Fortgesetzte Untersuchungen über die aromatischen Kohlenwasserstoffe liessen Thomsen die Genauigkeit dieser Zahlen bezweifeln, und da es, bei der kleinen Menge des aus Hippursäure dargestellten Produkts, nicht möglich war, die Reinheit des Benzols ganz zu sichern, so wurden zwei weitere Versuchsreihen ausgeführt, die eine mit Kahlbaum'schem krystallisirtem, thiophenfreiem Benzol, die andere mit Benzol, welches von Schuchardt in Görlitz aus Benzoësäure dargestellt war.¹⁾ Die Verdampfung des Benzols erfolgte durch Erwärmung, denn für die Temperatur des Dampfes wird 36° und 38° angegeben. Als Resultat dieser beiden Versuchsreihen wurden 800010 cal. und 799280 cal. für Dampf von 18° gefunden.

Vergleicht man die Resultate der zweiten Versuchsreihe mit den unsrigen, so findet man die vollständigste Uebereinstimmung. Die Mittelwerthe 787950 und 787488 könnten nicht genauer zusammenfallen, als es hier geschieht. Und da, wie oben gezeigt ist, unsere Bestimmungen mit denen von Berthelot stimmen, so sind auch die Resultate dieser Versuchsreihe von Thomsen mit denen von Berthelot gleich. Wenn aber drei verschiedene Beobachter drei gleiche Resultate erhalten, so kann an der Richtigkeit derselben doch kaum gezweifelt werden. Wir müssen daher dieser von Thomsen verworfenen Versuchsreihe eine grössere Bedeutung zuschreiben, als den anderen.

Durch welche Ursachen die hohen Zahlen der ersten, dritten und vierten Versuchsreihe herbeigeführt wurden, lässt sich selbstverständlich nur vermuthungsweise erörtern. Die Bedingungen, unter denen die zweite Versuchsreihe ausgeführt wurde, scheinen denen der übrigen nicht ganz gleich zu sein. In den letzteren wurde das Benzol durch künstliche Erwärmung in dem, unmittelbar unter dem Calorimeter befindlichen, Universalbrenner verdampft, während bei der zweiten Versuchsreihe von einer Erwärmung nicht die Rede ist. Es liegt daher die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die den sämtlichen Thomsen'schen Bestimmungen eigenthümlichen, hohen, Werthe durch eine Wärmeübertragung von dem Universalbrenner auf das Calorimeter bedingt seien.

Die Ceritoxide in praktischer Anwendung;

von

Dr. J. R. Strohecker.

Im Anschlusse an meine vorige Abhandlung²⁾ „Ceritoxide u. s. w.“, soll hiermit zur Kenntniss der Chemiker

¹⁾ Thermochemische Unters. 4, 59.

²⁾ Dies Journ. [2] 33, 132.

gebracht werden, wie die praktische Anwendung, welche Ce_2O_3 und Ce_3O_4 unbekannter Weise seit Jahren als Farben von Bauziegeln haben, in höherem Grade merkwürdig und deshalb eingehender Berücksichtigung werth ist; ferner will ich mich darüber aussprechen, welche Aussichten die Untersuchung der Hainstädter Cerithone für die Malerei bietet, welche agrikulturchemischen und pharmaceutischen Gesichtspunkte sich dabei geltend machen.

Wie in der vorigen Abhandlung angegeben, liefert die Hainstädter Thonschicht Nr. I (roth) schwach gebrannt orangerothe, stark gebrannt lederfarbige, die braunkohlenhaltige IIa citronengelbe, IIb und III wieder orangerothe Bauziegel. Mischungen der Schichten I, IIb und III verhalten sich qualitativ ebenso, wie diese einzelnen für sich.

Die hart gebrannten lederfarbigen Ziegel der Schicht Nr. I sind durch ihre Farbe, welche denselben einen ganz besonders guten Eindruck von Reinlichkeit verleiht und dadurch die aus denselben aufgeführten Bauten besonders geschmackvoll erscheinen lässt, chemisch merkwürdig; denn Ce_2O_3 ist in den schwach gebrannten orangeroth. Es liegt also nahe, dass durch die höhere Temperatur eine Verdichtung und dadurch Farbenänderung des Ce_2O_3 eintreten werde oder könne; und in der That findet man dafür dadurch eine Bestätigung, dass das aus concentrirter Lösung durch Alkali gefällte Cerhydroxyd getrocknet und erhitzt lederbraun ist, wogegen das orangerothe Ce_2O_3 nach der vorigen Abhandlung in höchst feiner Vertheilung in schwächerer Glühhitze (Rothgluth) gewonnen wird. Dafür jedoch, dass in der Temperatur, bei welcher die lederfarbigen Ziegel fabricirt werden, eine basische Verschmelzung des als Hydroxyd im Thone enthaltenen Ce_2O_3 mit dem Thonsilicate eintritt, hat sich ein Anhaltspunkt nicht gefunden; auch darf dies bis heute in Bezug auf die, in voriger Abhandlung erwähnte, silbergraue Nuance, welche in noch höherer Temperatur eintritt, noch nicht behauptet werden, da das Ce_2O_3 selbst für sich allein diese Abänderung annehmen kann. Sehr wichtig für diese Bauziegel und für die Chemiker belehrend ist der Umstand, dass der geringe, vom Schwefelkies des Syenits herrührende Eisengehalt, welchen die Analyse des rothen Hainstädter Thons Nr. I angiebt, auf die Farbe des Fabrikats keinen Einfluss übt, wogegen ein wesentlicher Eisengehalt des cerführenden Baumaterials, wie weiter unten zur Sprache kommt, dessen Farbe mitbestimmt.

Die orangefarbigen Bauziegel übertreffen durch ihr Aussehen die vorigen. Sie enthalten Ce_2O_3 in dem gewohnten Normalzustande, welchen der Chemiker zur Erkennung desselben begehrt, um es von Fe_2O_3 definitiv zu unterscheiden. In der stattgehabten Untersuchung ist es zweimal erhalten worden: einmal durch Glühen von Ce_2F_6 an der Luft, dann von Cersalz, welches vorher mit NH_3 versetzt worden war. Die Stärke der Bauziegelfarbe ist je nach dem Ce_2O_3 -Gehalte ihres Thones verschieden.

Die citronengelben Bauziegel, welche aus dem braunkohlenhaltigen Thone Nr. IIa erhalten werden, verdanken ihre Farbe, wie in voriger Abhandlung schon gesagt, der Reduction des Ce_2O_3 durch C der Braunkohle zu Ce_3O_4 ; sie sind ein Gegenstand von grösster Seltenheit und durch ihre Farbe als Reductionsprodukt des Ce_2O_3 ein Reactionsobject, an welchem die Gegenwart des Cers vorzüglich genau erkannt wird. Ueberhaupt sind die Ceritziegel durch ihre Farben chemische Reactionsobjecte und dienen deshalb den Chemikern zur Instruction, beziehungsweise Beurtheilung der Analysen der Hainstädter Thone.

An den aus Hainstädter Baumaterial aufgeführten Gebäuden kann man besser als an einzelnen Ziegeln Ueberzeugung von den Cerfarben nehmen, weil diese, von ganzen Bau façaden reflectirt, deutlicher zum Bewusstsein kommen. Deshalb ist es nothwendig auf die bezüglichlichen Bauten hiermit aufmerksam zu machen. Solche aus den lederfarbigen Ceritziegeln ganz oder theilweise aufgeführte finden sich zu Frankfurt am Main in der Palmstrasse, Bergerstrasse, Schleidenstrasse, Töngesgasse, Schäfergasse, am Schillerplatze, Mittelweg, in der Kaiserstrasse, Töpfergasse, am Götheplatze, Oederwege u. s. w.; aus orangerothern Ceritziegeln sind ebendasselbst erbaut: das Polizeigefängniß an der verlängerten Zeil, nebenan theilweise der Justizpalast, die Mauer des zoologischen Gartens u. s. w.; aus den citronengelben Ceroxyduloxyd-Ziegeln: zu Hanau eine Villa bei dem Westbahnhofe und zu Frankfurt am Main ein Haus an der verlängerten Zeil. Ausserdem sind zu Hainstadt und in dessen Umgebung die Bauernhäuser aus ganz schwach gebrannten, von Farbe auffälliger Weise hellfleischrothen und isabellgelben Ceritziegeln erbaut; zugleich sind ihre Dächer mit Ziegeln gedeckt, die weithin im Sonnenlichte eine besondere chemische Natur verkündigen. Ferner hat man Röhren aus dem gleichen Materiale.

Wunderbar ist es fast, wie die Chemiker so lange an

den Bauten aus Ceritziegeln — nach chemischen Begriffen künstliche Edelsteine — vorübergehen konnten, ohne an deren Farben etwas anderes als das gemeine Eisenoxyd zu erkennen, welches die Ziegel blutroth färbt; indessen existiren zwischen den normalen Eisenoxydziegeln und den normalen Ceritziegeln eine so grosse Menge von Farbenübergängen, zugleich aber noch verschiedene Nuancen anderer Eisenoxydationsstufen und des Mangans, dass diese sehr viele Chemiker beirren können. Dies kommt daher, dass die Ceritthone nicht nur unter sich, sondern auch mit Eisenoxydthonen vermischt zur Bauziegelfabrikation verwendet werden. So giebt es z. B. orangegelbe Bauziegel, an welchen man das sonst gewohnte Orangeroth des Ce_2O_3 nicht gewahrt, so dass die Farbe, die das oben genannte Polizeigefängniss zu Frankfurt am Main hat, um einen Grad herabgedrückt ist; ein ausgezeichnetes Beispiel eines Baues aus Ziegeln dieser Farbe ist die Marienschule an der Burgstrasse zu Frankfurt am Main. Ich selbst habe diese Farbe durch Glühen eines Eisenoxys erhalten, in welchem ein Rest von Ce_2O_3 sich befand. Sodann giebt es eisenrothe, nur mehr oder weniger in das Orangefarbige stechende, Bauziegel, welche zu Frankfurt am Main in den Bauten der Adlerflucht- und der Humboldtschule, an der verlängerten Zeil, Bergerstrasse und Kirchnerstrasse zu sehen sind. Auch wechseln je nach der bei der Fabrikation herrschenden Temperatur die Ceritziegel ihre Farben: schwächer gebrannte lederfarbige (aus Thon Nr. I) tragen einen Stich ins Orangerothe, und etwas zu stark gebrannte orangefarbige sind durch eine entstandene geringe Menge lederfarbigen Ce_2O_3 schmutzig-orangegelb; letzteres findet sich zu Frankfurt am Main auf der alten Zeil und dem Börsenplatze. Endlich variiren die citronengelben Ceroxiduloxyd-Ziegel durch Entstehung von lederfarbigem Ce_2O_3 ; dies kommt entweder von einem geringeren Braunkohlgehalte des Hainstädter Thones IIa, so dass nicht alles Ce_2O_3 zu Ce_3O_4 hat reducirt werden können, oder von Beimischung eines der anderen Ceritthone. Ein Beispiel hiervon hat man zu Frankfurt auf der verlängerten Zeil.

An diese bis jetzt gewonnene Kenntniss über die natürlichen Färbungen der keramischen Baumaterialien reiht sich nun noch die Frage, ob dabei das rosenrothe Didymoxyd in Betracht komme. Es kann zwar hierüber bis jetzt mit Bestimmtheit angegeben werden, dass, wie in voriger Abhandlung gesagt, rosenrothe Glühmassen erhalten worden sind, jedoch fehlt noch der Beweis für die Ursache ihrer Farbe.

Was nun die Aussichten für die Malerei durch Auf-

findung grosser Mengen Cer zu Hainstädt anbelangt, so dürfte zu erwarten sein, dass sowohl das orangerothe und lederbraune Ce_2O_3 , als auch das citronengelbe Ce_3O_4 , als Malerfarben begehrt werden; sogar DiO und seine lebhaft gefärbten Salze, insofern sie zum Malen sich eignen, kann man gewinnen, da zwar der Procentgehalt des Thones IIa an demselben klein ist, jedoch bei Darstellung grosser Mengen Ce_2O_3 immerhin genug abfällt. Ferner ist es möglich, dass das himmelblaue CeO , welches als Ceroxydalkali leicht gewonnen wird, zu Malerzwecken dienen kann, wenn das Aetzkali, in dem es gelöst ist, neutralisirt, beziehungsweise weggenommen wird, ohne dass der Sauerstoff der zutretenden Luft das Oxydul in Oxyd überführt.

In der Agriculturchemie haben die Ceritoxide Interesse in Hinsicht der chemischen Substitution isomorpher Basen in der Pflanze, worüber ich schon früher mich aussprach.¹⁾ Da nun durch ihre lückenhafte Krystallographie vor deren Ergänzung nicht möglich ist anzugeben, welchen Antheil sie an dem chemischen Aufbau der Pflanze nehmen, so bleibt hier die Thatsache ihrer von A. Cossa nachgewiesenen Anwesenheit in den Feldfrüchten der Grund ihrer praktischen Berücksichtigung, und zwar in sanitärer Richtung, da man bis jetzt keine oder nahezu keine Kenntniss über die Wirkung der Ceritsalze auf den menschlichen Körper hat.

Dies ist nun Gegenstand einer pharmaceutisch-medizinischen Untersuchung, welche zuerst die Frage aufwirft, ob die Ceritsalze medicinisch indifferent, schädlich oder nützlich seien. Namentlich scheint hierbei das Lanthanhydroxyd zu interessiren, denn es ist in Wasser so sehr vertheilbar, dass es diesen einen zuckersüssen Geschmack ertheilt und dadurch schon eine entschiedene physiologische Wirkung beweist²⁾; auch glaube ich von einigen gekosteten Tropfen des Lanthanhydroxydwassers eine krampfartige Magenbeschwerde herleiten zu müssen, welche nahezu zwei Wochen dauerte. Inwiefern endlich in dem Gesundheitszustande der Orte, welche auf cerithaltigem Boden Feldbau treiben, eine Wirkung der Ceritsalze sich anzeigen mag, muss zu beurtheilen den Aerzten überlassen werden.

Frankfurt a. M., im Januar 1886.

¹⁾ Wittstein, Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmacie 1871. 1, S. 41.

²⁾ Ueber YO ist fast ebendasselbe zu sagen.