetzt und mit Zinkgelb als Untergrund zum Auflegen von Anilinroth angewendet war, übertraf die rothe Farbe alle bisher gebräuchlichen rothen Töne. Der Glycerinleim theilt auch verschiedene Eigenschaften mit dem Kautschuk, so die des Löschens von Bleistiftstrichen auf Papier. Ein aus Stärkekleister, Glycerin und Gyps hergestellter Kitt behält dauernd seine Plasticität und Klebrigkeit und empfiehlt sich daher besonders zum Lutiren chemischer Apparate und als Bindemittel bei Pflastern zu pharmaceutischen Zwecken.

(Deutsche Industrie-Zeitung.)

Darstellung von Leinöl-Firniss auf kaltem Wege; von Dr. Dullo. — Die absolut vollständige Abscheidung des Schleimes gelingt am besten auf folgende Weise: Man giesst in einen rein gescheuerten kupfernen Kessel 5 Centner Leinöl, schüttet dazu 15 Pfund Brauneistein und 15 Pfund starke Salzsäure und röhrt mit einem breiten Spatel, der mit Zinkblech beschlagen ist, um. Schon nach einer Viertelstunde ist das Oel vollständig gebleicht und man kann die Firnissbildung dann eigentlich als beendigt ansehen; es scheint aber vortheilhafter, die Einwirkung zwei Stunden dauern zu lassen, weil die Trockenfähigkeit des Firnißes dadurch etwas befördert, wenngleich die Farbe desselben wieder etwas dunkler wird. Das auftretende Chlor zerstört allen Schleim und allen Farbstoff, und erst nachdem dieses geschehen ist, nimmt es dem Oele etwas Wasserstoff, wodurch Abscheidung des Kohlenstoffes, also Bräunung des Oeles, eintritt. Diese Bräunung ist indessen keine beträchtliche, da die Färbung des Firnißes, der zwei Stunden hindurch der oben erwähnten Einwirkung ausgesetzt bleibt, gleich ist der von Madeira. Wenn man Schwefelsäure, die etwas verdünnt ist, statt Salzsäure anwendet, so wird die Färbung bedeutend dunkler, und der Firniss wird, selbst

abgesehen von der Farbe, schlechter. Von Chlorentwicklung riecht man während der ganzen Operation gar nichts. Die Anwendung des kupfernen Kessels und des Zinkspatels ist nicht durchaus nothwendig, aber sie ist vortheilhaft, weil der elektrische Strom die chemische Einwirkung kräftig unterstützt, und der Firniss dadurch wesentlich verbessert wird. Man erhält auch Firniss, wenn man die Operation in irgend einem beliebigen anderen Gefäß vornimmt, aber das Product ist sowohl in Rücksicht auf Farbe, wie auf Trockenfähigkeit nur ein mittelmässiges zu nennen. Das Zink wird bei der ganzen Operation nur sehr wenig angegriffen, ebenso das Kupfer; auffallend ist die Erscheinung, dass Mohnöl, in derselben Weise behandelt, das Kupfer sehr bedeutend angreift, d. h. löst; bei Leinöl ist dieses nicht der Fall. Das Zink wird nur in dem Falle angegriffen, wenn man einen starken Ueberschuss von Salzsäure anwendet, was, nebenbei bemerkt, überflüssig ist. — Wenn die Einwirkung im Kessel beendet ist, wird der Inhalt in ein grosses Fass gepumpt, um sich abzusetzen, was über Nacht vollkommen geschieht. Das Fass hat zwei Abzugshähne, den einen 2' über dem Boden, von wo der klare Firniss abgezapft wird, und den anderen unmittelbar über dem Boden, durch welchen der gut aufgerührte Bodensatz abgelassen wird. Eine Neutralisation des Säure-Ueberschusses ist nicht nothwendig, da alle Säure sich vollständig abscheidet. Der klare Firniss enthält etwas Manganchlorür gelöst, denn wenn man denselben mit etwas Sodalösung schüttelt, fällt das kohlensaure Manganoxydul heraus. Der klare, schon dünnflüssige Firniss ist unmittelbar zum Gebrauch fertig, während der Bodensatz zu Glaskitt verarbeitet werden kann. Noch ist hervorzuheben, dass deutsches Leinöl sich für diese Operation am besten eignet; sehr viel weniger das russische, am wenigsten das englische. Der Firniss aus deutschem Leinöl wird vorzüglich in allen Eigenschaften, so dass kein anderer Firniss ihm an die Seite gestellt werden kann.

(Aus der deutschen Gewerbezeitung 1866, Nr. 22.)

Anmerkung der Redaktion. Es scheint uns doch, dieser Vorschlag bedürfe der Prüfung durch Herstellung kleinerer Quantitäten des Firnisses. Erinnert man sich, wie schwer die letzten Säuretheile bei der Läuterung der Rüböl entfernbar sind, so ist es nicht so ohne weiteres hinzunehmen, dass unter allen Umständen der Firniss säurefrei sei. Ein ähnlicher vor etwa 20 Jahren gemachter Vorschlag von Jonas, das Leinöl durch Zusatz von Salpetersäure in tauglichen Firniss zu verwandeln, gab unter manchen Gesichtspunkten auch ein gutes Resultat, trotzdem drang er nicht durch, weil man doch öfter auf Wirkungen von Salpetersäure stiess.

Schnelle Bereitung einer Schellacklösung. — Die Auflösung von Schellack lässt sich nach der Pharm. Zeitung am schnellsten und am sichersten auf die Weise bewirken, dass man den Schellack auf einer grossen grobmahlenden Kaffeemühle, indem man ihn zwei bis drei Mal durchgehen lässt, zu einem gleichmässigen Pulver mahlt,

in das Auflösungsgefäß schüttet, nur so viel Spiritus darauf giesst, dass die umgeschüttelte Masse die Consistenz eines mässig dünnen Breies hat, das Gefäß auf ein zusammengelegtes Handtuch legt, dessen Enden doppelt liegen, damit die so gebildeten Wulste das Fortrollen desselben hindern, und die Flasche alle  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunden etwa um  $90^\circ$  dreht. Der Brei verdickt sich im Anfang, wird dann dünner flüssig und bildet nach circa 8 bis 10 Stunden eine syrupdicke, ganz gleichmässige, nicht mehr absetzende Flüssigkeit, der man dann den noch fehlenden Spiritus zusetzt.

(Polyt. Notizblatt, 1866, Nr. 6.)

Kitt zum Befestigen und luftdichten Verschliessen von Glas, Porzellan, Holz und Metall. Nach Dr. C. Scheibler stellt man einen solchen Kitt auf folgende Weise dar. Ueber freiem Feuer, in einem eisernen Gefäss, schmilzt man zuerst 1 Theil Wachs, gibt dann 2 Theile zerschnittene gereinigte Gutta-percha hinzu, bis unter beständigem Umrühren sich dieselbe mit dem Wachse zur homogenen Masse vereinigt, und fügt endlich noch 3 Theile Siegellack hinzu. Wenn Alles geschmolzen und gleichmässig verrührt ist, giesst man die Masse auf einen benetzten Stein aus und befördert die innige Vermischung ihrer Bestandtheile schliesslich noch durch Malaxiren der halb erkalteten Masse mit den befeuchteten Fingern. Der in Stangen ausgerollte Kitt wird natürlich heiss aufgetragen.

(Dr. Jacobsen's chemisch-technisches Repertorium.)

### Fabrikation chemischer Produkte.

Ueber die Bereitung von sogenanntem chromsauren Kupfer. Von Dr. Julius Stinde. — Die als chromsaures Kupfer im Handel vorkommende dunkelgrüne Flüssigkeit ist eine Auflösung des neutralen chromsauren Kupferoxyds in Ammoniak. Da jedoch diese Verbindung im technischen Gebrauche nur als chromsaures Kupfer bezeichnet wird, so finde ich es gewissermassen gerechtfertigt, diesen Namen beizubehalten.

Die Darstellung dieses in der Färberei häufig Anwendung findenden Präparats ist eine sehr einfache. Ich gebe hier die Methode, welche das billigste und einfachste Arbeiten zulässt, ohne der Güte des Produktes Abbruch zu thun.

In einer grossen Steingut- oder Porzellanschale löse man unter Anwendung von Wärme 1 Theil doppelt chromsaures Kali in 20 Theilen Wasser und gebe, wenn daselbe gelöst ist, 2 Theile\*) gepulverten Kupferservitriol hinzu.

\*) Früher stellte man nach Leykauf das Salz aus der Mischung der beiden Salze in dem vom Stinde angegebenen Verhältniss dar und erhielt sie bei der Temperatur von etwa  $80^\circ$  C, fällte sodann mit Am-

Man trägt Sorge, dass die Lösung des doppelt chromsauren Kali's nicht zu sehr abkühle, sondern erhalte sie während des Eintragens des Kupfervitriols nahezu im Sieden, das verdampfte Wasser wird durch heisses ersetzt. Nach erfolgter Lösung des Kupfervitriols wird die Flüssigkeit mit einer concentrirten und vorher erwärmt Lösung von gewöhnlicher Soda versetzt. Man bedarf an krystallisirter Soda nahezu 1 Gewichtstheil und siedendes Wasser 2 Theile.

Die Sodalösung wird in kleinen Portionen zu der zu fällenden Flüssigkeit gesetzt. Es entsteht sogleich bei dem Eingießen der Sodalösung ein brauner Niederschlag, der Anfangs wieder gelöst wird, später jedoch constant bleibt. Zu gleicher Zeit entweicht Kohlensäure, welche ein Uebersteigen der ganzen Masse veranlassen kann, wenn die Sodalösung in zu grossen Portionen auf einmal zugesetzt wird. Wenn auf Zusatz der Sodalösung kein Aufbrausen mehr erfolgt, ist die Fällung beendet. Die Schale bleibt nun kurze Zeit ruhig stehen, bis sich das chromsaure Kupferoxyd abgesetzt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird mit einem kleinen Glasheber so weit wie möglich abgenommen und der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgerührt. Man wäscht mit siedendem Wasser behufs der Entfernung des durch Wechselzersetzung entstandenen schwefelsauren Kalis.

Nach dreimaligem heissen Auswaschen wird das heisse Wasser mit kaltem vertauscht, da ein fortwährendes Auswaschen mit heissem Wasser zu viel von dem Niederschlage lösen würde. Man wäscht den Niederschlag 5- bis 6 mal aus, worauf derselbe genügend von schwefelsaurem Kali und Natron befreit ist, trocknet ihn durch gelindes Ein dampfen zu einem dünnen Brei und versetzt diesen mit Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spec. Gewicht.

Der Niederschlag von chromsaurem Kupferoxyd löst sich mit grosser Leichtigkeit in der Ammoniakflüssigkeit und man thut gut, nur sehr kleine Mengen der letzteren auf einmal hinzuzufügen, da nur sehr wenig zur Lösung erforderlich ist und ein Ueberschuss an Ammoniak vermieden werden muss. Die resultirende, schön dunkelgrüne Lösung von chromsaurem Kupferoxyd-Ammoniak wird rasch durch Flanell filtrirt, auf 25° B. gebracht und in gut zu verkorkende Flaschen gefüllt.

(Hamburger Gewerbebl.)

---

#### Ueber die Fabrikation des im Handel vor kommenden kohlensauren Ammoniaks; von J.

moniak und hievon so lange hinzu, bis eine grüne Lösung erfolgt ist. Diese Lösung enthielt natürlich auch schwefelsaures Kali. Man kann Kupfervitriol auch mit einfach chromsaurem Kali fällen und den braunen Niederschlag kalt auswaschen und in Ammoniak lösen. Ueber die Zusammensetzung der Verbindungen von Chromsäure mit Kupferoxyd ist noch manches nicht aufgeklärt. Der auf letztergenannte Art erzeugte Niederschlag enthält immer Kali, soll übrigens der Formel  $4 \text{ CuO}, \text{CrO}_3 + 5\text{HO}$  entsprechen. Durch Ammoniak entsteht aus diesem Salze einerseits chromsaures Kupferoxydammoniak  $3\text{CuO}, 2\text{CrO}_3 + 5\text{NH}_3 + \text{HO}$  und anderseits Kupferoxydammoniak. Das Produkt von Stinde wird wohl ein Gemisch beider sein. Die Red.

Carter Bell. Das kohlensaure Ammoniak wird gegenwärtig in den (englischen) Fabriken durch Zersetzung eines Gemenges von schwefelsaurem Ammoniak oder von Salmiak und gewöhnlicher Kreide dargestellt, welches man in Retorten erhitzt und der Sublimation unterwirft.

Zur Darstellung des schwefelsauren Ammoniaks wird das in den Flüssigkeiten der Leuchtgasfabriken (Gaswasser) enthaltene Ammoniak benutzt. Das Gaswasser wird nämlich erhitzt und dadurch fast das ganze flüchtige Ammoniak aus ihm ausgetrieben, welches man in Schwefelsäure leitet. Der Rückstand wird aus den Kesseln herausgenommen und auf kohlensaures Ammoniak verarbeitet. Man neutralisiert ihn hierzu mit der erforderlichen geringen Säuremenge und dampft in grossen, halbkugeligen, eingemauerten eisernen Pfannen zum Krystallisiren ab. Hat die Lauge den hinreichenden Concentrationsgrad erreicht, so lässt man sie erkalten, wobei sich Krystalle absetzen, oder sie wird noch heiss in besondere Krystallisirbottiche geleitet. Die Mutterlauge wird abgezogen, worauf die inneren Wandungen der Abdampfpfanne mit intensiv schwarzen Krystallen bedeckt erscheinen, welche, wenn Schwefelsäure zum Neutralisiren angewendet wurde, prismatische, bei Anwendung von Salzsäure hingegen kubische Form zeigen.

Die Krystalle werden aus der Pfanne herausgeschauft, mit Mutterlauge abgewaschen, mit Anwendung von Wärme wieder gelöst und in Kühlgefäßen umkrystallisiert. Aus dieser zweiten Lösung setzt sich ein reichlicher, hauptsächlich aus fremdartigen, in den Krystallen mechanisch eingeschlossen gewesenen Substanzen bestehender Niederschlag ab. Die Krystalle zeigen nach dem Trocknen eine schmutzig weisse Farbe; sie sind nun zu dem nächsten Prozesse, zur Umwandlung in kohlensaures Salz, fertig. Hierzu dienen gusseiserne Retorten von der Form langer Muffeln, und von etwa 7 Fuss Länge und  $1\frac{1}{2}$  Fuss Tiefe, deren Brust rund ist und mittelst einer eisernen, durch Schrauben zu befestigenden Thür verschlossen werden kann. Je drei solcher Retorten werden in Dreieckform zusammen eingemauert und durch dieselbe Feuerung geheizt; sie communiciren mittelst eiserner Röhren mit einer Bleikammer, dem sogenannten Ballon (balloon), welcher etwa 6 Fuss Höhe, 8 Fuss Länge und  $2\frac{1}{2}$  Fuss Breite hat. Diese Ballons stehen mit den Retorten in einer Reihe und ruhen auf Gerüsten, an welche sie mit eisernen Bändern befestigt sind. Am Boden jedes Ballons ist ein kleines Rohr angebracht, welches stets offen bleibt; aus demselben entweicht Dampf und tropft während des Betriebes fortwährend eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak ab, welche gesammelt und umsublimirt wird. Ohne dieses Sicherheitsrohr würde der Druck im Ballon so bedeutend werden, dass letzterer auffliegen könnte. Das Heizen der Retorten erfordert viel Aufmerksamkeit; denn in Folge zu starker Erhitzung derselben würden schwere Unfälle nicht zu vermeiden sein.

Die Retorten werden in vierundzwanzig Stunden einmal mit einem Gemenge von kohlensaurem Kalk (in Form von Kreide) und Ammoniaksalz beschickt. Die Kreide wird vorher auf einer durch die Ueberhitze der Feuerungen erwärmten Eisenplatte scharf getrocknet. Die Retor-

ten werden aber nicht auf einmal und zu gleicher Zeit beschickt, da in vielen Fabriken fünf bis sechs Sätze derselben (jeder aus drei Retorten und einem Ballon bestehend) vorhanden sind; sonst würde die Arbeit zu bedeutend werden und eine zahlreiche Bedienungsmannschaft erforderlich sein. Deshalb wird eine Retorte von jedem Satze zu derselben Stunde beschickt und zwar die erste um sieben Uhr Morgens, die zweite um elf Uhr Mittags und die dritte um drei Uhr Nachmittags, so dass in dieser Zeit sämmtliche Retorten beschickt worden sind. Die Charge wird in den Retorten mit langem eisernen Gezähne, welche durch die in den Thüren derselben angebrachten Oeffnungen eingeführt werden, fleissig umgerührt, um die Zersetzung des Gemenges zu befördern.

Bevor eine neue Beschickung eingetragen wird, müssen die zu den Ballons führenden Verbindungsrohren gut gereinigt werden, da sie sich sehr leicht verstopfen. Der hauptsächlich aus Chlorallicum bestehende Rückstand wird in eiserne Laufkarren gekrückt und auf einen unbebauten Platz gestürzt; die neue, sorgfältig abgewogene und möglichst innig durcheinander gemengte Beschickung (gewöhnlich aus 2 Th. Kreide und 1 Th. Ammoniaksalz zusammengesetzt) wird rasch in die Retorte eingetragen, die Thür geschlossen und verstrichen, und dann wird gefeuert.

Nachdem die Retorten ungefähr vierzehn Tage lang in Thätigkeit gewesen sind, werden die Ballons geöffnet; das noch mehr oder weniger unreine kohlensaure Ammoniak bekleidet als eine dicke Kruste, an welcher sich gewöhnlich mehrere, meist verschieden gefärbte Schichten unterscheiden lassen, die Seiten, den Boden und die Decke der Ballons. Die Verunreinigungen bestehen zum grösseren Theile aus mechanisch mitgerissenem kohlensaurem Kalk und Chlorallicum. Das Salz wird von den Wandungen des Ballons abgekratzt und letzterer zu einer neuen vierzehntägigen Campagne in Stand gesetzt. Wenn diese Ballons nicht die genügenden Dimensionen haben, so wird viel Salz mit den Wasserdämpfen fortgerissen und dadurch werden grosse Verluste herbeigeführt. An jedem Ballon ist ein kleines mit einem Holzpfropf zu verschließendes Schauloch angebracht, durch welches der Gang der Sublimation beobachtet werden kann.

Das unreine Salz wird in die Umsublimirungspfannen gebracht. Diese sind eiserne, etwa 16 Fuss lange und  $2\frac{1}{2}$  Fuss tiefe, am Boden 2 Fuss 7 Zoll, am oberen Rande dagegen nur 2 Fuss weite Behälter, welche mit zwei eisernen Platten verschlossen werden. Jede dieser Platten ist mit vier, 1 Fuss im Durchmesser haltenden und 1 Fuss von einander entfernten Oeffnungen versehen, über welche conisch geformte Bleigefässen, die Helme oder Recipienten, mit flacher Decke gestellt werden. Ein solcher Helm besteht aus einem Bleibleche, dessen beide Enden durch Krampen und Keile zusammengehalten werden und auf welches oben eine runde Scheibe von Bleiblech aufslutirt ist; sie sind ungefähr zwei Fuss hoch. Die eisernen Sublimirgefässen sind in Mauerwerk eingelassen und an jedem Ende mit einer Feuerung versehen.

Sie werden alle vierzehn Tage beschickt; erst wird eine bestimmte Menge Wasser in sie gegossen, dann wird

das umzusublimirende kohlensaure Ammoniak eingetragen. Darauf werden die Helme oder Recipienten auf die entsprechenden Oeffnungen der Deckel aufslutirt und dann wird schwach angefeuert.

Die Regulirung der Temperatur erfordert grosse Aufmerksamkeit; denn da das Salz zwischen  $49^{\circ}$  und  $54^{\circ}$  C. sublimirt, so darf die Wärme nicht zu hoch gesteigert werden. In dem am Ende stehenden Recipienten ist ein kleines verschliessbares Schauloch angebracht, durch das man beobachten kann, ob die Temperatur zu hoch ist, in welchem Falle das Feuer gedämpft wird; zu diesem Zweck wird gewöhnlich ein Thermometer angewendet.

Anstatt der viereckigen eisernen Pfannen werden auch wohl einzelne Sublimirtöpfe mit Hauben oder Helmen von Blei angewendet, welche entweder eingemauert und durch den Abzugscanal des Retortenofens erhitzt oder in ein Wasserbad gestellt werden.

Nach Verlauf von vierzehn Tagen sind die bleiernen Recipienten mit einem dicken Sublimente von gereinigtem kohlensaurem Ammoniak mehr oder weniger vollständig angefüllt; sie werden abgehoben und durch Lösen der Krampen und Keile auseinandergenommen. Da die Aussenseite der erhaltenen Salzmasse meistens ziemlich schmutzig ist, so wird sie sauber abgeschabt; dann wird das Sublimat zerschlagen, in Gefässen (meistens aus Steinzeug) verpackt und so in den Handel gebracht.

Die Bleirecipienten werden sorgfältig ausgewaschen und wieder zusammengesetzt. Von der in den Umsublimirpfannen rückständigen Flüssigkeit wird ein kleiner Theil ausgeschöpft, der grössere Theil aber bleibt in denselben zurück. Nachdem die Pfannen mit einer neuen Charge von rohem Carbonat beschickt worden, werden die Recipienten aufslutirt und die Operation beginnt von Neuem.

(Chemical News. D. Dingl.)

Ueber die Zusammensetzung der rohen Soda, von J. Pelouze. — Nach dem Leblanc'schen Verfahren der Sodabereitung wird bekanntlich ein Gemenge von schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und Kohle geäugt, und die Masse nachher mit Wasser ausgelauft, wobei kohlensaures und kaustisches Natron sich auflösen und ein hauptsächlich aus Schwefelcalcium, kohlensaurem Kalk und Kalk bestehender Rückstand bleibt. Die Mengenverhältnisse, bei denen Leblanc stehen geblieben war und die man allgemein beibehalten hat, sind 100 Theile schwefelsaures Natron, 105 Theile kohlensaurer Kalk und 40 bis 50 Theile Kohle. Das schwefelsaure Natron enthält einige Tausendtheile und zuweilen selbst mehrere Procent fremdartige Stoffe, besonders wenn es aus Steinsalz erzeugt ist; aber dasselbe ist bei dem kohlensauren Kalk der Fall, wodurch einigermassen eine Compensation erzielt und das erwähnte Verhältniss der beiden Stoffe aufrecht erhalten wird. Dieses Verhältniss entspricht fast genau dem von 2 Aeq. schwefelsaurem Natron zu 3 Aeq. kohlensaurem Kalk. In einigen Fabriken wendet man

weniger kohlensauren Kalk an, so dass derselbe nur 2,5 bis 2,6 Aeq. auf 2 Aeq. schwefelsaures Natron ausmacht.

Das Schwefelcalcium wurde lange Zeit für in Wasser löslich gehalten; es ist daher nicht zu verwundern, dass man den Rückstand vom Auslaugen der rohen Soda (Sodarückstand), welcher unlöslich in Wasser ist und Kalk enthält, als ein Schwefelcalcium ansah, welches durch Verbindung mit dieser Basis unveränderlich und unlöslich geworden sei. Thenard hatte zuerst die Idee von einem Calcium-Oxysulfuret. Dumas nahm 1830 dieselbe Hypothese an, und gab ihr eine vollständige Entwicklung, so dass sie ohne Widerspruch angenommen wurde. Die von Leblanc angegebenen und in den Fabriken angenommenen Mengenverhältnisse von Kalkstein und Glaubersalz zu Grunde legend, berechnete er a priori die Zusammensetzung des Calcium-Oxysulfurets und gab demselben die Formel  $2\text{CaS} \cdot \text{CaO}$ . Er hat niemals Analysen von Soda oder Soda-Rückstand veröffentlicht, die Nichtübereinstimmung zwischen ihm und dem Verfasser bezieht sich daher nur auf eine theoretische Annahme, nicht auf die Ergebnisse von Versuchen.

Die Chemiker, welche zuerst die Existenz des Calcium-Oxysulfurets geleugnet und die in Rede stehende Theorie bekämpft haben, sind Gossage und Kynaston, aber die genauesten und wichtigsten Arbeiten über die Zusammensetzung der rohen Soda und die Theorie der Bildung derselben verdanken wir Dubrunfaut und besonders Scheurer-Kestner.

Die rohe Soda enthält vier Stoffe, welche man als für ihre Zusammensetzung wesentlich ansehen kann und welche allein bei den hier in Betracht kommenden Reactionen eine wichtige Rolle spielen, nämlich kohlensaures Natron, Schwefelcalcium, kohlensauren Kalk und Kalk. Diese Stoffe machen ungefähr  $\frac{4}{5}$  vom Gewicht der rohen Soda aus.

Zwar nicht als zufällige Bestandtheile — denn man trifft sie immer in der rohen Soda an —, aber doch als fremdartige Stoffe oder Verunreinigungen kann man diejenigen Körper ansehen, welche durch die Asche der Steinkohle, durch den in dem Steinsalz und dem Kalkstein enthaltenen Thon, durch die Ziegel der Oefen, die eisernen Werkzeuge etc. in die rohe Soda gebracht werden. Es sind dies Kohle, Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd, Talkerde, Schwefelsäure und Salzsäure.

Die Kohle ist in der Masse mit keinem anderen Körper verbunden. Sie wird, wie die Kreide, und aus demselben Grunde, nämlich damit um so sicherer die vollständige Zersetzung des schwefelsauren Natron erzielt werde, immer im Ueberschuss angewendet. Die rohe Soda enthält gewöhnlich noch 1 bis 4, der Soda-Rückstand 2 bis 6 Proc. Kohle.

Die Kieselsäure ist grösstentheils direct in Säuren löslich. Sie ist mit Kalk, Thonerde, Talkerde und einer erheblichen Menge Natron verbunden. Ein kleiner Theil dieses Natrons geht beim Auslaugen in die Flüssigkeit über, der grösste Theil aber bleibt in dem Soda-Rückstand, und dieser Theil ist für die Fabrikation verloren. Der Natrongehalt des Soda-Rückstandes beträgt 1 bis 4 Proc.

Ausser den genannten Bestandtheilen findet man in

der rohen Soda noch sehr geringe Mengen mehrerer anderer Stoffe, wie Ammoniak, Cyan, Mangan etc.

Man nimmt gewöhnlich an, dass die rohe Soda kein kaustisches Natron enthält, weil Alkohol keine Spur desselben daraus auszieht. Man kann aber gegen diese Annahme einwenden, dass das Natron hier im wasserfreien Zustande vorhanden und dass es in diesem Zustande in Alkohol unlöslich sei. Dieser Einwurf wird jedoch durch folgenden Versuch beseitigt: Wenn man rohe Soda mit Wasser befeuchtet und dann Alkohol darauf wirken lässt, so nimmt derselbe auch jetzt, selbst bei längerer Einwirkung, keine Spur Alkali daraus auf. Wenn die rohe Soda aber kaustisches Natron im wasserfreien Zustande enthielte, so würde dieses offenbar sich mit dem Wasser verbinden und dadurch in Alkohol löslich werden.

Die folgenden Versuche führen zu demselben Resultat, und weisen zugleich nach, dass eine erhebliche Menge kaustischer Kalk in der rohen Soda enthalten ist.

Wenn man fein zerriebene rohe Soda mit kaltem Wasser schüttelt und mehrere Tage lang mit demselben in Berührung lässt, so enthält die Flüssigkeit fast ausschliesslich kohlensaures und kaustisches Natron. Ihr alkalimetrischer Titre variiert je nach den Fabriken und zuweilen in derselben Fabrik von 36 bis 42°. Von dieser Zahl macht das kaustische Natron 5 bis 15°, das Schwefelnatrium nur einige Tausendtel aus.

Wenn man die rohe Soda, statt sie mit dem Wasser zu schütteln, auf einem Filter mit demselben auslaugt, so liefert sie denselben alkalimetrischen Titre, wie nach langem Schütteln mit Wasser, aber der Gehalt der Flüssigkeit an kaustischem Natron ist zwei bis drei Mal geringer, wie bei dem vorerwähnten Versuch. Im ersten Falle hatte der Kalk Zeit, auf das kohlensaure Natron zu wirken und es kaustisch zu machen; im zweiten Fall war die Schnelligkeit des Auslaugens und die Vorsicht, die Berührungsstellen zwischen dem Kalk und dem kohlensauren Natron nicht zu vermehren, dieser Reaction hinderlich, und ein viel grösserer Theil des kohlensauren Natrons entging deshalb der Einwirkung des Kalks.

Diese beiden Versuche liefern Soda-Rückstände von verschiedener Beschaffenheit. Derjenige von dem ersten Versuch, in welchem der ursprünglich im kaustischen Zustande vorhanden gewesene Kalk mit Kohlensäure verbunden ist, weil er eine entsprechende Menge kohlensaures Natron kaustisch gemacht hat, übt auf eine Lösung dieses Salzes keine Wirkung mehr aus. Der Rückstand von dem zweiten Versuch dagegen entzieht einer Lösung von kohlensaurem Natron rasch Kohlensäure und erzeugt eine neue Portion kaustisches Natron, welche, der bei dem zweiten Versuch selbst erzeugten hinzugefügt, eine Quantität giebt, die derjenigen gleich ist, welche man durch Schütteln der rohen Soda mit dem Wasser und längere Einwirkung desselben direct erhalten würde.

Die Fabrikanten wissen wohl, dass die rohe Soda mehr oder weniger kaustisches Natron liefert, je nach der Art und Weise, in welcher man sie auslaugt, und sie werden sich daher über die vorerwähnten Ergebnisse nicht wundern. Uebrigens hat auch Scheurer-Kestner

bereits gezeigt, dass das kaustische Natron erst bei der Einwirkung des Wassers nach und nach entsteht.

Der Verfasser stützt sich besonders auf diese Versuche, welche geeignet sind, auf den Zustand des Kalks in der rohen Soda und dem Sodarückstand das hellste Licht zu werfen. Da nach der Theorie, welche er bekämpft, derjenigen von dem Calcium-Oxysulfuret (2CaS, CaO), der Kalk sich nicht im freien Zustande befindet, so sollte er auf das kohlensaure Natron keine Wirkung ausüben, besonders bei niederen Temperaturen; gleichwohl sind die Laugen immer mehr oder weniger kaustisch, was von Niemandem bestritten wird. Die Anhänger dieser Theorie sind daher, um diese Thatsachen zu erklären, zu der wenig wahrscheinlichen Annahme genöthigt, dass der Kalk in zweierlei Form in der rohen Soda enthalten sei, nämlich ein Theil, welcher das Natron kaustisch mache, im freien Zustande, und ein anderer Theil, welcher in dem Sodarückstand bleibe, in Verbindung mit Schwefelcalcium. Es gibt aber Sorten von roher Soda, welche nur 3 bis 4 Proc. Kalk in anderer Form als in der von Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk enthalten. Diese kleine Menge Kalk steht ausser jedem Atomverhältniss mit dem Schwefelcalcium. Die Analyse weist allerdings in gewissen Sorten von roher Soda bis 10 Proc. freien (d. h. nicht an Kohlensäure gebundenen) Kalk nach, aber ihre Eigenschaft, eine äquivalente Menge kohlensaures Natron kaustisch zu machen, zeigt klar, dass diese Base nicht in Verbindung mit Schwefelcalcium darin enthalten ist. Diese Sodasorten liefern beim Auslaugen auch Rückstände, welche keinen freien Kalk oder doch nur einige Tausendtel davon enthalten. Die Sodarückstände der Fabriken enthalten je nach der Art und Weise des Auslaugens  $\frac{1}{2}$  bis 4 Proc. freien Kalk.

Der Verfasser berichtet hier über einen der Versuche, welche er mit dem Sodarückstand von Chauny ausführte. 10 Grm. desselben im trocknen, fein zerriebenen Zustande wurden einige Minuten lang mit 10 Grm. krystallisiertem kohlensaurem Natron und ungefähr 200 Cubikcentimetern Wasser gekocht, worauf filtrirt und der Rückstand ausgewaschen wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Befreiung von dem kohlensauren Natron mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum niedergeschlagen, wieder filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen und das Filtrat in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine dieser Theile erforderte, mit Normalschwefelsäure neutralisiert, 3,2 Cubikcentimeter derselben, enthielt also 6,4 alkalimetrische Grade an kaustischem Natron und Schwefelnatrium, was für die ganze Flüssigkeit  $12,8^\circ$  ausmacht. Der andere Theil wurde in ein Gefäss von 1 Liter Inhalt, welches mit kaltem schwefelsäurehaltigen Wasser gefüllt war, gegossen, und die Flüssigkeit dann mit schwefelsaurem Kupferoxyd titriert; es waren, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, 15,8 Cubikcentimeter einer Lösung dieses Salzes erforderlich, von welcher 4 Cubikcentimeter einem alkalimetrischen Grad entsprechen. Demnach  $\frac{15,8}{4} = 3,9^\circ$ , also für die ganze Flüssigkeit  $7,8^\circ$ . Die 12,8 alkalimetrischen Grade bestehen also aus

Schwefelnatrium . . . . .	70,8
Kaustischem Natron . . . . .	50

Diese  $5^\circ$  an kaustischem Natron zeigen an, dass der Sodarückstand 1,425 Proc. freien Kalk enthielt. Eine andere Probe desselben Sodarückstandes lieferte durch längeres Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, bis er grössttentheils zersetzt war, dieselbe Menge von kaustischem Natron, nämlich  $5^\circ$  für 10 Grm. Substanz.

Der Verfasser betrachtet nun ferner die Consequenzen dieser Zersetzungswise, angewendet zur Ermittelung der Constitution der rohen Soda.

Die rohe Soda gibt, wenn man sie einige Stunden lang mit lauwarmem Wasser zusammen bringt, alle ihre löslichen Bestandtheile an dasselbe ab. Nimmt man nun an, dass für die aus 5 Grm. roher Soda gewonnene Flüssigkeit ein alkalimetrischer Versuch  $40^\circ$  im Ganzen, ein anderer Versuch  $8^\circ$  kaustisches Natron, ein dritter Versuch  $0^\circ,5$  Schwefelnatrium ergebe, so schliesst man daraus, dass diese Soda enthält:

Kohlensaures Natron . . . . .	$31^\circ,5$
Kaustisches Natron . . . . .	$8^\circ$
Einfach-Schwefelnatrium . . . . .	$0^\circ,5$

Eine andere, ebenfalls 5 Grm. betragende Portion derselben rohen Soda werde nun vier Stunden lang mit Wasser gekocht. Das kohlensaure Natron ist dann grössttentheils zersetzt; in der Flüssigkeit findet man nun an kohlensaurem Natron statt  $31^\circ$  nur  $11^\circ,5$ , dagegen aber  $20^\circ$  Schwefelnatrium statt  $0^\circ,5$ . Dieses Ergebniss röhrt von der Zersetzung des Schwefelcalciums durch das kohlensaure Natron her; der Gehalt an kaustischem Natron ist aber derselbe wie zuvor, nämlich  $8^\circ$ . Daraus ist offenbar zu schliessen, dass die fragliche rohe Soda keinen Kalk in Form von Oxysulfuret enthielt; denn wenn Kalk in dieser Form darin enthalten gewesen wäre, so wäre derselbe doch bei der Zersetzung des Schwefelcalciums durch das kohlensaure Natron frei geworden und hätte dann einen entsprechenden Anteil kohlensaures Natron kaustisch machen müssen, gleichwie es derjenige Kalk that, welcher den  $8^\circ$  kaustischen Natrons entspricht.

Dieser Versuch und derjenige, bei welchem die Kohlensäure in kaltem Wasser von dem Natron an den Kalk übergang, dürften nach der Ansicht des Verfassers auf das entschiedenste beweisen, dass weder in der rohen Soda noch in dem Sodarückstand ein Oxysulfuret des Calciums enthalten ist.

Die Analyse liefert einen anderen Beweis für diese Behauptung. So hat der Verfasser in der rohen Soda einen Ueberschuss von Kalk gefunden, welcher der Quantität kaustischen Natrons, die sie bei hinreichend langer Behandlung mit Wasser liefert, entspricht. Andererseits hat er bei der Analyse eines Sodarückstandes, welcher im Laboratorium durch längere Behandlung einer rohen Soda mit Wasser erhalten war, gefunden, dass derselbe bei der Zersetzung eine zur Neutralisation der ganzen Quantität des in ihm enthaltenen Kalks ausreichende Menge von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure liefert. Zuweilen ist zwar ein Ueberschuss von  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Proc. Kalk vorhanden, dies hat aber in Bezug auf die vorlie-

gende Frage keine Wichtigkeit, und röhrt ohne Zweifel davon her, dass kleine Mengen von Kalk mit Kieselsäure und Thonerde verbunden sind.

Der Rückstand, welchen die Soda von Thann beim Auslaugen mit Wasser liefert, ergab dem Verfasser bei der Analyse folgende Zahlen:

Schwefel . . . . .	24,4
Calcium . . . . .	41,0
Kohlensäure . . . . .	11,0

wonach dieser Rückstand enthält:

Schwefelcalcium . . . . .	54,9
Kohlensauren Kalk . . . . .	25,0

Scheurer-Kestner hat den Rückstand einer andern Sodaprobe derselben Fabrik untersucht und darin gefunden:

Schwefel . . . . .	29,0
Calcium . . . . .	49,1
Kohlensäure . . . . .	13,7

abgesehen von fremdartigen Stoffen (Kohle, Kieselsäure, Thonerde).

Diese Zusammensetzung stimmt mit der von dem Verfasser gefundenen nahezu überein, wie nachstehende Berechnung auf 100 Theile zeigt:

Pelouze Scheurer-Kestner

Schwefel . . . . .	31,9	31,4
Calcium . . . . .	53,6	53,5
Kohlensäure . . . . .	14,3	15,0

Diese Analysen stimmen mit dem Mengenverhältniss von schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Kalk (100 : 90), welches Kestner bei der Sodafabrikation anwendet, überein. Verwandelt man nämlich durch Rechnung den Schwefel (24,4) in schwefelsaures Natron und das Calcium (41) in kohlensauren Kalk, so erhält man:

Schwefelsaures Natron . . . . .	108
Kohlensauren Kalk . . . . .	102,5

was dem Verhältniss von 100 : 90,4 entspricht.

Die Analyse des aus der rohen Soda von Chauny durch längere Behandlung mit Wasser im Laboratorium erhaltenen Rückstandes ergab dem Verf. folgende Zahlen:

Schwefel . . . . .	20,40
Calcium . . . . .	38,10
Kohlensäure . . . . .	15,00

Dieser Rückstand enthielt hiernach 45,9 Schwefelcalcium und 34 kohlensauren Kalk, was dem in Chauny gebräuchlichen Verhältniss von 100 Th. schwefelsaurem Natron und 105 Th. kohlensaurem Kalk entspricht.

Die Zusammensetzung dieser Sodarückstände beweist hiernach, ebenso wie deren Eigenschaften, dass sie keinen freien Kalk enthalten. Sie bestehen beide aus Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk und weichen nur durch das Mengenverhältniss dieser Bestandtheile von einander ab.

Wenn man bei der Sodafabrikation im Verhältniss zum schwefelsauren Natron mehr kohlensauren Kalk anwenden würde, so würde man einen Rückstand erhalten, welcher noch reicher an Kalk wäre, aber er würde doch auch nur aus kohlensaurem Kalk und Schwefelcalcium bestehen, denn es gilt ohne Ausnahme der Satz: Jede technisch erzeugte rohe Soda giebt bei hinreichend

langer Behandlung mit Wasser einen Rückstand, in welchem der Kalk vollständig gesättigt (d. h. nur als CaS und CaO, CO<sub>2</sub> enthalten) ist.

Da der Schwefel und das Calcium der rohen Soda fast vollständig in den Sodarückstand übergehen, so bestätigen die vorstehenden Analysen die allgemeine Ansicht der Fabrikanten, dass die blaue Flamme, welche aus der rohen Soda beim Schmelzen hervorschiesst, keine schweflige Säure enthält. Wenn es nicht so wäre, würde das ursprüngliche Mengenverhältniss von Schwefel und Calcium abgeändert sein; man würde weniger Schwefel und mehr Calcium finden, was aber nach den Analysen nicht der Fall ist.

Das schwefelsaure Natron liefert bei Weitem nicht die der Theorie entsprechende Ausbeute an Soda. Manche Fabrikanten glauben, dass der Verlust beim Schmelzen der rohen Soda eintrete, dass nämlich bei dieser Operation Natrium verdampfe. Dies ist eine Frage, welche den Verf. noch beschäftigt. Gewiss ist aber, dass der Sodarückstand im Allgemeinen 3 bis 4 Proc. Alkali enthält, welche für den Fabrikanten verloren sind. Das Schwefelnatrium, welches beim Auslaugen entsteht, entspricht einer äquivalenten Menge kohlensauren Natrons, und bildet einen andern Verlust.

Das Schwefelcalcium wird, wenn auch nur in geringem Maasse, durch Wasser zersetzt, wobei Calcium-Sulfhydrat entsteht.

Da das Bisulhydrat die Eigenschaft besitzt, die Schwefelsäure zu sättigen, so sind die Analysen der rohen Soda, bei denen man dieselbe mit Wasser auslaugt, schwierig und bis zu einem gewissen Grade ungenau. Es kann sogar eine gewisse Menge Calcium-Sulfhydrat und selbst Kalk sich den Alkalialzen hinzufügen, so dass man Gefahr läuft, den Alkaligehalt zu hoch zu finden und sich sogar um mehrere Proc. zu täuschen. Man ist hier gewissermaassen zwischen zwei Klippen gestellt, von denen die eine darin besteht, dass man die rohe Soda nicht genug, die andere darin, dass man sie zu viel wäscht. Man vermeidet jedoch die Uebelstände in genügender Weise, wenn man 30 Grm. durchgesiebte rohe Soda eine Stunde lang mit 300 Cubikcentimetern Wasser schüttelt. 50 Cubikcentimeter der so erhaltenen Lösung bilden die gewöhnliche Probe, 5 Grm. roher Soda entsprechend; der übrige Theil dient zur Bestimmung des kaustischen Natrons und des Schwefelnatriums.

Kürzlich haben E. Kopp und W. Hofmann (letzterer Chemiker in der Fabrik zu Dieuze) Versuche bekannt gemacht, welche, wenn sie genau wären, der Theorie vom Calcium-Oxysulfuret zur Stütze dienen würden. Kopp bemerkt, dass ein von Hofmann analysirter Sodarückstand mit kohlensaurem Natron nur eine ganz unbedeutende Menge kaustisches Natron gab, obschon er nach der Analyse über 12 Proc. Kalk enthielt.

Der Verfasser kann, ausser Stande, den Versuch zu wiederholen, da er den betreffenden Sodarückstand nicht besitzt, dieses Resultat natürlich nicht bestreiten, bemerkt aber, dass er viele Sodarückstände aus verschiedenen Fabriken untersucht, unter denselben aber keinen einzigen

gefunden habe, der eine so anomale Zusammensetzung gehabt hätte, wie der vorerwähnte, welcher nach Hofmann nicht nur eine enorme Menge nicht an Kohlensäure gebundenen oder als Schwefelcalcium vorhandenen Kalk, sondern auch 7 Proc. Schwefelnatrium enthielt. Er ist der Meinung, dass dieser Soda-Rückstand eine ganz ungewöhnliche Zusammensetzung habe und in Bezug auf seine Bestandtheile und seine Reactionen einer nochmaligen Untersuchung bedürfe.

Hofmann hat, wie er in einer kürzlich der Pariser Akademie gemachten Mittheilung angiebt, ein Calcium-Oxysulfuret dargestellt, indem er ein Gemenge von 2 Aeq. schwefelsaurem Kalk und 1 Aeq. Kalk mit Kohle glühte. Indem er bemerkt, dass die so erhaltene Masse nicht im Stande sei, das kohlensaure Natron kaustisch zu machen, schliesst er daraus, dass sie das Calcium-Oxysulfuret ( $2\text{CaS, CaO}$ ) sei, dessen Existenz man bisher bestritten habe. Er hält sich hiernach für berechtigt, in Uebereinstimmung mit Kopp den Soda-Rückstand für eine mit dieser Masse identische Verbindung zu halten.

Wenn, wie der Verf. glaubt, die von ihm und von Scheurer-Kestner angestellten Versuche genau sind, so würde die Existenz des Calcium-Oxysulfurets, wenn sie auch vollkommen bewiesen wäre, an seinen Schlüssen nichts ändern. Der Verf. hat aber bei einer Wiederholung der Versuche Hofmann's auch gefunden, dass das Calcium-Oxysulfuret unter den von demselben angegebenen Verhältnissen nicht entsteht. Wenn man eine Mischung von 2 Aeq. schwefelsaurem Kalk und 1 Aeq. Kalk mit einem Ueberschuss von Kohle der Rothglühhitze aussetzt, so wird der schwefelsaure Kalk reducirt, und es entsteht Kohlensäure, welche sich in zwei Theile theilt, von denen der eine frei wird und der andere sich mit dem Kalk verbindet. Man erhält also ein Gemenge von Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk, welches natürlich ausser Stande ist, kohlensaures Natron kaustisch zu machen. Ein solches Gemenge war ohne Zweifel die Masse, welche Hofmann erhielt, und von welcher derselbe glaubte, dass sie Calcium-Oxysulfuret sei.

Wenn man aber die Masse stärker glüht, so verliert der Kalk die Kohlensäure. Sie entwickelt dann nachher mit Salzsäure keine Kohlensäure mehr, sondern nur Schwefelwasserstoffgas, wie man daran erkennt, dass das entwickelte Gas von einem Blei- oder Kupfersalz vollständig absorbiert wird. Sie hat nun auch die Eigenschaft erhalten, das kohlensaure Natron kaustisch zu machen, nicht nur in der Wärme, sondern auch in der Kälte. Sie ist nun in der That ein Gemenge von Kalk und Schwefelcalcium, wie dasjenige, welches in der rohen Soda ent-

halten ist. Man erhält auch, obschon Hofmann dies ebenfalls angegeben hat, durch directes Glühen von Schwefelcalcium mit Kalk kein Oxysulfuret, sondern wiederum nur ein Gemenge beider Stoffe.

Der Verf. fasst den Inhalt dieser Abhandlung zuletzt in folgenden Schlüssen zusammen:

1) Die rohe Soda ist ein Gemenge von kohlensaurem Natron, Schwefelcalcium, kohlensaurem Kalk und freiem Kalk.

2) Die rohe Soda giebt bei längerer Behandlung mit Wasser sowohl in der Kälte als in der Wärme eine Quantität kaustisches Natron, welche der Menge von freiem Kalk, die sie enthält, proportional ist. Sie liefert in diesem Fall einen Rückstand, welcher das Calcium nur als kohlensauren Kalk und Schwefelcalcium enthält. Ein solcher Rückstand ist nicht im Stande, kohlensaures Natron kaustisch zu machen, und man kann ihn (d. h. das in ihm enthaltene Schwefelcalcium) mit kohlensaurem Natron zersetzen, ohne dass dabei die geringste Menge kaustisches Natron entsteht, was doch geschehen müsste, wenn der Rückstand Kalk in chemischer Verbindung mit Schwefelcalcium enthielte.

Die rohe Soda des Handels liefert 6 bis 20° kaustisches Natron, was 3,5 bis 11,5 Proc. freiem Kalk entspricht.

3) Der Soda-Rückstand, wie ihn die Soda-fabriken liefern, enthält, da die Reaction des Kalks auf das kohlensaure Natron in den Fabriken gewöhnlich nicht so vollständig eintritt, dass dabei aller Kalk zur Wirkung gelangt, im Allgemeinen eine kleine Menge freien Kalk, dessen Gegenwart und Menge man entweder durch eine Analyse, oder durch seine Eigenschaft, kohlensaures Natron kaustisch zu machen, constatiren kann. Bei mehreren Sorten von Soda-Rückstand hat der Verf. durch diese Mittel gefunden, dass sie nur Bruchtheile eines Procents an freiem Kalk enthielten; gewöhnlich aber findet man in dem Soda-Rückstand 1 bis 3, zuweilen selbst 3 bis 6 Proc. desselben.

4) Man kann beim Auslaugen jeder rohen Soda freien Kalk in dem Rückstand lassen oder nicht, je nach der Art und Weise, in welcher man dabei verfährt. Dieser Umstand erklärt, warum manche Soda-Rückstände das kohlensaure Natron kaustisch machen können, andere dagegen nicht.

5) Die Existenz eines Calcium-Oxysulfurets  $2\text{CaS, CaO}$  oder irgend einer andern Verbindung von Schwefelcalcium und Kalk ist bis jetzt durch nichts bewiesen. Durch Glühen von Schwefelcalcium mit Kalk oder von schwefelsaurem Kalk und Kohle mit Kalk erhält man nur ein Gemenge beider Körper.

(Compt. rend. D. polyt. Centralblatt.)