nicht für zweckmässig halten kann, die Guttapercha vor der Auflösung in Chloroform, wie Adrian in einer kleinen Schrift über Guttapercha (Utrecht 1850.) vorgeschlagen hat, mit Aether zu behandeln, da dieser mehrere in der Guttapercha enthaltene Harze löst, ja in alkoholfreiem Zustande nach Arppe (*Journ. für prakt. Chemie. LIII. 171.*) sogar die Guttapercha ganz und vollständig aufzulösen im Stande ist. Die Guttapercha besteht nach Arppe aus sechs verschiedenen Harzen, und gerade die Mischung dieser Harze scheint die eigenthümlichen Eigenschaften der Guttapercha zu bedingen; drei dieser verschiedenen Harze sind aber schon in kaltem Aether löslich. In der Erwartung, dass es mir vielleicht gelingen werde, durch längere Digestion mit kaltem Aether der Guttapercha den Farbstoff zu entziehen, hatte ich 1 Th. rohe Guttapercha mit 12 Th. Aether übergossen und das Gemisch unter öfterem Umschütteln acht Tage lang stehen lassen. Der abgegossene Aether war nicht gefärbt, hinterliess aber beim Verdunsten eine gelbliche spröde Masse, und die nach der Trennung von dem Aether zurückgebliebene Guttapercha lieferte, in 12 Th. Chloroform aufgelöst, eine viel weniger consistente Flüssigkeit als solche Guttapercha, die mit Aether nicht behandelt war.

Technisch - chemische Mittheilungen ;

von

Prof. Dr. Hermann Ludwig

in Jena.

1. Einige Bemerkungen über antike und moderne - Gläser.

Aus der reichen Sammlung des Herrn Bergrath Prof. Dr. Schüler in Jena stammt das Material zu nachfolgenden Untersuchungen. Die Löthrohrversuche mit den antiken Gläsern wurden im Beisein des Herrn Bergrath Schüler von mir im Januar 1852 angestellt.

A. Antike Gläser.

a) Glas von Sidon. Dunkelblau; giebt mit Soda blaue Schlacke, die im Reductionsfeuer nicht roth wurde. Also Kobaltoxydul das Färbende.

b) Aegyptische Gläser. — 1. Glas aus der Stirnbinde einer Isisstatue. Dunkel, in Masse schwarz, in dünnen Splintern rauchgrau bis bouteillengrün gefärbt, durchsichtig. Schmilzt an den Kanten zu einer blasigen Schlacke. Giebt mit Soda *Chamaeleon minerale*. Enthält also Manganoxydul und Eisenoxydul als färbende Stoffe, vielleicht auch Kohle (wegen der rauchgrauen Färbung).

2. Grüne Staarengläser. Gaben mit Soda braunrothe Schlacke. Also Kupferoxyd das Färbende.

3. Blaue ägyptische Gläser. Frei von Kupfer, kobalthaltig und eisenhaltig.

4. Undurchsichtige braunrothe ägyptische Gläser. — Kupferoxydulhaltig.

c) Gläser aus Babylon und Ninive. — Fast farblos, opalartig irisirend.

d) Hier möge die von einem ungenannten Chemiker ausgeführte Analyse eines altrömischen Thränenfläschchens Platz finden, welche ich mir 1851 beim Besuch des *Geological Museum* (Jermyn Street, Regent Str.) in London in der Abtheilung „Antike Gläser“ angemerkt habe.

Das Glas dieses Thränenfläschchens (*Lacrymatory*) enthält:

Kieselerde	71,45 Proc.
Thonerde	2,25 „
Eisenoxydul	1,02 „
Manganoxydul	0,17 „
Kalk	8,14 „
Talkerde	Spur
Natron	16,63 „
	<hr/> 99,66 Proc.

Die meisten der hier aufgestellten antiken Gläser (aus Assyrien, Babylonien, Chaldäa etc.) waren irisirend.

Unter den Gläsern aus Chaldäa fanden sich auch grün gefärbte.

B. Moderne Gläser.

a) Krystallglas von Brooklyn (New-York). Von Gläsern stammend, die auf der Londoner Industrie-Ausstellung 1851 die Augen der Kenner erfreuten.

Das specif. Gewicht desselben fand ich = 3,1953 (Wasser von 90 C. = 1,000). Nämlich:

Gewicht des Glasstückes in der Luft = 5,007 Grm.

Gewicht des Seidenfadens = 0,002 „

Gewicht des Glasstückes im Wasser von 90 C. = 3,440 Grm.

also Gewicht des verdrängten Wassers = 5,007 — 3,440 = 1,567 Grm.

und spec. Gew. des Brooklynkrystallglases = $\frac{5,007}{1,567} = 3,1953$

oder in runder Summe = 3,20.

In die Zusammensetzung des Glassatzes sollen nach der Angabe des Herrn Bergrath Schüler eingehen: Kieselerde, Kali, Bleioxyd, arsenige Säure und etwas Braunstein. Es fehlte mir noch an Zeit, die Analyse vorzunehmen. (24. März 1852.)

b) Flintglas von Maës in Clichy. Spec. Gew. desselben 3,620 (Wasser von 110 C. = 1,000). Nämlich:

Gewicht des Glasstückes in der Luft = 8,309 Grm.

Gewicht desselben im Wasser = 6,014 „

also Gewicht des verdrängten Wassers = 2,295 „

und spec. Gew. des Flintglases = $\frac{8,309}{2,295} = 3,62048$ „

oder in runder Zahl = 3,620.

In die Zusammensetzung des Glassatzes sollen nach Angabe des Herrn Bergrath Schüler eingehen: Kieselerde, Kali, Bleioxyd, Borsäure, arsenige Säure und Braunstein. Auch dieses Glas bleibt mir noch zu analysiren übrig. (24. März 1852.)

c) Französisches Kronglas von Maës, von Herrn Bergrath Schüler erhalten im Februar 1852, analysirt im März 1852. Spec. Gew. = 2,684 (Wasser von 70 C. = 1). Nämlich:

Gewicht des Kronglases in der Luft	= 4,766 Grm.
Gewicht des Seidenfadens	= 0,003 „
Gewicht des Kronglases im Wasser	= 2,990 „
also Gewicht des verdrängten Wassers	= 1,776 „
und spec. Gew. des Kronglases	= $\frac{4,766}{1,776} = 2,68356$ „
oder in runder Summe	= 2,684.

In die Zusammensetzung desselben sollten nach der Angabe des Herrn Bergrath Schüler eingehen: Kiesel-erde, Kali, Kalk, Zinkoxyd, Borsäure, arsenige Säure, Manganoxyd.

Erste Analyse. 2,000 Grm. zerriebenes und durch vorhergehendes Glühen von Feuchtigkeit befreites Glas (2,020 Grm. gaben gegläht 2,013 Grm. Glührückstand; also 0,346 Proc. Feuchtigkeit) wurden mit 8,8 Grm. Kalihydrat in einer Silberschale zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht, wobei sie sich fast ganz auflöste. Die Auflösung wurde mit ziemlich concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert, wobei sich viel Kieselgallerte abschied. Die saure Flüssigkeit wurde mit ihrem gleichen Volum Spiritus von 80 Procent vermischt und das trübe Gemenge filtrirt. Das Filtrat enthielt Borsäure gelöst, denn ein damit benetztes Curcumapapier färbte sich beim Liegen an der Luft roth. Das saure Filtrat wurde mit wässerigem kohlen-saurem Kali übersättigt, der Niederschlag abfiltrirt, im Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Es entstand ein geringer flockiger Niederschlag von Kieselerde, (welche getrocknet und gegläht 0,044 Grm. betrug); eine Abscheidung von Borsäurekrystallen konnte nicht beobachtet werden. Die Gegenwart der Borsäure in dem durch kohlen-saures Kali aus der weingeistigen Lösung gefällten Salze wurde jedoch sowohl aus der rothen Färbung des Curcumapapiers durch die salzsaure Lösung dieses Salzes, als auch durch die grüne Färbung der Alkoholflamme durch jenes Salz erkannt.

Die in Weingeist unlöslichen Theile der durch Kali aufgeschlossenen und durch Schwefelsäure zersetzten Glas-

masse wurden mit kohlenisaurem Kali alkalisch gemacht, darauf mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft, mit Salzsäure benetzt und mit Wasser erwärmt. Die ungelöst bleibende Kieselerde betrug getrocknet und gegläht 1,093 Grm. Sie enthielt etwas schwefelsaures Bleioxyd; denn als sie in Aetzkallilauge gelöst und in die Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet wurde, entstand ein geringer schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Es wurden im Ganzen also $1,093 + 0,044 = 1,137$ Grm. = 56,85 Proc. Kieselerde erhalten (die eine kleine Menge Bleioxyd enthielt).

Das von freier Salzsäure sauer reagirende Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Es färbte sich dabei nur schwach bräunlich (Spuren von Blei). Auf Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction entstand ein dicker röthlich-grauer Niederschlag, der im feuchten Zustande mit Essigsäure behandelt wurde, um etwa vorhandene Thonerde, Manganoxydul und Eisenoxydul zu lösen; darauf in die trübe Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, um alles Zink als Schwefelzink zu fällen. Dieses wurde auf einem Filter gesammelt, in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung durch kohlenisaures Natron in der Wärme gefällt. Das gesammelte getrocknete basisch kohlenisaure Zinkoxyd wog 0,351 Grm. Davon liessen 0,295 Grm. nach dem Glühen 0,205 Grm. Zinkoxyd. Dasselbe erschien nach dem Glühen hellgelb, wurde beim Erkalten heller, blieb aber noch schwach gelblich gefärbt (Spur von Bleioxyd). Der auf dem Filter zurückgebliebene Rest von Zinkniederschlag entsprach 0,044 Grm. Zinkoxyd. In Summa $0,205 + 0,044 = 0,249$ Gramm = 12,45 Proc. Zinkoxyd (etwas Bleioxyd haltend).

Die vom Schwefelzink getrennte essigsäure Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Es entstand ein schwarzer Niederschlag (Schwefeleisen, Schwefelmangan und Thonerde), der getrocknet 0,021 Grm. betrug und beim Glühen 0,005 Grm. Glührückstand gab. Derselbe war bräun-

lich gefärbt, gab mit Borax eine in der Hitze gelbe, beim Erkalten farblose Perle, mit Soda eine graue, sehr schwach grün gefärbte Schlacke. Er bestand sonach hauptsächlich aus Eisenoxyd mit Spur von Manganoxyd = 0,25 Proc. $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Mn}^2\text{O}^3$.

Aus der mit Schwefelammonium behandelten Flüssigkeit wurde durch oxalsaures Kali der Kalk gefällt. Es wurden 0,041 Grm. oxalsaurer Kalk erhalten, der beim Glühen 0,025 Grm. kohlensauren Kalk hinterliess = 0,014 Grm. Kalk = 0,70 Proc. Kalk.

In der vom oxalsauren Kalk getrennten Lösung konnte durch phosphorsaures Natron - Ammoniak keine Talkerde nachgewiesen werden.

100 Theile des untersuchten Kronglases enthielten also :

56,85	Proc.	Kieselerde (etwas schwefelsaures Bleioxyd haltend)
12,45	"	Zinkoxyd (kleine Mengen von Bleioxyd haltend)
0,70	"	Kalk
0,25	"	Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd
29,75	"	Alkalien, Borsäure und Verlust
100,00.		

Da sich durch diese erste Analyse ein unvermutheter Bleigehalt ergeben hatte, so wurde bei der zweiten Analyse darauf Rücksicht genommen.

Zweite Analyse. 2,000 Grm. des wasserfreien gepulverten französischen Kronglases wurden mit 7,4 Grm. Aetzkali im Silbertiegel zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht, in einer Porcellanschale mit Schwefelsäure angesäuert, zur Trockne eingedunstet der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und die ungelöst gebliebene farblose Kieselerde gesammelt. Sie wog getrocknet 1,414 Grm. Davon liessen 1,340 Grm. beim Glühen 1,084 Grm. weisse Kieselerde, die abermals geglüht nur 1,073 Grm. wog. 1,414 Grammen hätten also 1,132 Grm. Kieselerde hinterlassen = 56,61 Procent Kieselerde.

Das salpetersaure Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, wodurch ein weisser Niederschlag von

schwefels. Bleioxyd entstand, der getrocknet 0,085 Grm. betrug, entsprechend 0,0626 Grm. Bleioxyd = 3,13 Proc. Bleioxyd. Der Niederschlag mit Kohle und Soda auf der Kohle zusammengeschmolzen, gab Bleikorn und starken gelben Beschlag.

Die vom schwefelsauren Bleioxyd getrennte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, darauf mit Essigsäure angesäuert. Es blieb eine geringe Trübung (von einer kleinen Menge schwefelsaurem Bleioxyd herührend, welches aus der salpetersauren Lösung durch Schwefelsäure nicht vollständig fällbar war). In die essigsaure Lösung wurde bis zur vollständigen Fällung des Zinks Schwefelwasserstoff eingeleitet und dadurch ein röthlich-grau gefärbter Niederschlag (von Schwefelzink, gefärbt durch etwas Schwefelblei) erhalten. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und noch feucht in heisser Salzsäure gelöst. Dabei blieb ein geringer schwarzer Rückstand von Schwefelblei. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte salzsaure Lösung entstand keine weitere Schwärzung. Das erhaltene Schwefelblei betrug getrocknet 0,021 Grm. = 0,0196 Grm. Bleioxyd = 0,98 Proc. Beim Verbrennen des Filters zeigte sich ein deutlicher Arsengeruch. Im Ganzen also $3,13 + 0,98 = 4,11$ Proc. Bleioxyd, nebst Spuren von Arsen.

Aus der sauren Lösung wurde durch Kochen der Schwefelwasserstoff entfernt, darauf durch überschüssiges kohlensaures Natron in der Hitze das Zinkoxyd als basisch kohlensaures Salz gefällt, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Es wurden erhalten 0,376 Grm., davon gaben 0,326 Grm. nach dem Glühen 0,234 Grm. Zinkoxyd, welches beim Glühen rein gelb gefärbt war, nach dem Erkalten zwar weiss erschien, jedoch immer noch mit einem Stich ins Gelbliche. 0,376 Grm. Niederschlag hätte also 0,27 Grm. Zinkoxyd liefern müssen = 13,50 Proc. Zinkoxyd.

Die essigsaure Flüssigkeit, welche von dem Schwefel-

blei und Schwefelzink abfiltrirt worden war, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, gab eine grünliche Färbung und liess beim Filtriren und Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser das Schwefeleisen zurück. Beim Einäschern des Filters blieb wenig Eisenoxyd und Filterasche; nach Abzug der letzteren blieben 0,008 Grm. Eisenoxyd = 0,4 Proc. Eisenoxyd.

Die vom Schwefeleisen abfiltrirte Lösung wurde mit oxalsaurem Kali gefällt. Der oxalsaurer Kalk betrug 0,045 Grm. und liess gegläht 0,025 Grm. kohlen-sauren Kalk = 0,014 Grm. Kalk = 0,7 Proc. Kalk.

100 Theile französisches Zinkoxyd-Kronglas bestehen sonach aus:

56,61 Proc. Kieselerde

13,50 „ Zinkoxyd

4,11 „ Bleioxyd

0,40 „ Eisenoxyd

0,70 „ Kalk

Spuren von Arsen (ob als Arsensäure oder arsenige Säure muss dahingestellt bleiben)

24,68 Proc. Alkalien und Borsäure (aus dem Verlust bestimmt)

100,00.

Von Herrn Bergrath Schüler erfuhr ich später, dass Analysen des Herrn Prof. Hofmann in London auf ähnliche Zahlenverhältnisse geführt hätten. Auf 1 Aeq. Zinkoxyd kommen in diesem Glase 15 Aeq. SiO (= 5 Aeq. SiO³); das Krystallglas von Vouêche in Belgien enthält auf 1 Aeq. Bleioxyd 15 Aeq. SiO (= 5 Aeq. SiO³). Es scheint also, als habe man beim Zinkoxyd-Kronglase statt 1 Aeq. Bleioxyd 1 Aeq. Zinkoxyd genommen, die Kieselerde (56 Proc.) unverändert gelassen und nur ausser den Alkalien so viel Borsäure (vielleicht Borax) zugesetzt, dass ein gut schmelzbares Glas entstand.