die Meinung von dem meteorischen Ursprung dieser Masse nicht theile. Das königl. mineralogische Museum hat nach der Zeit eine ansehnliche Menge Stücke dieser angeblichen Meteormasse durch die Güte des Hr. Al. v. Humboldt, dem sie durch den Oberlehrer Hr. Prowe in Thorn geschickt waren, und des Hr. Generalmajor Baeyer erhalten. Durch die Untersuchung dieser, so wie auch noch anderer Stücke haben nicht allein der Berichterstatter, sondern auch mehrere seiner Freunde sich überzeugt, dass sie mit der noch theilweise eingemengten Holzkohle vollkommen das Gepräge von Eisenschlacken tragen. Da sie nun weder die äussere Beschaffenheit noch die chemische Zusammensetzung einer Meteormasse haben, so kann man sie unmöglich für eine solche halten, wenn man auch nicht angeben kann, ob je bei Thorn ein Eisenwerk bestanden, und es auffallend ist, dass die Schlacken auf eine so grosse Strecke verbreitet gefunden werden. Gewiss ist das Eisenwerk in sehr früher Zeit da gewesen, da wegen des in der Schlacke eingemengten reinen Eisens die Schlacke denen, die bei Luppenfeuern oder Stücköfen erhalten werden, und die in sehr früher Zeit üblich waren, gleichen.

LIII.

Verhalten des Zuckers gegen schwefelsaures Kupferoxyd und Alkalien.

Von

Dr. J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. W. Bd. XII.)

Vogel suchte zuerst das Verhalten der Zuckerarten gegen Metallsalze näher zu erörtern*). J. A. Buchner stellte sich, unabhängig von Vogel, dieselbe Aufgabe

*) Schweigger, Journal f. Chemie u. Physik. XIII. Bd., S. 162.

und erhielt viele Resultate*), welche die Angaben Vogel's bestätigen, andere aber, die selben widersprechen. Beide Forscher richteten ihr Hauptaugenmerk auf das Verhalten der Zuckerarten gegen essigsaures Kupferoxyd, während jenes zum schwefelsauren Kupferoxyd ziemlich kurz beschrieben ist, ja es sogar zweifelhaft bleibt, ob das, durch Einwirkung des Rohrzuckers auf das Kupfersalz entstehende schwere Pulver reines Kupfer, oder ein Gemenge davon mit Kupferoxydul sei.

Meine eigenen Beobachtungen mögen dazu dienen, die Arbeiten vorgenannter Herren über das Verhalten des Rohr- und Stärkezuckers gegen schwefelsaures Kupferoxyd etwas zu vervollständigen.

Werden concentrirte wässrige Lösungen von gleichen Theilen Kupfervitriol und reinem Rohrzucker mit einander vermischt, so tritt sogleich keine Aenderung in der Flüssigkeit ein, beim Kochen verwandelt sich aber die anfangs rein blaue Farbe derselben in eine blaugrüne, die immer mehr ins Grüne übergeht, bis sie nach längerem Erhitzen rein dunkelgrün geworden, wobei jedoch die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt. Diese Farbe ändert sich weiter ins Dunkelbraune um, und die Flüssigkeit verliert ihre Durchsichtigkeit. Die Ursache dieser Erscheinung ist die Abscheidung eines festen Körpers in der Flüssigkeit, der darin vertheilt, anfangs im durchgelassenen Licht dunkel braunschwarz, im auffallenden Lichte jedoch dunkel kupferroth erscheint, dann aber immer lichter wird, und endlich eine rein kupferrothe Farbe annimmt. Ein kleiner Theil dieses Körpers setzt sich fest an den Wänden des Kochgefäßes an und zeigt schönen Metallglanz, der andere Theil fällt nach Entfernung der Wärmequelle in Pulverform rasch zu Boden und die darüber stehende Flüssigkeit ist dunkel smaragdgrün. Kocht man noch länger (durch mehrere Stunden) unter beständigem Ersatze des verdampften Wassers, so wird die Flüssigkeit dunkelbraun, verliert ihre Dünnsflüssigkeit und bekommt einen eigenthümlichen, an gebrannten Zucker erinnernden Geruch.

*) Schweigger, Journ. f. Chemie u. Physik. XIV. Bd. S. 224.

Der erwähnte kupferfarbene, schwere Niederschlag ist nach Abgiessen der grünen Flüssigkeit leicht und vollständig mit kochendem Wasser auszuwaschen. Er erscheint nun lichtkupferroth, nimmt unter dem Polirstahl schönen Metallglanz an, bedeckt sich aber an der Luft rasch mit einem dünnen braunrothen Ueberzuge, der sich durch Behandeln mit Ammoniak leicht wieder entfernen lässt. In jeder andern Beziehung zeigt dieser Körper gleiche Eigenschaften wie das reine Kupfer, und hat vor dem von Böttger dargestellten Kupferpulver*) den Vorzug fast vollkommener Reinheit, während letzteres, wie ich mich mehrfach überzeugte, auf keine Weise zinkfrei erhalten werden kann.

Nimmt man Stärkezucker statt Rohrzucker, so zeigt sich gleich nach dem Erwärmen der Mischung eine schöne, smaragdgrüne Färbung und die Abscheidung des metallischen Kupfers, so wie die zuletzt eintretende braune Färbung der Flüssigkeit erfolgt rascher, als bei Anwendung von Rohrzucker. Die verhältnissmässig kleine Menge von Kupfer, welche sich nach der Bräunung der Flüssigkeit abscheidet, ist, so wie die unter gleichen Umständen bei Anwendung von Rohrzucker erhaltene rothbraun gefarbt, giebt jedoch nach Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure ein Metallpulver von reiner Kupferfarbe.

Bekanntlich ändert Kupferoxyd-Hydrat selbst während dem Trocknen bei 15 bis 25° seine anfangs schön grünblaue Farbe immer mehr ins Schmutzig-Blaugrüne um. Von mir vor mehreren Jahren mit aller Sorgfalt dargestelltes Kupferoxydhydrat hat selbst bei Aufbewahrung im lufttrocknen Zustande noch bedeutend nachgedunkelt. Auf gewöhnliche Weise bereitet, kann also diese Verbindung nicht als Malerfarbe benutzt werden, wozu sie sich wegen ihrer grossen Vertheilbarkeit und Deckkraft vortrefflich eignen würde. Der folgende Versuch führte mich zu einer Darstellungsweise des Kupferoxyd-Hydrates, nach welcher es bereitet, nicht nur beim Trocknen kein Hydratwasser

*) Liebig *Annalen*. XXXIX. Bd. S. 172.

abgiebt und jahrelang seine Farbe behält, sondern auch letztere beliebig nüancirt werden kann.

Bringt man frisch gefälltes und mit kaltem Wasser ausgewaschenes Kupferoxyd - Hydrat in eine Lösung von einem Theile Rohrzucker und acht Theilen Wasser, der etwas Aetzkali zugesetzt ist, und erwärmt dann, so färbt sich der Niederschlag in der Flüssigkeit anfangs schmutziggelblichgrün; bei fortgesetztem, acht bis zwölf Minuten langem Kochen wird die Farbe immer reiner und lichter grün, bis ins lichteste Grasgrün; bei noch längerem Erhitzen geht aber auch diese Farbe ins Gelblichgrüne, Gelbbraune über und endlich hat sich Kupferoxydul-Hydrat gebildet. Letzteres erscheint selbst bei 200maliger linearer Vergrößerung vollkommen amorph und geht beim Abfiltriren und Auswaschen wie so viele Körper im amorphen Zustande (Phosphor, Schwefel, schwefelsaurer Baryt, oxalsaures Kupferoxyd, Unterhefe etc.) leicht durch ein dünnes Papierfilter.

Zur vollständigen Umwandlung des Kupferoxyd-Hydrates in Kupferoxydul-Hydrat sind unter obigen Umständen mehrere Stunden erforderlich, mittelst Stärkezucker genügt hierzu eine Stunde. Die vom Kupferoxydul-Hydrat abfiltrirte Flüssigkeit schmeckt, wenn Zucker im Ueberschuss vorhanden war, sehr süß, nicht metallisch, jedoch etwas alkalisch und zeigt sich klar und farblos. Diese Flüssigkeit enthält Oxalsäure, denn nach Uebersättigen mit Salzsäure und Versetzen mit Ammoniak entsteht durch Chlorcalcium ein weisser Niederschlag, der alle Eigenschaften des oxalsauren Kalkes besitzt.

Wird der eben beschriebene Versuch unterbrochen, sobald der Niederschlag in der Flüssigkeit die gewünschte grüne Farbennüance angenommen, und wird abfiltrirt, so ist das Filtrat dunkel blaugrün, liefert aber beim weiteren Kochen noch eine beträchtliche Menge von Kupferoxydul-Hydrat. Der mit Wasser ausgewaschene grüne Niederschlag löst sich in verdünnten Säuren ohne Aufbrausen und ist Kupferoxyd-Hydrat, das selbst bei 100° getrocknet werden kann, ohne Hydratwasser zu verlieren und sich dunkel zu färben.

Solches Kupferoxyd - Hydrat zieht nach jahrelangem Aufbewahren in unvollkommen verschlossenen Gefässen Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an und löst sich jetzt in verdünnten Säuren unter Aufbrausen. Eine vorgenommene Analyse desselben lieferte:

Kupferoxyd	73,90 Theile
Kohlensäure	8,97 „
Wasser	16,89 „
Bleioxyd, Thonerde, Schwefelsäure	Spuren
Summe	99,76 Theile

welche Zusammensetzung nahezu der Formel $9\text{CuO}, 2\text{CO}_2, 9\text{HO}$ entspricht.

Ich versuchte nun diesen grünen Niederschlag auf einfachere Weise darzustellen. Ich kochte nämlich eine Lösung von einem Theile Kupfervitriol in vier Theilen Wasser nach Zusatz von einem Theile Rohrzucker so lange, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit in eine blaugrüne übergegangen, wozu 3 bis 10 Minuten Zeit gehören. Sodann wurde die gekochte Flüssigkeit mit so viel kaltem Wasser versetzt, dass sie nahe eine Temperatur von 80° hatte, und nachher mit einer gesättigten kalten Aetzkali-Lösung gefällt, jedoch ohne einen Ueberschuss des Alkalis anzuwenden: die Flüssigkeit behielt also schwach saure Reaction. Es entstand sogleich ein grüner Niederschlag, dessen Nüancirung ich durch mehr oder minder langes Erwärmen der Flüssigkeit in meiner Macht hatte. Dieser Niederschlag lässt sich leicht abfiltriren und auswaschen; das Filtrat kann wieder zur Darstellung neuer Mengen des Niederschlages benutzt werden. Die Analyse und weitere Prüfung ergab, dass der so gebildete grüne Körper ebenfalls nur Kupferoxyd-Hydrat sei, wie das früher beschriebene hartnäckig das Hydratwasser zurückhalte, also als grüne Farbe Verwendung finden könne.

Dass sich das Aetzkali durch das billigere Aetznatron ersetzen lasse, bedarf kaum der Erwähnung. Aber selbst kohlensaure Alkalien leisten gleiche Dienste, denn nach Zusatz derselben zu der zuckerigen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bei 80 bis 100° tritt sogleich hef-

tiges Aufschäumen in Folge entweichender Kohlensäure ein, und hat man keinen Ueberschuss des kohlen-sauren Kalis angewandt, so wie genügend lang erwärmt, so enthält der dadurch gebildete grüne Niederschlag blos Kupferoxyd und Wasser; er dürfte somit die billigste arsenfreie Kupferfarbe darstellen.

LIV.

Ueber das Aethal.

Von

Heintz.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Diese beim Verseifen des Wallraths entstehende Substanz besteht hauptsächlich aus dem Alkohol analog zusammengesetzten Körpern, d. h. die Bestandtheile derselben sind alle der allgemeinen Formel $C_nH_n + 2O_2$ gemäss zusammengesetzt. Früher glaubte man, diese Substanz sei eine reine Substanz, und bestehe aus $C_{32}H_{34}O_2$. Hr. Heintz hat aber vor längerer Zeit nachgewiesen, dass der bei mehrfachem Umkrystallisiren des rohen Aethals aus Alkohol erhaltene Körper ein Gemisch aus zwei Substanzen ist, die er durch die Namen Stethal ($C_{36}H_{38}O_2$) und Aethal ($C_{32}H_{34}O_2$) bezeichnet hat. Bei der Untersuchung der bei diesem Umkrystallisiren im Alkohol gelöst gebliebenen Substanz konnte zwar die Gegenwart auch dieser beiden Körper dargethan werden. Ausserdem aber sind darin noch andere enthalten, die zwar nicht im reinen Zustande dargestellt werden konnten, deren Existenz aber eben so gewiss erwiesen wurde, wie die des Aethals und Stethals, welche ebenfalls nicht chemisch rein bekannt sind. Um diese Körper in eine Form überzuführen, in der sie leichter trennbar sind, wurde die nach Verdunstung des Alkohols, worin sich die zu untersuchende Substanz gelöst befand,