

Kohlensäure in der Lösung vorhanden ist, weil diese das Uran vor der Schwefelung schützt, und die Schwefelmetalle hindert, lösliche Sulfosalze zu bilden. Es geschieht dies, indem man das Gas aus einem Apparat entwickelt, in welchem sich neben dem Schwefeleisen Marmor befindet. Schadet die Gegenwart von etwas Alkali im Uranoxyd nichts, so kann man die Weinsäure durch Weinstein ersetzen.

---

## LXXXVII.

### Miscellen, chemischen und physikalischen Inhalts.

Von

Prof. **Böttger.**

(Im Auszuge aus d. Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M.  
1856—57.)

#### 1. Ueber das bei der Elektrolyse des Antimonchlorids an der Kathode sich ausscheidende Metall.

Gore\*) beobachtete, dass wenn man unter Mitanwendung einer schwach wirkenden, kleinen Sme e'schen Batterie von 1 oder 2 Plattenpaaren, den officinellen *Liquor Stibii chlorati* zerlege, so zwar, dass die positive Elektrode mit einem Stück *Antimon* und die negative Elektrode mit einem entsprechend grossen Stück Kupferblech verbunden werde und beide Metallstücke in der zu zerlegenden Flüssigkeit circa 2—3 Zoll einander gegenüber ständen, sich nach kürzerer oder längerer Zeit auf das Kupferblech metallisches, spiegelglänzendes Antimon ablagere, welches nach einer gewissen erlangten Dicke, aus der der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit herausgezogen, beim Ritzen oder Reiben mit einer harten Substanz, desgleichen beim sanften Schlagen, *unter Erhitzung und Explosion und unter gleichzeiti-*

---

\*) Dies. Journ. Bd. LXIV, p. 439.

*ger Ausstossung eines weissen Dampfes in viele kleinere Stücke zerspringe.*

Was die Erklärung dieses sonderbaren Phänomens betrifft, so könnte man auf den ersten Anblick versucht werden, zu glauben, es existire das Antimon in zwei verschiedenen allotropischen Zuständen, und gehe das elektrolytisch gewonnene Metall beim Ritzen oder beim schwachen Erwärmen aus dem einen in den andern Zustand über; dass dem aber nicht so sei, davon werden wir uns bald überzeugen, nachdem ich zuvor erst in der Kürze das von mir befolgte Verfahren der Gewinnung des die erwähnte auffallende Erscheinung zeigenden Antimons werde näher beschrieben haben.

Ein beim Ritzen augenblicklich, unter starker Erhitzung zerplatzendes oder in Stücke zerstäubendes Antimon gewinnt man sehr leicht, wenn man sich zur Zerlegung des officinellen Chlorantimons von 1,350 spec. Gew. einer *schwach und möglichst constant wirkenden Batterie irgend einer Art*, aus circa 2 oder 3 Plattenpaaren bestehend, bedient. Zu meinen Versuchen dienten meist *drei*, 6 Zoll hohe und 4 Zoll weite, mit 5 p. C. Schwefelsäure haltigem Wasser gefüllte *Kupferbecher*, in welche entsprechend grosse, mit Kochsalzlösung gefüllte Thonzellen, zur Aufnahme von nicht amalgamirten Zinkblöcken, gestellt wurden. Das Gefäss, worin die Zersetzung des Chlorantimons vor sich ging, bestand aus einem weiten Becherglase mit parallelen, senkrechten Wänden. Um gleich eine grössere Anzahl von Exemplaren explodirender Metallstücke zu erzielen, verband ich stets 6—8 unter einander verknüpfte, 3—4 Zoll lange, senkrecht und in gleichen Abständen von ungefähr 4 Linien aufgestellte dünne Kupferdrähte mit der negativen Elektrode. Als positive Elektrode fungirte ein entsprechend grosses, ziemlich dickes, an einen starken Kupferdraht angegossenes Stück käuflichen Antimons, welches in einem Abstände von 3 Zoll, innerhalb der Chlorantimonlösung, von jenen Kupferdrähten angebracht war. Alle 24 Stunden wurden die stromerregenden Flüssigkeiten erneuert, die Zinkblöcke abgewaschen, und so meistentheils schon innerhalb 2, höchstens 3 Tagen sämtliche Kupfer-

drähte mit (einige Linien) dickem, silberglänzenden Antimon überwachsen erhalten. Auf diese Weise bin ich in kurzer Zeit in den Besitz einer grossen Anzahl von zu den mannichfaltigsten Versuchen geeigneten Antimonstücken gekommen. Da die officinelle Chlorantimonlösung, in Folge vorwaltender Salzsäure, sehr stark sauer reagirt und überdies ohne Ausnahme eine *gelbliche* Farbe zeigt, welche Farbe jedoch, sonderbarer Weise, *während der Elektrolyse*, nach Verlauf von ungefähr 24 Stunden, *völlig verschwindet* (nach längerem Hinstellen der Flüssigkeit in einem *offenen* oder *verschlossenen* Gefässe aber, und zwar dem elektrischen Strome entzogen, sich stets wieder erneuert), so vermuthete ich anfangs, dass diese gelbliche Farbe möglicher Weise von einem geringen *Eisengehalte* des Chlorantimons herrühre, und dass vielleicht gerade dieser Eisengehalt des Chlorantimons, bei der Elektrolyse des letzteren, die Veranlassung zur Erzeugung einer Art von Réaumur'scher *Eisen-Antimonlegirung* \*) gebe, von welcher bekannt ist, dass sie bei mässig starker Friktion an einer scharfkantigen stählernen Feile, unter Ausstossung weisser Dämpfe (herührend von verbrennendem Antimon) *Funken sprüht*. Es war sehr wohl denkbar, dass, im Falle jene Prämisse gegründet, sich auf elektrolytischem Wege eine in *bestimmten Mischungsverhältnissen* auftretende, und eben deshalb mit den genannten Eigenschaften in einem besonders hohen Grade begabte Legirung erzeugen werde. Diese Vermuthung fand ich indess *nicht bestätigt*, denn obwohl ich bei der elektrochemischen Zerlegung einer völlig eisenfreien, chemisch reinen Auflösung von *Brechweinstein kein* mit explodirenden Eigenschaften begabtes Metall zu erzielen vermochte, so sah ich doch auf der anderen Seite stets mit grösser Leichtigkeit ein solches hervorgehen, wenn ich mich einer chemisch reinen, *völlig eisenfreien*, aus sogenann-

---

\*) Man erhält die Réaumur'sche Eisen-Antimonlegirung leicht, wenn man zu 2 Theilen geschmolzenem, mit Kohlengestiebe wohl überdecktem Gusseisen 1 Theil metallisches geschmolzenes Antimon fügt, das Gemisch umrührt und schnell erkalten lässt; dasselbe wird von einem Stahlmagnete *nicht* afficirt.

tem Algarothpulver eigens bereiteten *Chlorantimonlösung* bediente.

Sollte es vielleicht gar eine feste *Antimonwasserstoff*-Verbindung geben, welche bei mässig starker Friktion oder durch Druck oder durch Schlag jene auffallende Erscheinung des explosionartigen Zerspringens zeigt? Die *Möglichkeit* der Entstehung einer solchen Verbindung bei der elektrolytischen Zerlegung einer salzsäurehaltigen Chlorantimonlösung war nicht zu bezweifeln, indess haben fortgesetzte, diesen Punkt mehr und mehr aufhellende Versuche gezeigt, dass auch die Annahme einer Antimonwasserstoff-Verbindung hier unzulässig ist. Ritzt man nämlich ein auf elektrolytischem Wege erzeugtes Antimonstängelchen *unter Wasser von mittlerer Temperatur* (von  $+10$  bis  $12^{\circ}$  R.) mit einem zugespitzten Eisenstabe, so lässt sich dasselbe zwar, zufolge seiner Sprödigkeit, mit Leichtigkeit zerbröckeln, indess bemerkt man hierbei *weder eine Temperaturerhöhung, noch eine Entwicklung von Wasserstoffgas oder irgend eine besonders auffallende Erscheinung*. Ritzt man dagegen ein solches Antimonstängelchen unter destillirtem Wasser, welches zuvor bis auf circa  $60^{\circ}$  *erhitzt* worden war, so sieht man das Stängelchen *unter starkem Zischen in eine Menge kleinerer Stücke zerfallen, das Wasser wird dabei von einem sich ausscheidenden weissen flockigen Körper getrübt und reagirt augenblicklich auffallend sauer*. Diese letztere Erscheinung führt uns in der Beurtheilung der chemischen Constitution jenes räthselhaften Körpers einen Schritt weiter, obwohl seine wahre Natur dadurch noch immer unerklärt bleibt.

Bringt man auf vorerwähnte Weise in Wasser von  $+60^{\circ}$  R. *mehrere* Antimonstängelchen durch Ritzen zum Zerfallen, so lassen sich darin *freie Salzsäure* und sogenanntes *Algarothpulver* (Antimonoxychlorid) mit Leichtigkeit erkennen. Da nun das Zerspringen und explosive Umherstieben jener Antimonstängelchen in bald grössere bald kleinere Stücke nicht blos durch Ritzen oder Schlagen, sondern auch durch Temperaturerhöhung (nach meiner Beobachtung bei  $+160^{\circ}$  R.) erfolgt, so suchte ich die bei jenem Vorgange auftretenden flüchtigen Dämpfe in einer

an dem einen Ende verschlossenen langen, engen Glasröhre zu condensiren, um sie einer genaueren Prüfung unterwerfen zu können. Eine grosse Anzahl in dieser Richtung angestellter und sehr sorgfältig durchgeführter Versuche ergaben sämmtlich, in qualitativer Hinsicht durchaus gleiche, in quantitativer Hinsicht aber völlig verschiedene Resultate. Es entwickelt sich nämlich beim Erhitzen solcher Antimonstängelchen in, der atmosphärischen Luft keinen Zutritt gestattenden gläsernen Destillationsgefässen, ohne Ausnahme, *wasserfreies Antimonchlorid* (sogenannte Spiessglanzbutter), welches sich als eine starre, farblose, durchscheinende, krystallinische, weiche Masse an den kalten Innenwänden des Destillationsgefässes ansetzt. Die Menge dieses Chlorids in der explodirenden Metallmasse ist, wie gesagt, sehr verschieden, sie variirt, meinen Beobachtungen zufolge, zwischen 3,03 bis 5,83 p. C.

Es liegt die Vermuthung nahe, es möchte das Vorhandensein von wasserfreiem Antimonchlorid in jener Metallmasse vielleicht nur ein ganz *zufälliges* sein, indem aller Theorie schnurstraks entgegen unmöglich angenommen werden könnte, dass bei der Elektrolyse eines (sei es in Wasser oder in Salzsäure gelösten) *Chlorides* an der *Kathode* jemals eine Ausscheidung von *Chlor* stattfinde, aber wenn Beispiele der Art zur Zeit auch noch nicht bekannt sind, so kann doch hier in unserem Falle auf das Bestimmteste nachgewiesen werden, dass die in jener explodirenden Metallmasse enthaltene Chlorverbindung keineswegs als ein *blos zufälliger, rein mechanischer Gemengtheil* figurire. Denn wäre dies der Fall, so müsste sich das bekanntlich in Wasser so überaus leicht lösliche, ja an der Luft von selbst zerfliessende Antimonchlorid auch auf *rein mechanischem Wege durch blosses Ausspülen mit Wasser aus jener explodirenden Metallmasse entfernen* lassen können. Dem ist aber nicht so!

Ich habe im Vorgehenden gezeigt, dass das mit explodirenden Eigenschaften begabte Antimon in Wasser von *mittlerer Temperatur*, beim Ritzen keine besonders auffallende Erscheinung erkennen lasse. In der That kann man sorgfältig abgewaschene, ja selbst mit *siedendem* Wasser zuvor

einige Zeit lang behandelte Antimonstängelchen der Art, in einem Porcellanmörser, mit *kalt*em destillirten Wasser überschüttet, mittelst eines Pistills *anhaltend zerstoßen*, ohne dass man das Wasser im mindesten hierbei sich trüben oder eine saure Reaction annehmen sieht, was doch unstreitig erfolgen müsste, wenn jene Annahme von einer blossen *mechanischen Einsprengung* des Antimonchlorids gegründet wäre. Wenn ich nun auch zur Zeit noch nicht im Stande bin, ein klares Bild von jener scheinbar ganz anomalen Verbindung von Antimonchlorid mit metallischem Antimon zu entwerfen, so glaube ich doch durch den zuletzt angeführten Versuch bewiesen zu haben, dass von einer bloß *mechanischen Einmengung* von Antimonchlorid hier nicht wohl die Rede sein könne. Mir scheint das *Chlor* an der *Kathode*, bei der Elektrolyse eines Chlorides, mit dem Auftreten von *Silber* oder von *Silbersuperoxyd* an der *Anode*, bei der elektrochemischen Zerlegung von Silbernitrat in einer gewissen Relation oder Parallele zu stehen. Sei dem nun aber wie ihm wolle, so glaube ich durch vorstehende Thatsachen doch wenigstens *einige* dunkle Punkte in ein helleres Licht gestellt und vielleicht Veranlassung gegeben zu haben, dass das in Rede stehende höchst interessante Factum recht bald auch noch von *Andern* experimentell werde weiter verfolgt werden.

Was die Erhitzung betrifft, welche sich beim Ritzen des elektrolytisch gewonnenen Antimons momentan zu erkennen giebt, so ist dieselbe sehr bedeutend, indem die von mir dabei beobachtete Temperatur des Metalls fast in allen Fällen sich bis auf  $+200^{\circ}$  R. erhebt. Umwickelt man ein solches Antimonstäbchen vor dem Lädiren mit guter *Schiesswolle* (die meinen Beobachtungen zufolge bei  $184^{\circ}$  R. sich momentan zersetzt) oder mit einem Streifen *Stanniol*, und ritzt es alsdann an irgend einer Stelle, so erfolgt im ersteren Falle eine Entzündung, respective Verpuffung der Schiesswolle, im letzteren eine vollkommene Schmelzung des Zinns. Lässt man den Strom einer aus 3 Volta'schen Elementen bestehenden, stark geladenen Bunsen'schen Batterie durch einen circa 2 Linien dicken und 1 Zoll langen Antimonfaden gehen, so erfolgt gleichfalls ein

augenblickliches Zerstieben des Metallfadens, unter Ausstossung einer grossen Menge, blaues Lakmuspapier aufs stärkste röthenden, Antimonchloriddampfs; ganz dasselbe geschieht, wenn man eine kleine, mässig stark geladene Leidner Flasche mit dem elektrolytisch gewonnenen Antimonstabe entladet oder ihn mit dem einen oder dem anderen Ende der Inductionsspirale eines Ruhmkorff'schen Apparates in Verbindung setzt und dann das andere Ende des Inductionsdrahtes dem Antimonstabe so nahe bringt, dass ein Funkenstrom entsteht.

Zerbricht man einen elektrolytisch gewonnenen Antimonstab unter Wasser von mittlerer Temperatur in grobe Stücke, so sieht man, wie ich bereits oben angegeben, das Wasser sich weder erwärmen, noch im mindesten trüben; trocknet man aber einzelne grössere Fragmente der zerbröckelten Metallmasse schnell recht sauber mit weichem Fliesspapier ab und ritzt sie hierauf oder schlägt sie, in Papier gewickelt, leise mit einem Hammer, so erfolgt augenblicklich eine Zerstiebung der Fragmente und eine gleichzeitige Entwickelung von Antimonchloriddämpfen. Ich habe explodirende Antimonstäbchen *ein halbes Jahr* lang, locker in Baumwolle gepackt, in gewöhnlichen Pappschachteln aufbewahrt, ohne eine merkliche Abnahme ihrer Eigenschaften zu entdecken.

Dass die mehrerwähnte *Chlorverbindung* in der explodirenden Metallmasse bei dem Phänomene des Verpuffens oder Zerstiebens eine *Hauptrolle* spielt, dass überhaupt nur aus einer *stark gesäuerten Chlorantimonlösung* eine explodirende Metallmasse gewonnen werden könne, davon wird sich Jeder leicht überzeugen, der versucht, den räthselhaften Körper aus einem *andern, keine Chlorverbindung* enthaltenden Antimonsalze darzustellen. Weder aus dem Brechweinstein (dem weinsauren Antimonoxyd-Kali), noch aus dem sogenannten Schlippe'schen *Salze* (dem Schwefelantimon-Schwefelnatrium) vermochte ich ihn zu gewinnen.

Versetzt man eine officinelle Chlorantimonlösung so lange mit einer Auflösung von kohlsaurem Natron, bis die freie Salzsäure darin fast, jedoch nicht ganz neutrali-

sirt ist, und zerlegt diese Chlorantimon-Chlornatriumlösung mittelst der vorhin erwähnten ziemlich constant wirkenden kleinen Batterie, so gewinnt man nach Verlauf von circa 4 Tagen eine so starke, silberglänzende metallische Ablagerung, wie die ist, welche man schon innerhalb zweier Tage aus der gewöhnlichen officinellen stark sauren Chlorantimonlösung resultiren sieht. Die Metallablagerung erwies sich frei von Natrium, zeigte aber das Phänomen des Ausstossens dicker, weisser, ätzend saurer Dämpfe beim blossen schwachen Ritzen *nicht*; setzte man es aber einer *Erhitzung* oder auf einer Unterlage von Papier einem *starken* Stosse oder Schläge mit einem Hammer aus, so zeigte es das gleiche Phänomen wie das aus blosser Chlorantimonlösung gewonnene Produkt.

Schliesslich verdient auch noch angeführt zu werden, dass wenn man die Zerlegung der Chlorantimonlösung auf die Weise in Ausführung bringt, dass man die mit der Kathode verbundenen Kupferdrahtstifte, statt sie dem mit der Anode communicirenden Antimonstücke direct in der Flüssigkeit gegenüberzustellen, vielmehr in eine besondere mit der Chlorantimonlösung angefüllte mattgebrannte Thonzelle einsenkt, man vergeblich auf das Erscheinen einer explodirenden Metallmasse zu hoffen hat.

## 2. Ueber die Gewinnung eines sich nicht leicht zersetzenden Kupferoxydhydrats.

Die Darstellung eines reinen Kupferoxydhydrats ist bekanntlich, wegen seiner leichten Zersetzbarkeit in Folge seines locker gebundenen Hydratwassers, mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft. Folgende Methode giebt bei grosser Leichtigkeit und Sicherheit der Ausführung stets ein völlig untadelhaftes Präparat, welches selbst im feuchten Zustande oder mit warmem Wasser behandelt, nicht die allergeringste Zersetzung befürchten lässt. Man digerire zu dem Ende das bekannte, durch die unvollkommene Fällung einer Kupfervitriollösung mittelst Aetzammoniakflüssigkeit resultirende, gehörig ausgesüsste, körnig krystallinische, grüne basische Kupfersalz mit einer nicht zu schwachen Lösung von Aetzkali oder Aetznatron bei mitt-



lerer Temperatur, wobei man in wenig Augenblicken die grüne Farbe dieses basischen Salzes in eine schön himmelblaue Farbe, in die des reinsten Hydrats übergehen sieht. Das so dargestellte Präparat lässt sich wegen seiner körnig krystallinischen Structur mit grosser Leichtigkeit und in aller kürzester Zeit aussüssen, behält in mässiger Wärme getrocknet, ja selbst im *feuchten* Zustande willkürlich lange aufbewahrt, seine himmelblaue Farbe unverändert bei, und erweist sich bei genauer Prüfung als völlig rein. Eine wesentliche Bedingung zur Erzielung eines Hydrats von solch einer körnig krystallinischen Structur ist, dass das zu seiner Bereitung dienende grüne basische Salz gleichfalls zuvor diesen Aggregatzustand zeige. Diesen erzielt man aber sehr leicht, wenn man die Aetzammoniakflüssigkeit nach und nach zu einer *siedend heissen und fortan im Sieden zu erhaltenden* Kupfervitriollösung schüttet, und mit dem Zusetzen des Ammoniaks in dem Augenblicke aufhört, wo das sich ablagernde basische Salz eben Miene macht, eine schwach bläuliche Farbennüance anzunehmen.

### 3. Ueber eine neue Bereitungsweise von Bleisuperoxyd und Wismuthsuperoxyd.

Bisher war man bekanntlich der Ansicht, dass bei Behandlung von kohlen-saurem Bleioxyd mit einer Auflösung von Chlorkalk in der Wärme kein von Chlorblei freies Bleisuperoxyd gewonnen werden könne. Wenn man indess ein frisch bereitetes, noch feuchtes kohlen-saures Bleioxyd einigemal hintereinander mit oftmals erneuerter Chlorkalklösung in der Siedhitze behandelt, und zuletzt das auf diese Weise resultirende Superoxyd wiederholt mit heissem Wasser aussüsst, so erhält man dasselbe in der That frei von Chlorblei. Ja, meinen Beobachtungen zufolge, lässt sich selbst reines, *frisch gefälltes Chlorblei* mit Leichtigkeit, bei seiner Behandlung mit Chlorkalklösung in der Siedhitze *vollständig* zersetzen und in Bleisuperoxyd überführen. Kocht man nämlich frisch gefälltes (durch Zerlegung einer Auflösung von Bleinitrat mittelst Kochsalzsolution bereitetes) Chlorblei zu wiederholten Malen mit einer klaren, fil-

trirten Chlorkalklösung, so sieht man in kurzer Zeit ein körnig krystallinisches Bleisuperoxyd resultiren, das, gehörig mit heissem Wasser ausgesüsst, sich als vollkommen rein erweist. Die Thatsache, dass das Chlor im Chlorblei, dieser sonst so beständigen Chlorverbindung, durch den Sauerstoff der unterchlorigen Säure im Chlorkalk gänzlich ausgetrieben wird, ist besonders in theoretischer Beziehung beachtenswerth, und erscheint gewissermassen als ein Analogon zu der bekannten Erfahrung der Austreibung des Chlors durch Jod, bei dem Erhitzen einer Auflösung von chlorsaurem Kali mit letzterem, wobei als Endresultat reines jodsaures Kali entsteht.

Wenn es sonach erwiesen ist, dass *Chlorblei* durch die Behandlung einer Auflösung von Chlorkalk in der Siedhitze, gänzlich in Bleisuperoxyd übergeführt werden kann, so erscheint auch die Annahme, es könne ein mittelst kohlsaurem Bleioxyd und Chlorkalklösung bereitetes Superoxyd nie frei von Chlorblei erzielt werden, keineswegs als gerechtfertigt. Da indess auch bei dieser letzteren Darstellungsweise des Bleisuperoxyds ein längeres Aussüssen des Präparats mittelst heissen Wassers eine eben so nothwendige Bedingung ist, wie erfahrungsmässig bei seiner Gewinnung aus Mennige und Salpetersäure, so lag mir daran, einen einfacheren Weg zur Bereitung dieses besonders in der neueren Zeit zu technischen Zwecken vielfach in Anwendung kommenden Körpers zu ermitteln. Es gelang dies auf folgende Weise, nach deren genauer Befolgung man sich eines vollkommen reinen Präparats stets versichert halten darf. Man versetze eine concentrirte (*nicht zuvor angesäuerte*) Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd (selbst eine trübe durchs Filter gehende Lösung dieses Salzes erweist sich als brauchbar) in der Siedhitze mit einer frisch bereiteten vollkommen klaren Auflösung von Chlorkalk, und zwar in einem solchen Verhältniss, dass dadurch nicht die ganze in Arbeit genommene Menge des Bleiacetats zerlegt wird, sondern ein Theil unzersetzten Salzes in Lösung bleibt, fahre dann mit dem Erhitzen noch einige Zeit fort, lasse absetzen, entferne die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit,

ersetze solche durch eine Portion frischer Chlorkalklösung, und wiederhole dies so oft, unter fortwährendem Erhitzen des Ganzen, bis das Superoxyd die bekannte dunkelbraune Farbe angenommen. Ein auf diese Weise bereitetes Superoxyd hat ein körnig krystallinisches Ansehen, lässt sich in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit äusserst leicht aussüssen und erweist sich völlig frei von Chlor.

Zur schnellen Erzeugung eines *Wismuthsuperoxyds* hat folgendes Verfahren mir stets ein erwünschtes Resultat ergeben: Man bringe Natronhydrat in einer etwas weiten schmiedeisernen Schale in glühenden Fluss, warte ab, bis dasselbe ganz ruhig, ohne Blasenwerfen fliesst, und trage dann, unter fortwährendem Umrühren mit einem Eisenspatel, in kleinen Portionen, basisch salpetersaures Wismuthoxyd (sogenanntes *Magisterium bismuthi*) ein; fahre, wenn eine gehörige Quantität des basischen Salzes eingetragen, noch so lange mit dem Erhitzen und Umrühren der Masse fort, bis sie fast schwarz oder schwarzbraun gefärbt erscheint, giesse sie dann auf eine Stein- oder Eisenplatte aus, pulvere und behandle sie in der Siedhitze mit Wasser, lasse das röthlichbraun erscheinende Pulver sich absetzen und digerire es schliesslich in der Kälte mit verdünnter reiner Salpetersäure, süsse es endlich gehörig mit Wasser aus und trockne es. Die Farbe des auf diese Weise gewonnenen Superoxyds ist der des Bleisuperoxyds völlig gleich.

#### 4. Ueber die Entstehung von Untersalpetersäure und Salpetersäure durch Decomposition der atmosphärischen Luft mittelst Inductionselektricität.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass bei wiederholten elektrischen Entladungen, insbesondere bei dem öfteren Entladen einer innerhalb eines begrenzten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Raumes aufgestellten Lane'schen Flasche, sich in kurzer Zeit ein deutlicher Geruch nach Untersalpetersäure zu erkennen giebt. Um nun eine solche Decomposition der atmosphärischen Luft durch statische Elektricität auf eine recht instructive, dabei äusserst einfache Weise, in einer verhältnissmässig ganz kurzen Zeit

einen grösseren Zuhörerkreise vorzuführen, dürfte die Benutzung der mittelst eines Ruhmkorff'schen Apparats erzeugten Inductionselektricität ganz besonders zu empfehlen sein. Es ist zur Anstellung dieses lehrreichen Versuches nichts weiter nöthig, als eine circa 4—6 Zoll weite Glaskugel, oder in Ermangelung einer solchen, eine gewöhnliche Glasflasche von entsprechender Grösse, an zwei diametral gegenüberliegenden Seiten mittelst eines kleinen Drillbohrers zu durchbohren und in die so erhaltenen zwei Oeffnungen 2 Platindrähte (etwa mit Siegelack) derart zu befestigen, dass ihre aufs feinste zugespitzten Enden im Innern der Glaskugel sich etwa (je nach der Wirksamkeit des Inductionsapparates) auf 2—3 Linien gegenüberstehen. Die ausserhalb der Kugel hervorragenden Enden dieser Platindrähte werden zu kleinen Oehren umgebogen und die entblössten Enden der Inductionsspirale darin eingehakt. Sorgt man dafür, dass die in der Glaskugel eingeschlossene Luft einen hohen Grad von Trockenheit zeigt, verschliesst hierauf die Kugel mit einem gut passenden Kork, und setzt dann, unter Mitankwendung einiger Bunsen'schen Elemente, den Inductionsapparat in Thätigkeit, so gewahrt man oft schon nach Verlauf von 15—30 Minuten eine nicht unbedeutende Menge gelblich gefärbter Dämpfe von Untersalpetersäure. Oeffnet man die Kugel, so erkennt man auch durch den Geruch ganz deutlich das Vorhandensein genannter Säure. Senkt man in dieselbe einen schmalen, mit Jodkalium haltigem Kleister bestrichenen Papierstreifen, so sieht man diesen augenblicklich sich intensiv dunkelblau färben. Man könnte versucht werden, diese letztgenannten Reactionen dem Vorhandensein von sogenanntem Ozon zuzuschreiben, indess dem widerspricht folgender Versuch auf das Bestimmteste.

Man schwenke die Glaskugel mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure aus, lasse von Neuem noch einige Zeit lang die Elektricität von einer Drahtspitze zur andern überströmen, und prüfe dann die in ein kleines Reagensglas ausgeschüttete Schwefelsäure durch Hinzufügung einer Messerspitze voll reinen, durch Alkohol gefällten vollkommen trocknen Eisenvitriols, so wird man

letzteren augenblicklich die so charakteristische bräunliche oder violettrothe Farbe annehmen sehen, wodurch sich bekanntlich stets das Vorhandensein einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs zu erkennen giebt. Schüttet man in die zuvor sorgfältig gereinigte Glaskugel, anstatt Schwefelsäure etwas destillirtes Wasser, so nimmt dasselbe nach längerer Einwirkung der Elektrizität so viel Salpetersäure auf, dass man nach deren Sättigung mit einer entsprechenden Quantität kohlelsauren Natrons und langsamen Abdampfen, krystallisirten Salpeter ganz unzweideutig hervorgehen sieht.

Aus dem Mitgetheilten und aus längst schon früher von Anderen beobachteten Thatsachen ähnlicher Art folgt, dass, da in der atmosphärischen Luft zu allen Zeiten freie Elektrizität vorhanden ist, stets grössere oder geringere Mengen freie Salpetersäure darin dürften anzutreffen sein; denn wenn auch die Anwesenheit derselben zur Zeit nur erst in stark befruchtenden *Gewitterregen*\*) hat constatirt werden können, so ist doch nicht zu bezweifeln, dass es über kurz oder lang auch wohl noch gelingen werde, sie *direct* in der *Atmosphäre* nachzuweisen.

##### 5. Ueber das Schwarzfärben und Hochätzen des Zinks.

Die von Dr. M. Pettenkofer gemachte interessante Beobachtung, der zufolge die sowohl mit der sogenannten Braconnot'schen Tinte (bekanntlich einer Auflösung von gleichen Gewichtstheilen krystallisirtem Grünspan und Salmiak in 10 Theilen Wasser), wie die mit anderen Kupfergalzsolutionen auf Zink erzeugten schwarzen Schriftzüge, aus einer Art *amorphem Messing* oder einer Legirung von Kupfer und Zink bestehen, gab Veranlassung, zu versuchen, ob, da Messing und ähnliche Zinkkupfer-Legirungen sich zu reinem Zink bekanntlich *elektronegativ* verhalten, es möglich sein werde, dieses Verhalten zu benutzen, um

---

\*) Ducros wies unter andern freie Salpetersäure auch in *Hagelkörnern* nach, die während eines Gewitters im Jahre 1842 in der Stadt Nimes niedergefallen waren. (*Journ de Pharm. et de Chim.* 1845. p. 273.)

derartige Schriftzüge durch theilweise Wegätzung ihrer Zinkumgebung im *haut-relief* hervortreten zu lassen. Mir ist dies auf folgende Weise gelungen.

Unter allen Compositionen zur Erzeugung recht intensiv schwarz erscheinender Schriftzüge auf Zink, bin ich bei der nachfolgenden, als diesen Zweck am besten erfüllenden, stehen geblieben: Man löse nämlich 2 Gewichtstheile krystallisirtes salpetersaures Kupferoxyd und 3 Gewichtstheile krystallisirtes Kupferchlorid in 64 Gewichtstheilen destillirten Wassers auf und füge dieser Lösung dann noch 8 Gewichtstheile Salzsäure von 1,1 spec. Gew. hinzu. Diese schwach bläulich gefärbte Flüssigkeit hat die Eigenschaft, ein mit verdünnter Salzsäure, unter Mitwirkung von etwas feinem Sand blank geschleuertes Zinkblech, bei dessen Eintauchen momentan intensiv *sammelschwarz* zu färben. Zieht man ein so behandeltes Zinkblech *sogleich* nach geschehener Eintauchung aus der Flüssigkeit wieder hervor, spült dasselbe behende und ohne allen Zeitverlust mit einer grösseren Menge reinen Wassers ab, und lässt es hierauf trocknen, so sieht man den schwarzen Ueberzug sehr fest dem Zinke adhären, und liegt die Vermuthung nahe, es möchte die genannte Flüssigkeit vielleicht in manchen Fällen, als Anstrichfarbe für Zink, insbesondere für Zinkdächer, eine vortheilhafte Anwendung finden können.

Zum *Hochätzen* des Zinks bedarf es nichts weiter, als ein mit jener Flüssigkeit beschriebenes, nicht allzudünnes Blech, nach erfolgter Trocknung der Schriftzüge. in höchst verdünnte Salpetersäure (bestehend aus 1 Gewichtstheil Säure, von 1,2 spec. Gew., und 8 Gewichtstheilen Wasser), je nach Bedarf, 1 bis 3 Stunden einzulegen. Das zu den aus sogenanntem amorphen Messing bestehenden Schriftzügen sich elektropositiv verhaltende Zink wird hier nach und nach bis zu einer gewissen Tiefe aufgelöst oder weggeätzt, während die Schriftzüge auf dem Bleche fast in unveränderter Gestalt *en relief* stehen bleiben. Es würde mich freuen, wenn so behandelte Zinkplatten vielleicht für künstlerische oder sonstige industrielle Zwecke sich geeignet zeigen möchten.

## 6. Ueber das Verhalten einiger ätherischer Oele zu wasserfreiem Chlor.

Benetzt man etwa ein haselnussgrosses, locker zusammengedrücktes Bäschchen trockene Baumwolle mit rectificirtem *Terpentinöl* oder mit rectificirtem *Spiköl*, und senkt dasselbe, an einem Draht befestigt in eine mit vollkommen trockenem Chlorgas, gefüllte, circa 3 Pfund Wasser fassende, Flasche, so sieht man *sofort* eine Menge weisser Dämpfe in letzterer aufsteigen und wenige Augenblicke darauf das Oel, unter Ausstossung einer grossen Menge von Russ, in *Flamme* ausbrechen. Bei gleicher Anwendung von Rosmarinöl, Thymianöl und Citronenöl findet meist nur eine oberflächliche Verkohlung des Baumwollbäschchens, niemals eine Entflammung jener Oele statt. Rectificirtes Steinöl und Benzol verhalten sich völlig indifferent.

## 7. Ueber die Zerstörung von Baumwolle und Leinen in gemischten Wollenzeugen.

Handelt es sich darum, Baumwolle und Leinen in alten abgetragenen gemischten Wollenstoffen, unbeschadet der Wolle (etwa behufs einer Benutzung der letzteren zu sogenannter Kunstwolle) gänzlich zu zerstören, so zeigt sich hierzu die *concentrirte Schwefelsäure* im hohen Grad geeignet. Aus dem Verhalten derselben zur Baumwolle in Leinengeweben, bei der bekannten Leinwandprobe, war zu schliessen, dass, da erfahrungsgemäss Schaafwolle von concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht corrodirt wird, diese Säure ein brauchbares Mittel abgeben werde, den genannten Zweck zu erreichen. Dem ist in der That so. Ueberschüttet man zu dem Ende die gehörig sortirten wollenen, zum Theil mit Leinen und Baumwolle untermischten, völlig getrockneten Lumpen in einem bleiernen oder gusseisernen wohl zu bedeckenden Gefässe mit concentrirter Schwefelsäure, in der Art, dass dieselbe durch und durch von Säure imprägnirt erscheinen, und überlässt sie so 10—15 Minuten sich selbst, so findet man, dass alles Leinen und alle Baumwolle zerstört und in eine kleisterähnliche Masse verwandelt, dagegen die Wolle

völlig erhalten ist. Presst man nun von dem feuchten Magma die überflüssige Säure sorgfältig ab, wirft die etwas auseinander gerissene Masse sodann portionweise mittelst eines gabelförmig gestalteten Eisens in eine grössere Menge kalten Wassers, wäscht sie darin, unter jeweiligem Erneuern des Wassers, oberflächlich einigemal aus, und überschüttet sie dann schliesslich noch mit einer verdünnten Lösung von Soda, so sieht man die Wolle, in Folge der hierbei tumultuarisch entweichenden Kohlensäure, sich lockern und zugleich in einen Zustand versetzt, in welchem sie sofort zu dem oben angedeuteten Zweck verarbeitet werden kann.

---

## LXXXVIII.

### Notizen.

1) *Ueber den gegenwärtigen Standpunkt der Erzeugung und Verarbeitung des Aluminium in Frankreich*

hat Prof. A. Schrötter der k. Akad. d. Wissensch. einen Bericht erstattet (Sitzungzber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 28. No. 2), aus welchem wir Folgendes entnehmen:

Herr Dr. Wilhelm Schwarz, Sectionsrath und Canzleidirector im k. österr. Consulate zu Paris, fasste den glücklichen Gedanken, eine Sammlung verschiedenartiger Gegenstände aus Aluminium und mehreren seiner Legirungen, wie derlei gegenwärtig in Paris in täglich wachsender Menge verfertigt werden, zusammenzustellen und nach Wien zu senden.

Herr Deville hat von dem unbeschränkten Credite, welchen ihm Kaiser Napoleon III. zur Ausführung seiner Versuche im Grossen bewilligte, nur 36,000 Francs verbraucht.

Bezüglich der Eigenschaften des Aluminiums führt der Verf. an, dass wir dieselben noch nicht mit hinreichender Schärfe kennen, da fast alle Versuche sie zu erforschen nicht mit ganz reinem Metalle angestellt wurden.