

XXXVI. Ueber Farbenveränderungen.

Von
C. F. Schönbein.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissensch.
Bd. XI. 3. Heft. Octbr.)

Keine Wirkungen sind augenfälliger als diejenigen, welche die Körper auf das weisse Licht hervorbringen. Die einen lassen dasselbe unverändert durch und sind farblos, andere löschen es theilweise oder gänzlich aus und sind gefärbt oder schwarz.

Worauf dieses verschiedenartige Verhalten der Materien zum Lichte beruht, weiss man nicht; Thatsache ist, dass in vielen Fällen die Färbung eines Körpers sich mit seiner chemischen Beschaffenheit verändert, sei es, dass bei gleicher Stofflichkeit die chemische Veränderung des Körpers in einer Allotropie oder Isomerie besteht; sei es, dass derselbe mit einer anderen Materie zu einer neuen Substanz sich vergesellschaftet oder dass er eine Zersetzung erleidet.

Dieses häufige Zusammengehen farblicher und chemischer Veränderungen der Körper giebt der Vermuthung Raum, dass jeder Farbenwechsel eines Stoffes auch irgend eine Veränderung seiner chemischen Beschaffenheit anzeige.

Von dieser Vermuthung ausgehend, habe ich mich schon seit geraumer Zeit mit Untersuchungen beschäftigt in der Absicht, einige thatsächliche Anhaltspunkte zu gewinnen für die Beantwortung der Frage, in welcher Weise Farbe und chemische Beschaffenheit eines Körpers zusammenhängen.

Weit entfernt zu glauben, dass die aus meinen Untersuchungen hervorgegangenen Ergebnisse zum erstrebten Ziele geführt haben, bin ich doch der Meinung, dass sie einige Beachtung verdienen von Seite derer, welche sich

für physikalisch-chemische Gegenstände interessiren. Eine Arbeit dieser Art habe ich im vorigen Jahre veröffentlicht*) und als Fortsetzung derselben sind nachstehende Mittheilungen zu betrachten.

I. Ueber die Veränderlichkeit der Farbe der Eisenoxydsalze.

Ich habe in der oben erwähnten Arbeit mich bemüht darzuthun, dass der Sauerstoff um so mehr Licht auslösche, je chemisch erregter derselbe sei, und diese Annahme aus der allgemeinen Thatsache abzuleiten versucht, dass so viele Sauerstoffverbindungen gefärbt sind und deren Färbung mit steigender Temperatur zu-, mit der Erkältung abnimmt.

Unter diesen Verbindungen bieten die Eisenoxydsalze ein ganz eigenthümliches Interesse dar. Die Eigenschaft der Lösungen dieser Salze, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Färbungen: in der Wärme tiefere, in der Kälte hellere zu zeigen, theilen sie mit den festen Salzen und mit der isolirten Basis, weshalb es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die nächste Ursache besagten Farbenwechsels in dem Eisenoxyde liegt. Ein Drittel des Sauerstoffgehaltes dieser Basis befindet sich im chemisch erregten Zustand, oder dieselbe ist $2\text{FeO} + \overset{\circ}{\text{O}}$. Dieses $\overset{\circ}{\text{O}}$ des Eisenoxydes betrachte ich als die nächste Ursache seiner starken Färbung, und da mit der Erhöhung der Temperatur der Grad der chemischen Erregtheit dieses Sauerstoffes sich steigert, mit der Erniedrigung der Temperatur sich vermindert, so muss auch gemäss meiner Annahme im ersten Falle die Färbung des Eisenoxydes dunkler, im letzten Falle heller werden.

In der That ist das Eisenoxyd bei 500° über Null nahezu schwarz, bei 50° unter Null hellroth, und bei einer noch niedrigeren Temperatur ohne Zweifel völlig weiss.

Die chemische Vergesellschaftung des Eisenoxydes mit starken Mineralsäuren wirkt auf dasselbe ähnlich der Kälte ein, nämlich entfärbend, so dass z. B. das sogenannte neu-

*) Dies. Journ. LV, 135.

trale schwefelsaure Eisenoxyd = $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ bei gewöhnlicher Temperatur weiss erscheint.

Wohlbekannt ist auch die Thatsache, dass gefärbte Eisenoxydsalzlösungen durch Zusatz stärkerer Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure u. s. w., gerade so wie durch Abkühlung heller werden.

Sehr unähnlich diesen Säuren verhält sich die schweflige Säure, welche, selbst im grössten Ueberschuss angewendet, mit Eisenoxydhydrat anfänglich eine tiefrothe Flüssigkeit bildet und die selbst bis zur Farblosigkeit verdünnten Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth färbt, während geringe Mengen von Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. diese Färbung wieder aufheben.

Sind, wie ich annehme, besagte Färbungen und Entfärbungen von der Zu- oder Abnahme der chemischen Erregtheit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoff-Aequivalentes bedingt, so müssen auch die oxydirenden Wirkungen besagter Lösungen um so stärker ausfallen, je tiefer deren Färbung ist, gleichgültig ob diese durch Erwärmung oder durch schweflige Säure verursacht sei.

Folgende Thatsachen lassen wohl über die Richtigkeit dieser Vermuthung keinen Zweifel übrig.

Die Lösung eines Eisenoxydsalzes, z. B. des salpetersauren oder salzsauren, so stark mit Wasser verdünnt, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur farblos erscheint, färbt sich beim Erwärmen gelb. Während die kalte und farblose Eisenoxydsalzlösung zugetröpfelte Indigotinctur sehr langsam zerstört, thut dies die erwärmte und gelb gewordene verhältnissmässig rasch.

Fügt man zu der kalten farblosen Eisenoxydsalzlösung einige Tropfen schwefliger Säure, so färbt sich jene so, als ob sie erwärmt worden wäre, erlangt aber auch zu gleicher Zeit das Vermögen, zugefügte Indigotinctur eben so rasch zu zerstören, als dies die von schwefliger Säure freie aber erwärmte Eisensalzlösung zu thun vermag.

Um diesen von der schwefligen Säure ausgeübten Einfluss in auffallendster Weise zu zeigen, färbe man eine Portion der verdünnten kalten Lösung durch Indigotinctur stark blau, eine gleich grosse Menge Wasser bläue man

mit besagter Tinctur eben so stark und füge hiezu einige wässrige schweflige Säure. Beide Flüssigkeiten behalten ihre blaue Färbung bei, so lange sie von einander getrennt sind, verlieren sie aber bei ihrer Verbindung sofort und zwar so, dass eine Wiederherstellung der Farbe unmöglich ist; denn das Indigoblau wird unter diesen Umständen durch Oxydation zerstört und das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt.

Diese Thatsachen beweisen, dass die Anwesenheit der schwefligen Säure in den Eisenoxydsalzlösungen das oxydirende Vermögen der letzteren steigert, d. h. die chemische Thätigkeit des dritten Sauerstoff-Aequivalentes, enthalten im Eisenoxyd, erhöht, wie dies die Wärme für sich allein thut. Und da in beiden Fällen mit der Steigerung des oxydirenden Vermögens der Eisensalzlösungen auch die Tiefe ihrer Färbung zunimmt, so wird im hohen Grade wahrscheinlich, dass das eine dieser Phänomene die Folge des anderen ist.

Fügt man zu einer verdünnten, durch schweflige Säure stark braunroth gefärbten Eisenoxydsalzlösung einige Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Salzsäure, so verschwindet die Farbe der Flüssigkeit wieder, damit aber auch das ausgezeichnete oxydirende oder indigozerstörende Vermögen der letzteren, denn diese entfärbt nun die Indigotinctur ungleich langsamer, als dies die Salzlösung thut, welche durch Schwefelsäure u. s. w. vorher nicht entfärbt worden.

Hieraus erhellt, dass die Anwesenheit der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. in den Eisenoxydsalzlösungen auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes einen Einfluss ausübt, entgegengesetzt demjenigen, den die schweflige Säure oder eine Temperaturerhöhung in besagter Salzlösung äussert, d. h. die chemische Thätigkeit dieses Sauerstoffes eben so vermindert, wie dies die blosse Abkühlung thut. Und da dieser Verminderung ebenfalls eine Entfärbung der Salzlösung zur Seite geht, so dürfte zu schliessen sein, dass die Tiefe der Färbung der Eisenoxydsalzlösungen abhängig sei von dem Grade der chemischen Erregtheit des dritten Sauerstoff-Aequiva-

lentes der in ihnen enthaltenen Salzbasis. Dass das mit einer gehörigen Menge Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. chemisch vergesellschaftete Eisenoxyd farblos, die basischen Eisenoxydsalze dieser Säuren dunkler als die säure-reicheren Salze erscheinen, erkläre ich mir aus dem vorhin erwähnten Einflusse, den die Schwefelsäure u. s. w. auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes ausübt.

Wenn ich der schwefligen Säure die Fähigkeit zuschreibe, die chemische Thätigkeit eines Theiles des im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffes zu erhöhen, so werden sich hierüber diejenigen nicht verwundern, denen meine Versuche über das Verhalten der gleichen Säure zur Indigolösung bei Anwesenheit von gewöhnlichem Sauerstoffgas und Licht bekannt sind.

Das gelöste Indigoblau wird unter diesen Umständen durch den vorhandenen Sauerstoff viel rascher zerstört, d. h. oxydirt, als dies bei Abwesenheit von schwefliger Säure der Fall ist, aus welcher Thatsache folgt, dass nicht nur das Sonnenlicht, sondern auch die schweflige Säure einen chemisch erregenden Einfluss auf das gewöhnliche und ungebundene Sauerstoffgas ausübt.

Wie wohlbekannt, bringen Gallussäure und Gerbsäure eine tief blauschwarze Färbung selbst in stark verdünnten Eisenoxydsalzlösungen hervor, und ich bin geneigt zu vermuthen, dass diese Farbenerscheinung von einer Ursache herrühre, ähnlich oder gleich derjenigen, durch welche die schweflige Säure die Eisenoxydsalzlösungen tiefroth färbt.

Ich glaube nämlich, dass die beiden vorhin erwähnten organischen Säuren chemisch erregend auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes einwirken und eben deshalb diese Basis mit jenem vergesellschaftet, als eine so stark lichtauslöschende Substanz sich verhält.

Nach meinen Untersuchungen steht die Fähigkeit eines Körpers, Sauerstoff zu erregen, zu seiner Oxydirbarkeit in einer nahen Beziehung, wie uns hiervon das Stickoxyd ein schlagendes Beispiel liefert.

Dass die Gallussäure und Gerbsäure das freie gewöhnliche Sauerstoffgas in einem merklichen Grade zur chemischen Thätigkeit anregen, geht aus der Leichtigkeit hervor,

mit der sie unter geeigneten Umständen atmosphärischen und selbst chemisch gebundenen Sauerstoff aufnehmen, in welcher Hinsicht zwischen ihnen und der wässrigen schwefligen Säure eine Aehnlichkeit sich zeigt. Man darf sich daher nicht wundern, wenn diese drei Säuren gegen Eisenoxysalzlösungen sich ebenfalls ähnlich verhalten.

Bekanntlich verschwindet die durch schweflige Säure verursachte Färbung einer Eisenoxysalzlösung wieder nach und nach von selbst, indem jene Säure allmählich mit dem dritten Sauerstoff-Aequivalent der Basis sich verbindet, durch welche Vergesellschaftung der Grad der chemischen Erregtheit des zu SO_2 getretenen Sauerstoffes bedeutend vermindert wird.

Dass die Gallussäure und Gerbsäure auf das mit ihnen vergesellschaftete Eisenoxyd nicht so stark desoxydirend einwirken, wie dies die schweflige Säure thut, rührt ohne Zweifel davon her, dass das gallussaure Eisenoxyd im Wasser nicht gelöst, sondern nur suspendirt ist.

Lässt man eine verdünnte, mittelst schwefliger Säure tiefroth gefärbte Eisenoxysalzlösung durch gehörige Abkühlung erstarren, so behält sie, so lange keine Schmelzung eintritt, ihre Färbung bei, d. h. wirkt die schweflige Säure nicht desoxydirend auf das Eisenoxyd ein.

Würde das gallussaure oder gerbsaure Eisenoxyd in Wasser löslich sein, so entfärbte sich die Lösung eines solchen Salzes von selbst, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme, gerade so wie dies eine durch schweflige Säure roth gefärbte Eisenoxysalzlösung thut.

In dieser Beziehung verhält sich das blaue oxygenirte Quajakharz (erhalten aus blauer Quajaktinctur mittelst Fällung durch Wasser) dem gallussauren Eisenoxyd ganz ähnlich; so lange jenes nicht gelöst ist, behält es seine Farbe bei gewöhnlicher Temperatur bei, d. h. wirkt der mit dem Quajak vergesellschaftete erregte Sauerstoff nicht oxydirend auf das Harz ein, selbst dann nicht, wenn letzteres auch noch so fein in Wasser zertheilt ist. Das in Weingeist gelöste Harz verliert jedoch von selbst seine blaue Farbe, weil unter diesen Umständen der darin enthaltene erregte Sauerstoff sich auf die oxydirbaren Be-

standtheile des Quajaks wirft; wie das in Wasser suspendirte blaue Quajakharz in der Siedhitze entfärbt wird, so auch das in Wasser vertheilte gallussaure Eisenoxyd.

Verdünnte Eisenoxydsalzlösung durch schweflige Säure merklich stark geröthet und bis zum Erstarren abgekühlt, liefert ein gelb gefärbtes Eis, das immer heller wird, je mehr man es abkühlt, und bei hinreichend weiter getriebener Erkältung farblos erscheint, um jedoch bei eintretender Temperaturerhöhung sich wieder zu färben.

Diese durch abwechselndes Abkühlen und Erwärmen bewerkstelligte Entfärbung und Wiederfärbung besagten Eises schreibe ich natürlich dem Einflusse zu, den die Temperatur auf den Grad der chemischen Erregtheit des im Eisenoxyd enthaltenen dritten Sauerstoff-Aequivalentes ausübt. Würden die Gallussäure oder Gerbsäure ihr Vermögen, die Eisenoxydsalzlösungen schwarzblau zu färben, dem Umstande verdanken, dass sie, wie die schweflige Säure, erregend auf den Sauerstoff des Eisenoxydes einwirken, so müsste auch die Tiefe der Färbung des mit Gallussäure oder Gerbsäure verbundenen Oxydes mit der Temperatur sich verändern, durch Erkältung sich also vermindern.

Eine verdünnte wässrige Lösung von Gallussäure durch einige Tropfen Eisenoxydsalzlösung blauschwarz gefärbt und in ein Kältegemisch gestellt, bis sie eben gefroren ist, liefert ein noch blauschwarzes Eis, welches durch weitergehende Abkühlung immer heller wird, so dass es bei extremen Kältegraden sogar ganz farblos erscheint. Lässt man die Temperatur dieser farblos gewordenen Masse wieder steigen, so kommt auch die Färbung derselben wieder zum Vorschein, und noch einige Grade unter ihrem Schmelzpunkt ist sie wieder was ursprünglich, nämlich ein blauschwarzes Eis, dessen Farbe natürlich bei wiederholter Abkühlung abermals verschwindet. Hieraus erhellt, dass die Färbung der gewöhnlichen Tinte, wie diejenige so vieler anderer sauerstoffhaltiger Körper, wesentlich von der Temperatur bedingt ist und bei gehörig starker Abkühlung gänzlich verschwindet. Man darf desshalb behaupten, dass eine mit solcher Tinte hervorgebrachte

Schrift hinsichtlich der Intensität ihrer Färbung mit der Temperatur wechselt, dass sie in der Wärme dunkler als in der Kälte sein und es einen Kältegrad geben muss, bei welchem selbst die schwärzeste Tintenschrift farblos erscheinen würde. In einem gewissen Sinne darf man daher auch die gewöhnliche Tinte eine sympathetische nennen.

Wie früher erwähnt, wird die durch schweflige Säure braunroth gefärbte Eisenoxydsalzlösung bei Zusatz von Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. wieder entfärbt, zugleich aber auch das oxydirende Vermögen der Salzlösung vermindert. Es wirken somit jene Säuren wie die Abkühlung. Bekannt ist nun, dass die durch ein Eisenoxydsalz gefärbte Gallussäurelösung bei Zusatz von Schwefelsäure u. s. w. sich ebenfalls wieder entfärben lässt. Diese Entfärbung muss ich mir auch durch die Annahme erklären, dass die zugefügten Säuren die chemische Thätigkeit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoff-Aequivalentes so vermindern, dass der Zustand dieses Sauerstoffes demjenigen ähnlich wird, in welchem sich der Sauerstoff des Eisenoxyduls befindet.

Aus den angegebenen Thatsachen folgt auch, dass eine Eisenoxydsalzlösung bei einem gewissen Kältegrad, falls sie dabei noch flüssig sein könnte, durch Gallussäure nicht mehr gebläut und gegen diese Säure wie ein gelöstes Eisenoxydulsalz sich verhalten würde, gerade so, wie dieselbe Eisenoxydsalzlösung, mit einer gewissen Menge Schwefelsäure u. s. w. versetzt, durch Gallussäure eben so wenig als eine Eisenoxydulsalzlösung gebläut wird.

II. Ueber die Veränderlichkeit der Farbe der Eisenoxydulsalze.

Das Eisenoxydulhydrat, die Salze dieser Basis oder deren Lösungen üben einen nur schwach verändernden Einfluss auf das weisse Licht aus, denn sie sind entweder gar nicht oder nur schwach gefärbt. Schweflige Säure, Gallussäure und Gerbsäure, wie auch die Wärme bringen keine merkliche Farbenveränderung in den genannten Substanzen hervor, und wohlbekannt ist es, dass der im Eisenoxydul enthaltene Sauerstoff in hohem Grade chemisch unthätig sich verhält. Zu den ausgezeichnetsten Sauerstoff-

Erregern gehört sicherlich das Stickoxyd, welches, wie jeder Chemiker weiss, das gewöhnliche Sauerstoffgas in den chemisch erregten Zustand überführt und damit zu einer tiefgefärbten Substanz sich vergesellschaftet.

Ich habe an einem anderen Orte wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der Sauerstoff des Eisenoxyduls in demselben Zustande sich befindet, in welchem der gewöhnliche freie Sauerstoff existirt und damit auch den ausgezeichneten Grad von Paramagnetismus, den das Eisenoxydul und selbst dessen Salze noch zeigen, in Verbindung zu bringen getrachtet. Da das Stickoxyd den gewöhnlichen freien Sauerstoff erregt und mit ihm eine stark lichtauslöschende Materie bildet, so muss es auch als möglich erscheinen, dass derselbe einen ähnlichen Einfluss auf den im Eisenoxydul vorhandenen Sauerstoff ausübe und hiervon die Färbung abhängt, welche das Stickoxyd in den Eisenoxydulsalzlösungen veranlasst.

Eine verdünnte, durch Stickoxyd beinahe bis zur Undurchsichtigkeit tiefgefärbte Eisenoxydulsalzlösung in ein Kältegemisch gestellt, erstarrt rasch zu einem dunkelbraunen Eise, welches, bis auf $50-60^{\circ}$ unter Null abgekühlt, beinahe farblos erscheint. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass bei eintretender Temperaturerhöhung auch die Farbe des Eises sich wieder verdunkelt und bei der Schmelzung desselben eine Flüssigkeit erhalten wird, eben so tiefgefärbt als sie es ursprünglich war.

Es verhält sich somit, in Bezug auf die Veränderlichkeit der Färbung, eine stickoxydhaltige Eisenoxydulsalzlösung wie die Verbindung des Stickoxydes mit Sauerstoff, d. h. wie die Untersalpetersäure, oder auch wie die durch schweflige Säure, Gallussäure u. s. w. gefärbten Eisenoxydalsalzlösungen; beigefügt muss jedoch werden, dass eine durch NO_2 gebräunte Eisenoxydulsalzlösung bei Zusatz von Schwefelsäure u. s. w. nicht merklich heller wird.

Es wäre wünschenswerth, dass das magnetische Verhalten einer vermittelst Stickoxyd gefärbten Eisenoxydulsalzlösung näher geprüft und ermittelt würde, ob dieselbe

einen Magnetismus besitzt an Stärke grösser oder kleiner als der ist, welcher der gleichen aber an Stickoxyd freien Lösung zukommt.

Bekanntlich ist NO_2 paramagnetisch wie die Eisenoxydulsalzlösung selbst; man sollte daher erwarten, dass die Stärke des Paramagnetismus der letzteren durch Aufnahme von Stickoxyd vermehrt würde.

Wie aber das Eisenoxydul oder dessen Salze, weit entfernt durch weitere Aufnahme des paramagnetischen Sauerstoffes an Magnetismus zu gewinnen, denselben beinahe gänzlich einbüßen, und wie ein ähnlicher Verlust an Magnetismus eintritt bei der chemischen Vergesellschaftung des paramagnetischen Stickoxydes mit dem gleich beschaffenen Sauerstoff, so könnte es auch geschehen, dass der Paramagnetismus der Eisenoxydulsalze durch deren Verbindung mit dem paramagnetischen Stickoxyd entweder stark vermindert oder gänzlich aufgehoben, ja sogar in Diamagnetismus übergeführt würde.

Soll der Versuch die Richtigkeit dieser Vermuthung herausstellen, so würde nach meinem Dafürhalten eine solche Thatsache zu Gunsten der Annahme sprechen, dass die Färbung der Eisenoxydulsalzlösungen durch NO_2 gerade so bewerkstelliget werde, wie die Färbungen der Eisenoxydulsalzlösungen durch schweflige Säure, Gallussäure u. s. w., dass nämlich jene wie diese von einer Steigerung der chemischen Thätigkeit des Sauerstoffes bedingt sei.

Steht, wie ich zu vermuthen geneigt bin, das lichtauslöschende Vermögen des Sauerstoffes im geraden und dessen Paramagnetismus im umgekehrten Verhältnisse zu dem Grade der chemischen Erregtheit dieses Elementes, so sollte eine und ebendieselbe Eisenoxydsalzlösung in magnetischer Hinsicht mit ihrer Färbung sich verändern, also die hellere Lösung stärker magnetisch als die dunklere sein, durch welche Mittel auch diese verschiedenen Färbungen veranlasst werden, ob durch Abkühlung oder Zusatz von Schwefelsäure u. s. w. ob durch Erwärmung oder durch schweflige Säure, Gallussäure u. s. w. Es lohnt sich der Mühe eines Physikers, die Sache näher zu prüfen.

III. Ueber die Veränderlichkeit der Farbe des Indigo.

Vor einigen Jahren zeigte ich, dass mit wenigen Ausnahmen sämmtliche blauen und rothen Blumen durch gasförmige, schweflige Säure gebleicht, deren Farben aber wieder hergestellt werden durch alle die Mittel, welche die genannte Säure entweder zu Schwefelsäure oxydiren oder zersetzen, oder aus ihren Verbindungen abtreiben.

Ebenso wurde gezeigt, dass bei der Siedhitze des Wassers die durch schweflige Säure gebleichten Blumen sich wieder färben, um beim Abkühlen abermals weiss zu werden, und sich in dieser Weise auch die wässerigen Auszüge der Rosen, Dahlien u. s. w. verhalten.

Aus diesen Thatsachen wurde der Schluss gezogen, dass die Farbstoffe dieser Blumen durch die schweflige Säure weder oxydirt noch desoxydirt werden.

Von dem in Schwefelsäure gelösten Indigoblau wurde nachgewiesen, dass es bei gleichzeitiger Einwirkung der schwefligen Säure und gewöhnlichen Sauerstoffs zerstört werde, langsamer in der Dunkelheit, rascher im Sonnenlicht, dass aber die schweflige Säure für sich allein die Färbung der Indigolösung nicht zu verändern vermöge und desshalb das Indigoblau von der Mehrzahl der blauen und rothen Blumenpigmente sich unterscheide.

Ich habe indess seither mich überzeugt, dass auch die Indigolösung, obwohl nur in schwachem Grade, nach Art der meisten blauen und rothen Blumen von der schwefligen Säure entfärbt wird.

Lässt man einige Tropfen Indigolösung in einige Gramme concentrirter wässriger schwefliger Säure fallen, so verschwindet bald die dadurch verursachte Bläuung und wird das Gemisch bräunlichgelb. Diese Entfärbung ist aber nicht die Folge einer Zerstörung des Indigos; denn die blaue Färbung des Gemisches lässt sich durch eine Reihe von Mitteln: durch oxydirende Agentien, durch Schwefelwasserstoff, durch Vermischen mit Vitriolöl u. s. w. wieder herstellen. Ja es reicht blosse Temperaturerhöhung des Gemisches hin, um dessen blaue Färbung zum Vorschein zu bringen, so aber, dass dieselbe beim Abkühlen immer wieder verschwindet.

Bemerkenswerth ist, dass die schwefligsauren Salze ein noch grösseres Entbläuungsvermögen besitzen als die freie schweflige Säure; denn hat man zu einer gegebenen Menge der letzteren gerade so viel Indigolösung gefügt, als jene zu entbläuen vermag und sättiget man nun die Säure durch Kali oder Natron, so lassen sich noch weitere Mengen von Indigolösung entfärben.

Die durch Sulfit eentbläute Indigotinctur erhält ihre Färbung wieder durch alle die vorhin erwähnten Mittel (mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs) und namentlich durch blosse Erwärmung, wobei ebenfalls zu erwähnen, dass beim Abkühlen der Flüssigkeit die blaue Färbung derselben immer wieder verschwindet.

Aus diesen Angaben erhellt, dass das Verhalten der Indigotinctur zur schwefligen Säure ganz ähnlich ist demjenigen der blauen und rothen Blumenpigmente zur gleichen Säure.

Ein ganz besonderes Interesse aber bietet die Wirkung dar, welche eine andere Säure des Schwefels und deren Salze auf die Indigolösung hervorbringen; denn wie aus nachstehenden Angaben hervorgehen wird, ist das Entbläuungsvermögen besagter Säure und ihrer Salze wirklich ausserordentlich zu nennen.

Der näheren Beschreibung dieser interessanten Wirkung muss ich jedoch einige Bemerkungen über die Bildungsweise und Eigenschaften besagter Säure und ihrer Salze voranschicken, mir vorbehaltend, später Umständlicheres über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Beim Durchgang eines Volta'schen Stromes durch wässrige, schweflige Säure färbt sich diese bald an der negativen Elektrode braungelb, ohne dass sich anfänglich Schwefel ausschiede, was erst später geschieht. Die so gefärbte Säure entbläut die Indigolösung ungleich stärker als dies die schweflige Säure oder deren Salze thun; überdies besitzt sie die Eigenschaft, aus einer Silbersalzlösung augenblicklich Schwefelsilber zu fallen, wie sie auch einen eigenthümlichen an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch zeigt.

Selbst bei abgeschlossener Luft verschwindet die braun-

gelbe Färbung der Flüssigkeit unter Ausscheidung von Schwefel von selbst, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme. Mit der Farbe verliert die Säure auch ihr ausserordentliches Entbläuungsvermögen, die Fähigkeit Silbersolution zu schwärzen, ebenso den erwähnten eigenthümlichen Geruch. Schütteln mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft beschleunigt die Entfärbung und den Verlust der charakterischen Eigenschaften dieser Säure, und beinahe augenblicklich gehen dieselben verloren, wenn man mit ihr oxydirende Agentien: Ozon, Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w., wie auch Schwefelwasserstoff zusammenbringt.

Beim Sättigen der braungelben Säure mit Basen: Kali, Natron, Zinkoxyd u. s. w., erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche auf Indigotinctur und Silberauflösung gerade so wie die freie Säure wirkt. Diese Eigenschaften besagter Salze gehen aber ebenfalls verloren beim Schütteln der Flüssigkeit mit atmosphärischer Luft, durch die vorhin erwähnten oxydirenden Agentien, wie auch durch Schwefelwasserstoff, welcher Schwefel aus der Salzlösung fällt. Ein Volta'scher Strom, durch gelöste schwefligsaure Alkalien geleitet, verändert diese an der negativen Elektrode so, dass sie die Eigenschaften derjenigen Verbindungen erlangen, welche man bei der Sättigung der oben erwähnten braungelben Säuren mit alkalischen Basen erhält.

Faraday und Andere geben an, der an der negativen Elektrode ausgeschiedene Wasserstoff reducire die dort befindliche schweflige Säure unmittelbar zu Schwefel. Was das Endergebniss betrifft, so ist dem allerdings so, allein obige Angaben zeigen, dass der schwefligen Säure anfänglich nur ein Theil ihres Sauerstoffes entzogen wird, und eben in Folge hiervon eine Oxydationsstufe des Schwefels entsteht, die niedriger sein muss als diejenige von SO_2 und welcher die braungelbe Farbe, das ausserordentliche Entbläuungsvermögen u. s. w. zukommt.

Wie der an der negativen Elektrode sich ausscheidende Wasserstoff wirkt auch die phosphorige Säure auf die wässrige schweflige Säure ein. Vermischt man concentrirte phosphorige Säure oder die sogenannte phospho-

tische Säure (welche ich bei meinen Versuchen angewendet habe) mit etwas wässriger schwefliger Säure, so findet im ersten Augenblicke keine merkliche Reaction statt. Das Gemisch ist anfänglich farblos, nimmt aber selbst in der Kälte bald eine braungelbe Färbung an und besitzt nun in einem ausgezeichneten Grade alle die Eigenschaften, welche die an der negativen Elektrode gefärbte schweflige Säure zeigt; wobei noch zu bemerken ist, dass diese Reaction in der Wärme rascher als in der Kälte stattfindet.

Die wässrige schweflige Säure löst bekanntlich Zink, Eisen und einige andere Metalle ohne Wasserstoffgasentwicklung auf, indem sie sich hierbei sofort braungelb färbt. Giesst man die Säure, nachdem sie nur wenige Secunden mit Zink- oder Eisenfeile geschüttelt worden, vom übrigbleibenden Metalle ab, so besitzt sie schon in einem ausserordentlichen Grade das Vermögen, die Indigolösung zu entbläuen, und aus einer Anzahl gelöster Metallsalze Schwefelmetalle zu fällen. Die Lösungen des Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Wismuth-, Kobalt und Nickel-Nitrates werden durch unsere braune Flüssigkeit augenblicklich geschwärzt, aus einer Brechweinsteinlösung wird Kermes; aus gelöster arseniger Säure dreifach Schwefel-Arsen gefällt und zwar bei der Siedhitze rascher als in der Kälte. Hierbei ist zu erwähnen, dass beim Erhitzen der Brechweinsteinlösung mit der braunen Flüssigkeit in einem Probirgläschen die Wandungen des letzteren mit einer stark metallisch-glänzenden Hülle sich überziehen, welche das Gefäss zu einem vollkommenen Spiegel macht, aber nichts anderes als Schwefel-Antimon ist. Die gelösten Bleisalze geben einen röthlichgelben Niederschlag, der bei der Siedhitze schwarz wird. Kohlensaures und schwefelsaures Bleioxyd schwärzt sich ebenfalls, wenn mit der braunen Flüssigkeit erhitzt.

Fügt man zu der wässrigen schwefligen Säure, die durch kurzes Zusammenstehen mit reiner Eisenfeile braun gefärbt worden, Kali-, Natron- oder Ammoniaklösung, so fällt neben Eisenoxydulhydrat auch schwarzes Schwefeleisen nieder, so dass der hierbei erhaltene Niederschlag schwarz erscheint. Beim Stehenlassen der (vom Zink) abgessene-

nen braungelben Flüssigkeit in einem damit gefüllten und luftdicht verschlossenen Gefäss fängt dieselbe bald an sich zu trüben, und erscheint nach einigen Stunden gänzlich entfärbt. So verändert vermag sie nun nicht mehr die Indigolösung zu entbläuen, Silberlösung zu schwärzen u. s. w.

In der Siedhitze erleidet die braungelbe Flüssigkeit diese Veränderung in wenigen Secunden, und mit atmosphärischer Luft geschüttelt, verliert sie auch bei gewöhnlicher Temperatur ihre Farbe, ihr Entbläuungsvermögen u. s. w. viel rascher als beim Ausschluss der Luft, ohne dass sie sich hierbei merklich trübte.

Die oben erwähnten oxydirenden Agentien, wie auch der Schwefelwasserstoff rauben der braungelben Flüssigkeit augenblicklich ihre Farbe, ihr Entbläuungsvermögen u. s. w. Beim Sättigen der braungelben Flüssigkeit mit kohlen-saurem Kali, Natron oder mit Zinkoxyd erhält man eine farblose Lösung, die wie die freie Säure selbst gegen die Indigolösung, Silbersolution u. s. w. sich verhält, welche Eigenschaften aber in Berührung mit atmosphärischer Luft, Sauerstoffgas, den erwähnten oxydirenden Agentien oder mit Schwefelwasserstoff verloren gehen. Lässt man Zinkfeile (oder auch Eisenfeile) mit wässriger schwefliger Säure unter Luftausschluss so lange beisammen stehen bis die anfänglich eintretende Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist, so besitzt diese in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, Indigolösung zu entbläuen u. s. w., welche Eigenschaften nicht verloren gehen, wie lange man auch die Flüssigkeit bei abgeschlossener Luft sich selbst überlassen oder erhitzen mag; dieselben werden aber durch folgende Mittel zerstört.

1. Durch gewöhnlichen Sauerstoff oder atmosphärische Luft. Der durch dieses Mittel bewerkstelligte Verlust des Entbläuungsvermögens u. s. w. ist von einer Erscheinung begleitet, welche nähere Erwähnung verdient. Es ist nämlich eine auffallende Thatsache, dass auch bei noch so langem Einwirken der wässrigen schwefligen Säure auf Zinkfeile nie eine Flüssigkeit erhalten wird, welche, an die Luft gebracht, nicht immer noch stark nach jener Säure röche. Um sicher zu sein, dass in der farblosen Lösung

keine freie schweflige Säure mehr vorhanden sei, schüttelte man sie unter Luftausschluss mit Zinkoxyd zusammen. Da diese Basis mit wässriger schwefliger Säure sofort zu einem geruchlosen Salze sich vereinigt, so kann unsere Flüssigkeit keine schweflige Säure mehr enthalten und sollte sie daher nach ihrer Behandlung mit Zinkoxyd völlig geruchlos sein. Nichtsdestoweniger entwickelt aber dieselbe, sobald sie in Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas getreten ist, einen starken Geruch nach schwefliger Säure, welchen man am besten bemerkt beim Einbringen einer kleinen Menge unserer Flüssigkeit in ein luft- oder sauerstoffhaltiges Gefäss. Wird die mit schwefliger Säure behaftete Luft durch frische ersetzt und diese mit der Flüssigkeit zusammengeschüttelt, so kommt neue schweflige Säure zum Vorschein, nach mehrmaliger Wiederholung der gleichen Operation gelangt man jedoch dahin, dass die Lösung keine weitere schweflige Säure mehr durch atmosphärische Luft entwickeln lässt. Ist dieser Fall eingetreten, so hat unsere Flüssigkeit ihr ausserordentliches Entbläunungsvermögen und sonstige Eigenschaften verloren, ohne dass sie hierbei im Mindesten getrübt worden wäre.

Aus diesen Angaben erhellt, dass der Verlust des Entbläunungsvermögens zusammenhängt mit dem erwähnten Auftreten von schwefliger Säure und wird wahrscheinlich, dass diese Säure entstehe, indem ein Theil des Schwefels, enthalten in der Säure unseres Zinksalzes, durch atmosphärischen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur herausoxydirt werde.

Die so veränderte Zinksalzlösung, wenn mit etwas Salzsäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt, trübt sich in Folge ausgeschiedenen Schwefels, was zu beweisen scheint, dass besagte Salzlösung ein unterschwefligsaures Salz enthalte.

2. Durch eine Reihe von Verbindungen, in welcher erregter Sauerstoff enthalten ist, d. h. welche die frische Quajaktinctur bläuen, also :

a) durch alle Oxyde der edlen Metalle, unter welche auch die Oxyde des Quecksilbers zu zählen sind; das rothe

Quecksilberoxyd schwärzt sich augenblicklich in Folge der Bildung von Schwefelquecksilber;

b) durch die Superoxyde der Mangans, Bleies, Nickels, Kobaltes;

c) durch Untersalpetersäure, Chromsäure und Uebermangansäure;

d) durch die Lösungen von Eisenoxysalzen;

e) durch Ozon, Chlor, Brom, Jod und unterchlorigsaure Salze;

f) durch Kupferoxyd und dessen Salze;

3. durch arsenige Säure und Brechweinstein;

4. durch Schwefelwasserstoff, welcher in der Zinksalzlösung einen reichlichen Niederschlag von Schwefel veranlasst;

5. durch Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure. Versetzt man unsere Lösung mit einer dieser Säuren und erwärmt das Gemisch, so scheidet sich unter Entwicklung schwefliger Säure Schwefel aus und das Entbläuungsvermögen u. s. w. ist nun dahin. Die gleiche Wirkung wird auch in der Kälte hervorgebracht, nur langsamer.

Wird aus unserer indigoentbläuenden farblosen Zinklösung durch kohlensaure Alkalien das Zinkoxyd gefällt, so erhält man Salze, die ganz wie das Zinksalz sich verhalten, ein ausserordentliches Entbläuungsvermögen besitzen u. s. w.

Es fragt sich nun, welcher Säure des Schwefels, welchen Salzen wir das ausserordentliche Entbläuungsvermögen u. s. w. zuzuschreiben haben. Die Chemiker nehmen an, dass 3SO_2 und 2Zn sich in ZnO , SO_2 und ZnO , S_2O_2 umsetzen, wornach somit S_2O_2 und deren Salzen besagtes Entbläuungsvermögen zukäme, da die schweflige Säure und deren Salze es auch nicht entfernt in diesem Grade besitzen.

Allein die unterschwefligsauren Salze, welche man bei der Behandlung der in Wasser gelösten Sulfite mit Schwefel, der gelösten alkalischen Schwefelmetalle mit schwefliger Säure oder mit atmosphärischer Luft erhält, entbläuen weder die Indigolösung, noch zeigen sie die anderen weiter oben angeführten Reactionen unserer Zinksalzlösung. So

z. B. entwickeln sie in Berührung mit Luft keine schweflige Säure, fällen sie aus Brechweinsteinlösung keinen Kermes u. s. w. Aus diesen wesentlichen Unterschieden erhellt daher mit Gewissheit, dass das bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink u. s. w. entstehende indigoentbläuernde Salz von dem gewöhnlichen unterschwefligsauren Salze verschieden sei.

Ob bei der Reaction des an der negativen Elektrode nascirenden Wasserstoffes, der phosphorigen Säure oder des Zinks u. s. w. auf wässrige schweflige Säure eine eigenthümliche bis jetzt noch nicht gekannte Oxydationsstufe des Schwefels sich bilde, müssen künftige Untersuchungen entscheiden. Manche der angegebenen Reactionen geben der Vermuthung Raum, dass die fragliche Säure Schwefelwasserstoff enthalte.

Als sicher kann jetzt schon gelten, dass die in Rede stehende Oxydationsstufe des Schwefels einen sauren Charakter hat, da sie sich mit Alkalien und anderen Salzbasen verbindet; dass sie im freien, d. h. in Wasser gelösten Zustande bestehen kann und als solche gelbbraun gefärbt aber von so unbeständiger Zusammensetzung ist, dass sie schon in der Kälte unter Schwefelausscheidung sich zersetzt; dass sie durch Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, ja selbst durch schweflige Säure aus ihren Verbindungen mit Salzbasen abgetrennt wird, was schon aus der braungelben Färbung erhellt, welche die genannten Säuren in den gelösten Salzen unserer Säure, z. B. in dem Zinksalze, veranlassen; dass sie sowohl in ihrem freien als an Salzbasen gebundenen Zustande die Indigolösung mit ausserordentlicher Energie entbläut; dass sie mit alkalischen Salzbasen, Zinkoxyd und Eisenoxydul verbunden, weder in der Kälte noch in der Siedhitze bei ausgeschlossener Luft sich zersetzt; dass sie und ihre Salze leichter als irgend eine andere Säure des Schwefels oder deren Salze Sauerstoff aufnehmen und hierbei schweflige Säure zum Vorschein kommt; dass sie und ihre Salze zerstört werden durch alle Agentien, welche die frische Quajak-tinctur bläuen, und endlich dass sie und ihre Salze sehr

leicht zerstört werden durch Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel.

Auch haben wir Grund, anzunehmen, dass die braungelbe Flüssigkeit, welche beinahe augenblicklich beim Schütteln der wässrigen schwefligen Säure mit Zink- oder Eisenfeile entsteht, dieselbe Säure im freien Zustande enthält, welche sich beim Durchgang eines Volta'schen Stromes durch wässrige schweflige Säure an der negativen Elektrode, wie auch bei der Einwirkung der phosphorigen Säure auf wässrige schweflige Säure bildet. Besagte braungelbe Flüssigkeit enthält aber neben der letztgenannten Säure und freier schwefligen Säure auch einiges Sulfit und gewöhnliches Hyposulfit und eben so mehr oder weniger des Salzes, welches unsere eigenthümliche Säure mit dem Zinkoxyd oder Eisenoxydul bildet, je nachdem das Zink oder Eisen längere oder kürzere Zeit mit der wässrigen schwefligen Säure in Berührung gestanden.

Was die farblose Flüssigkeit betrifft, welche man unter Luftausschluss bei längerer Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure auf Zink oder Eisen erhält, so ist nicht daran zu zweifeln, dass darin unsere eigenthümliche Säure an Zinkoxyd oder Eisenoxydul gebunden, und überdies noch ein Sulfit und Hyposulfit enthalten sei.

Nach Darlegung dieser Thatsachen gehe ich zum Hauptgegenstand dieser Mittheilung über und will ich der Kürze halber bei der Beschreibung meiner Versuche die braungelbe Flüssigkeit (durch kurze Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure auf Zinkfeile erhalten) die *saure* und die farblose Flüssigkeit (durch längere Einwirkung der schwefligen Säure auf das gleiche Metall unter Luftausschluss erhalten) die *neutrale* Flüssigkeit nennen.

Lässt man nur wenige Tropfen der sauren Flüssigkeit in eine verhältnissmässig grosse Menge mit Indigolösung bis zur Undurchsichtigkeit gebläuten Wassers fallen, so tritt beim Vermischen augenblicklich völlige Entbläuung ein und es ist kaum nöthig zu bemerken, dass eine gegebene Menge der sauren Flüssigkeiten auch nur ein bestimmtes Quantum Indigotinctur enbläut.

Um das Entbläuungsvermögen der sauren Flüssigkeit

in auffallendster Weise zu zeigen, bringe man etwa ein Gramm Zinkfeile nebst einigen Grammen concentrirter wässriger schwefliger Säure in ein grösseres Becherglas, gebe der Flüssigkeit eine kreisende Bewegung und giesse in dieselbe sofort Indigotinctur. Diese wird im Augenblicke der Berührung mit der sauren Flüssigkeit entbläut. Mit einigen Grammen Zinkfeile und 50 Grammen concentrirter wässriger schwefliger Säure entfärbte ich auf diese Weise in wenigen Minuten ein Kilogramm Indigolösung, die so concentrirt war, dass ein Theil derselben 3000 Theile Wassers noch stark bläute. Und doch war das Entbläuungsvermögen noch nicht völlig erschöpft.

Die durch die saure Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur kann wieder gebläut werden durch folgende Mittel:

1. Durch Erwärmung. Erhitzt man dieselbe bis zum Sieden, so trübt sie sich in Folge einer Ausscheidung von Schwefel und damit tritt auch die Bläuung der Indigolösung wieder ein, die jedoch in der Regel nicht mehr so tief ist, als es die ursprüngliche war. Zugefügte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure verursacht jedoch sofort eine Verdunklung der blauen Farbe.

Es muss jedoch hier bemerkt werden, dass die entfärbte Indigolösung auch in der Kälte und bei völligem Ausschluss der atmosphärischen Luft allmählich sich wieder bläut und je nach Umständen entweder wieder eben so tief, als sie es ursprünglich war, oder weniger. Dieser Unterschied hängt gänzlich von der Zeitdauer ab, während welcher die schweflige Säure mit dem Zink in Berührung gestanden. Je länger letztere gedauert, um so unvollständiger die Wiederherstellung der ursprünglichen Färbung der Indigotinctur sowohl bei gewöhnlicher als bei erhöhter Temperatur. Lässt man die schweflige Säure nur wenige Sekunden lang auf die Zinkfeile einwirken und entfärbt man mit dieser sauren Flüssigkeit gerade so viel Indigolösung, als hiervon entbläut werden kann, so wird letztere schon wenige Augenblicke nach stattgefundener Entfärbung anfangen sich wieder zu bläuen und nach einer oder zwei Stunden wieder so tief gefärbt erscheinen, als sie es ursprünglich gewesen, welche Wiederbläuung, wie schon be-

merkt, auch bei dem vollständigsten Ausschluss der atmosphärischen Luft stattfindet. Bei erhöhter Temperatur unter sonst gleichen Umständen erfolgt die Wiederherstellung der Farbe unserer entbläueten Indigolösung sehr rasch.

2. Durch oxydirende Agentien. Sei die Indigolösung entbläut worden durch schweflige Säure, die nur einige Augenblicke mit Zink in Berührung gestanden oder durch solche, auf welche das Metall längere Zeit eingewirkt hat, immer wird sie in Berührung mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft wieder bis zu ihrer ursprünglichen Tiefe gebläut werden.

Am bequemsten erhält man diese Reaction durch Aussetzen von Papierstreifen an die Luft, welche Streifen mit der entfärbten Tinctur getränkt worden. Hat man zu letzterer nicht mehr saure Flüssigkeit gefügt, als eben zur Entbläuung nöthig ist, so färben sich die Streifen augenblicklich in der Luft blau, oder bläut sich sofort die Tinctur, wenn mit Luft geschüttelt. Natürlich wird auch die gleiche Wirkung hervorgebracht beim Vermischen der entfärbten Indigolösung mit einer hinreichenden Menge lufthaltigen Wassers. Dass stark ozonisirte Luft noch rascher als gewöhnliche bläut, bedarf kaum ausdrücklicher Erwähnung.

Wässriges Chlor, Brom, Jod, auch noch so stark mit Wasser versetzte Untersalpetersäure (nicht aber die stark verdünnte von aller Untersalpetersäure freie Salpetersäure) Chromsäure, Uebermangansäure, die Lösungen von Eisenoxydsalzen und Hypochloriten stellen, wenn sie nicht im Ueberflusse angewendet werden (weil in diesem Falle alle diese Materien den Indigo zerstören würden) die blaue Farbe der entfärbten Indigotinctur augenblicklich und vollkommen wieder her. Ebenso wirken die Oxyde der edlen Metalle, die Superoxyde des Bleies, Mangans u. s. w.

3. Durch Schwefelwasserstoff. Beim Einleiten des Gases in die entfärbte Indigolösung, bläut sich diese sofort wieder unter Ausscheidung von Schwefel.

Was unsere neutrale Flüssigkeit betrifft, so verhält sie sich zur Indigolösung ganz so wie die saure: jene besitzt nämlich wie diese ein ausserordentlich grosses Entbläuungs-

vermögen und alle Mittel, welche die Farbe der durch die saure Flüssigkeit entbläuten Indigotinctur wieder herstellen, bringen auch die gleiche Wirkung auf die durch die neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigolösung hervor.

In einem Punkte jedoch unterscheidet sich die durch die neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur von derjenigen, die durch die saure entbläut worden. Erstere nämlich wird bei völlig abgehaltener Luft weder in der Kälte noch bei der Siedhitze von selbst wieder blau, falls man vorher die in der Indigolösung vorhandene freie Säure vollständig, z. B. durch kohlensaures Natron neutralisirt hat. Die Bläuung tritt aber bei Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und schwefliger Säure ein, langsamer bei gewöhnlicher, rascher bei erhöhter Temperatur. Wird die Indigolösung nicht neutralisirt und wendet man zu ihrer Entbläuung nicht mehr neutrale Flüssigkeit an, als hiervon eben zur Entfärbung nöthig ist, so wird das Gemisch in der Wärme sich etwas bläuen.

Zu erwähnen ist noch die Thatsache, dass beim Schütteln der durch die neutrale Flüssigkeit entbläuten Indigotinctur mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft sich schweflige Säure entwickelt, und dass das Auftreten dieser Säure bei fortgesetztem Schütteln mit jenen Gasen so lange andauert, bis die ursprüngliche Färbung der Indigolösung wieder hergestellt ist. Hieraus scheint zu erhellen, dass das Hervorrufen der blauen Farbe des Indigos durch Sauerstoffgas zusammenfällt mit dem Auftreten von schwefliger Säure, d. h. dass diese beiden Erscheinungen in einem ursächlichen Zusammenhange stehen. Es fragt sich nun, welches die nächste Ursache der beschriebenen Entfärbungen und Wiederfärbungen der Indigolösung sei. Dass in der sauren Flüssigkeit es vorzugsweise die freie, braungelbe Säure und in der neutralen Flüssigkeit die Verbindung dieser Säure mit Zinkoxyd sei, welcher das Entbläuungsvermögen zugeschrieben werden muss, kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, da wir wissen, dass die andern in diesen beiden Flüssigkeiten enthaltenen Materien: die schweflige Säure und Zinksulfit nebst etwas Zinkhypo-

sulfit einen verhältnissmässig nur schwach entfärbenden Einfluss auf die Indigotinctur ausüben.

In welcher Weise bewirkt aber die eigenthümliche Säure oder deren Salze die Entfärbung des gelösten Indigoblaues? Dadurch etwa, dass dieser Farbstoff von jener Säure und deren Salzen desoxydirt wird? Die Thatsache, dass atmosphärische Luft, Ozon, Chlor, Brom, Jod und eine Reihe anderer oxydirender Agentien die entfärbte Indigolösung wieder bläuen, scheint zwar zu Gunsten dieser Annahme zu sprechen, allein folgende thatsächlichen Gründe scheinen mir diese Annahme durchaus nicht zuzulassen. Obigen Angaben gemäss kann die durch die saure Flüssigkeit entfärbte Indigolösung vollständig wieder gebläut werden ohne die Vermittlung einer oxydirenden Materie, ja überhaupt ohne irgend ein chemisches Agens; denn wie wir gesehen haben, wird die so stark entfärbte Indigotinctur wieder von selbst blau, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme.

Auch die durch die neutrale Flüssigkeit entbläute Indigolösung lässt sich ebenfalls ohne Mithülfe der atmosphärischen Luft oder irgend einer oxydirenden Materie wieder bläuen, dadurch, dass man dieselbe mit Salzsäure, Phosphorsäure u. s. w. versetzte. Hierzu kommt noch die Thatsache, dass die Farbe der sowohl vermittelt der sauren als der neutralen Flüssigkeit entbläuten Indigotinctur sogar durch eine desoxydirende Materie, nämlich durch Schwefelwasserstoff, wieder hergestellt werden kann.

Diese Umstände zusammen genommen machen es nach meinem Dafürhalten gewiss, dass die beschriebenen Entfärbungen und Wiederfärbungen der Indigolösung nicht auf einer Desoxydation und Reoxydation des in ihr enthaltenen Farbstoffes beruhen, sondern in etwas Anderem ihren Grund haben.

Mir scheint die Sache folgendermaassen sich zu verhalten; unsere eigenthümliche Säure und deren Salze heben die Farbe des gelösten Indigoblaues eben so auf, wie die schweflige Säure die Mehrzahl der blauen und rothen Blumenpigmente entfärbt und wie obigen Angaben zufolge, diese Säure und deren Salze auch selbst die Indigo-

lösung in schwachem Grade entbläuen. Die Wirkungen beider Säuren und deren Salze auf die Indigolösung würden sich daher nur dem Grade und nicht der Art nach unterscheiden.

So wenig wahrscheinlich es ist, dass die freie oder an Salzbasen gebundene schweflige Säure die Indigoschwefelsäure dadurch entbläuen, dass jene mit dieser eine bestimmte chemische Verbindung eingeht, ebenso wenig dürfte anzunehmen sein, dass die durch unsere saure und neutrale Flüssigkeit bewerkstelligte Entfärbung der Indigoschwefelsäure und ihrer Salze auf einer solchen Verbindung beruhen. Meiner Meinung verursachen unsere eigenthümliche Säure und deren Salze die besagte Entbläuung durch bloße Berührung, oder, wenn man lieber will, durch katalytische Thätigkeit.

So lange diese Säure und deren Salze chemisch unverändert bleiben, so lange verharrt auch die mit ihnen vergesellschaftete Indigolösung in ihrem farblosen Zustand; werden aber jene durch irgend eine Ursache zersetzt, so hört auch damit ihr entbläuender Einfluss auf die Indigotinctur auf und muss diese wieder ihre ursprüngliche Färbung annehmen.

Es ist oben erwähnt worden, dass die saure und neutrale Flüssigkeit durch sehr verschiedenartige Mittel ihres ausserordentlichen Entbläuungsvermögens beraubt, d. h. zersetzt werden könne, und wie man aus den voranstehenden Angaben ebenfalls ersieht, sind die Mittel, wodurch dies bewerkstelligt wird, gerade auch diejenigen, durch welche man die Farbe der entbläuten Indigolösung wieder herstellen kann.

Da wir nun wissen, dass unsere eigenthümliche Säure in ihrem freien Zustande von sehr unbeständiger Zusammensetzung ist, d. h. sich freiwillig zersetzt, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme, so erklärt sich hieraus sehr leicht die Thatsache, dass die durch die saure Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur sich von selbst wieder bläut und zwar ebenfalls in der Wärme rascher, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Da aber auch schon in der sauren Flüssigkeit ausser der freien stark entbläuenden Säure ein Salz derselben

vorhanden ist und zwar hiervon um so mehr, je länger das Zink auf die schweflige Säure eingewirkt hat, und die Salze unserer Säure ebenfalls ein ausserordentliches Entbläuungsvermögen besitzen, dieselben aber nicht freiwillig sich zersetzen, so begreift sich unschwer, warum die durch eine solche saure Flüssigkeit entfärbte Indigolösung selbst in der Wärme nicht völlig ihre ursprüngliche Färbung wieder erlangt; denn ein Theil der Tinctur wird durch ein unter diesen Umständen unzersetzbare entbläuendes Salz unserer eigenthümlichen Säure farblos gehalten.

Obigen Angaben gemäss, zersetzen sich die Salze dieser Säure nicht von selbst, weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur, thun dies aber wohl bei Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., indem hierdurch die Säure besagter Salze frei gemacht und damit auch der freiwilligen Zersetzung fähig wird.

Hieraus wird klar, warum die durch die neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigolösung sich nicht freiwillig wieder bläut, weder in der Kälte noch in der Hitze, dies aber bei Zusatz von Salzsäure u. s. w. thut und wir begreifen auch ferner, weshalb die durch die saure Flüssigkeit entbläute Indigotinctur in der Regel ihre volle ursprüngliche Färbung von selbst nicht wieder erlangt, wohl aber durch die Vermittelung der Salzsäure dies thut. Diese Säure zerlegt das entbläuende Salz, welches in kleinerer oder grösserer Menge, je nach den vorhin bezeichneten Umständen auch in der sauren Flüssigkeit schon vorhanden ist und einen Theil der Indigolösung entbläut erhält. Zersetzt sich die in Freiheit gesetzte Säure, so färbt sich auch die Indigotinctur wieder. Ebenso erklärt sich die Thatsache, dass Indigolösung, die man nicht mit kohlensaurem Natron neutralisirt und nur mit so viel neutraler Flüssigkeit vermischt hat, als hiervon zur Entbläuung der Tinctur erforderlich gewesen, sich von selbst wieder bläut, in der Wärme rascher, als in der Kälte. Da die gewöhnliche Indigolösung immer noch freie Schwefelsäure enthält, so muss diese zersetzend auf einen Theil des entbläuenden Salzes einwirken, d. h. dessen Säure in Freiheit setzen und insoferne diese allmählich sich zersetzt, wird derjenige Theil der

Indigolösung, welcher durch besagtes Salz entfärbt gehalten wurde, sich wieder bläuen müssen. Dass atmosphärische Luft, gewöhnliches Sauerstoffgas, Ozon, Untersalpetersäure, Eisenoxydsalze u. s. w., die durch die saure und neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur augenblicklich wieder bläuen, rührt von der Leichtigkeit her, mit welcher unsere eigenthümliche Säure und deren Salze Sauerstoff aufnehmen, in Folge dessen sie eine chemische Veränderung erleiden und damit auch ihr ausserordentliches Entbläuungsvermögen einbüßen. Schwefelwasserstoff wirkt auf die gleiche Säure und deren Salze zersetzend ein, unstreitig deshalb; weil der Wasserstoff des Hydrothions mit dem Sauerstoff der freien wie auch der an Salzbasen gebundenen Säuren sich verbindet in ähnlicher Weise, wie der Schwefelwasserstoff die freie schweflige Säure zerlegt.

Hieraus wird vollkommen begreiflich, warum die durch die saure und neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur vermittlest Schwefelwasserstoff sofort wieder gebläut wird.

Bei diesem Anlasse kann ich nicht umhin, noch ein Mal auf die Analogie hinzuweisen, welche zwischen den mittelst schweflicher Säure gebleichten blauen und rothen Blumenpigmenten und der durch unsere eigenthümliche Säure und deren Salze entfärbten Indigolösung besteht. Wie die Farbe der ersteren durch oxydirende Mittel und Schwefelwasserstoff wieder hervorgerufen wird, so auch diejenige der Indigotinctur. Was die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt oder zerstört, färbt die Blumen wieder; was die chemische Zusammensetzung unserer eigenthümlichen Säure verändert, stellt auch die durch letztere oder durch ihre Salze aufgehobene blaue Färbung der Indigolösung wieder her.

Wenn nun über die nächste Ursache der Entbläuung der Indigotinctur kein Zweifel walten kann; wenn es gewiss ist, dass das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau durch unsere eigenthümliche Säure oder deren Salze keine Desoxydation erleidet; wenn es sich schwer einsehen lässt, zu welcher Art von chemischer Verbindung besagte Säure oder deren Salze mit der Indigoschwefelsäure oder deren

Verbindungen mit Basen (denn auch die indigoschwefelsauren Salze werden durch unsere saure und neutrale Flüssigkeit entfärbt) sich vereinigen sollen, so ist man, wie mir scheint, beinahe gezwungen zu vermuthen, dass die erwähnte Entfärbung eine Contactswirkung sei, hervorgebracht durch unsere eigenthümliche Säure und deren Salze auf das mit Schwefelsäure vergesellschaftete Indigoblau.

In früheren Mittheilungen habe ich wahrscheinlich zu machen gesucht, dass freier oder gebundener Sauerstoff, je nach dem höheren oder niederen Grade seiner chemischen Erregtheit mehr oder weniger Licht auslösche und damit das Gefärbtsein so vieler Sauerstoffverbindungen wie auch die Farbenveränderung in Zusammenhang zu bringen getrachtet, welche diese Verbindungen bei ihrem Temperaturwechsel oder bei Anwesenheit gewisser Substanzen (z. B. der Anwesenheit der schwefligen Säure oder deren Salze in Eisenoxydsalzlösungen) zeigen.

Meine Ansicht geht nun dahin, dass es gewichtige Materien gebe, welche, wie die Wärme, das Licht und die Elektricität, das Vermögen besitzen, durch ihre blosse Gegenwart die chemische Thätigkeit des in gewissen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffs entweder zu erhöhen oder zu vermindern, und ich bin ferner der Meinung, dass sogar eine und eben dieselbe Substanz in gewissen Fällen die eine dieser Wirkungen, in anderen Fällen aber die entgegengesetzte hervorzubringen vermöge, gerade so wie auch die Wärme, das Licht und die Elektricität die chemische Affinität der Stoffe zu einander bald erhöhen, bald vermindern, chemische Verbindungen bilden oder aufheben können.

Vom Indigo weiss man, dass er unter gegebenen Umständen farblos wird, nach den Einen dadurch, dass er Sauerstoff verliert, nach Anderen dass er Wasserstoff aufnimmt.

Aus Gründen, welche hier anzuführen nicht am Orte ist, halte ich die erstere Ansicht für die richtigere und nehme ich an, dass der Sauerstoff, welchen das Indigo weiss bei seiner Umwandlung in Indigoblau aufnimmt, in einen Zustand trete, ähnlich demjenigen, in welchen der

Sauerstoff versetzt wird, der das Stickoxyd in Untersalpetersäure, das Eisenoxydulhydrat in Eisenoxyd u. s. w. überführt.

Der mit dem Indigoweiss, Stickoxyd, Eisenoxydul u. s. w. zusammengetretene Sauerstoff lässt sich, wie wohl bekannt, unter gegebenen Umständen leicht wieder auf andere oxydirbare Materien übertragen, was beweist, dass derselbe in einem Zustande sich befindet, wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem der Sauerstoff des Indigoweiss, des Stickoxydes und des Eisenoxyduls existirt. Nach meiner Ausdrucksweise enthält das Indigoblau, die Untersalpetersäure und das Eisenoxyd erregten Sauerstoff, und ist es dieser, den ich als die nächste Ursache der Färbung dieser Sauerstoffverbindungen anzusehen geneigt bin.

Wie das Indigoweiss, das Stickoxyd und Eisenoxydulhydrat erleiden bekanntlich noch manche andere Materien organischer und unorganischer Art durch Sauerstoffaufnahme eine Farbenveränderung, wie z. B. das Quajak, das Manganoxydulhydrat u. s. w., und zwar befindet sich der zu diesen Substanzen getretene Sauerstoff ebenfalls in dem Zustande leichter Uebertragbarkeit oder der chemischen Erregung.

Es fragt sich nun, wie das so grosse Lichtauslösungsvermögen des in Schwefelsäure gelösten Indigoblaus (d. h. die Farbe des Indigos) durch unsere eigenthümliche Säure oder deren Salze aufgehoben werden. Nach meinem Dafürhalten ganz in derselben Weise, in der z. B. die Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. die an und für sich schon oder durch schweflige Säure oder Gallussäure dunkel gefärbten Eisenoxydsalzlösungen entfärben, oder auch wie die schweflige Säure die Farbe der blauen und rothen Blumenpigmente aufhebt. Ich bin nämlich geneigt anzunehmen, dass unsere eigenthümliche Säure und deren Salze auf den erregten Sauerstoff des Indigos, wie der Schwefelwasserstoff u. s. w. auf den gleichbeschaffenen Sauerstoff des Eisenoxydes einwirken, so nämlich, dass sie den Grad der chemischen Erregtheit dieses Sauerstoffes und eben dadurch dessen Lichtauslösungsvermögen vermindern.

Jedes Mittel, welches unsere eigenthümliche Säure oder deren Salze zerstört, muss deshalb auch den Einfluss aufheben, den diese Säure oder Salze auf den chemischen Zustand des im Indigoblau enthaltenen Sauerstoffs ausüben, oder muss die entfärbte Indigotinctur wieder bläuen. Es ist wohl möglich, dass die beschriebene Entfärbung des Indigoblaus einen anderen als den von mir angenommenen Grund habe; für jetzt wüsste ich keinen bessern anzugeben, es könnte mir aber nur erwünscht sein, wenn andere Chemiker die besagte Erscheinung genügender zu erklären wüssten, als ich es zu thun versucht habe.

Schliesslich sei über die Farbenveränderungen, deren das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau fähig ist, noch Folgendes bemerkt: Kalilösung zu Indigotinctur getropfelt, die durch unsere saure oder neutrale Flüssigkeit entbläut worden, färbt sich gelb, und hat man so viel Kalilösung zu der entfärbten Tinctur gefügt, bis diese eine merklich stark gelbe Färbung angenommen, so wird das Gemisch beim Schütteln mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas nach einander sehr verschiedenartige Farben zeigen. Schüttelt man nur einen Augenblick, so färbt sich die Flüssigkeit hell, welche Färbung aber sofort wieder verschwindet, um bei wiederholtem schwachen Schütteln abermals sich zu röthen. Dieser Farbenwechsel findet unter den angegebenen Umständen um so öfter statt, je grösser der Ueberschuss der sauren oder neutralen Flüssigkeit ist, den man zur Entbläuung der Indigotinctur angewendet hat. Verschwindet die durch mässiges Schütteln mit Luft hervorbrachte rothe Färbung nicht mehr und führt man durch schwaches Schütteln weitere Luft in das Gemisch ein, so röthet sich dieses immer tiefer, wird dunkelviolet und eine Reihe von Farbenschattirungen hindurchgehend, endlich grau, was sich durch Wasserzusatz in Blau überführen lässt.

Je rascher das Schütteln mit Luft, desto schneller erfolgt der beschriebene Farbenwechsel, so dass man unser Gemisch in wenigen Augenblicken gelb, sehr verschiedenartig roth, violett, grün u. s. w. gefärbt sehen kann.

Je nach dem Grade der Verdünnung der Indigotinctur, der Menge und der Stärke der angewendeten Kalilösung und der entbläuenden sauren oder neutralen Flüssigkeit fällt der Farbenwechsel so oder anders aus. Fügt man z. B. verdünnter Indigolösung nur eben so viel von der entbläuenden Flüssigkeit zu, als zur Entfärbung nothwendig, so stellen einige Tropfen Kalilösung die blaue Farbe der Indigotinctur ohne Schütteln mit Luft wieder her; setzt man nur einen schwachen Ueberschuss der entbläuenden Flüssigkeit nebst einigen Tropfen Kalilösung zur Indigotinctur, so färbt sich letztere zwar erst beim Schütteln mit Luft, aber nicht roth u. s. w., sondern auf einmal blau.

Worauf dieser Farbenwechsel beruht, kann ich noch nicht angeben, so viel ist gewiss, dass derselbe wesentlich von einem Oxydationsprocesse abhängt, da er ohne die Anwesenheit von Sauerstoff nicht eintritt.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Kali- oder Natronlösung in hinreichender Menge zu Indigotinctur gefügt, diese grüngelb färbt. Ich finde nun, dass die blaue Farbe der Tinctur wieder hergestellt wird, sowohl durch Neutralisiren des Kalis u. s. w. mit Säuren, als auch durch blossen Zusatz einer gehörigen Menge von Wasser. Durch Kali u. s. w. entbläute Indigotinctur, die man längere Zeit stehen lässt, kann weder durch die angegebenen noch anderweitigen Mittel wieder gebläut werden, ob die Luft von ihr abgeschlossen sei oder nicht, diese Thatsachen zeigen, dass das Kali u. s. w. das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau anfänglich chemisch nicht merklich verändert und die erwähnte Entbläuung in ähnlicher Weise bewerkstelligt wird wie durch Alkalien die Veränderung der Farbe mancher organischen Pigmente; des Veilchenblaus u. s. w.

Der Vollständigkeit wegen füge ich noch bei, dass die durch Kalilösung grüngelb gefärbte Indigotinctur auch vermittelst Zuckers wieder gebläut werden kann, was am leichtesten so geschieht, dass man ein Stück gewöhnlichen Zuckers mit der kalihaltigen Indigolösung übergiesst. Im Augenblick, wo der Zucker von der Flüssigkeit durchdrungen wird, färbt sich derselbe blau, falls nämlich die

Kalilösung noch nicht lange mit der Indigotinctur vermischt gewesen.

IV. Ueber eine eigenthümliche Entbläuung der Lakmus-Tinctur.

Wie wohl bekannt, röthet die schweflige Säure die Lakmus-Tinctur, reagiren auf letztere die doppelt-schwefligsauren Alkalien neutral, die einfach-sauren alkalisch und die löslichen Sulfito der Oxyde der schweren Metalle sauer. Auch die alkalischen unterschwefligsauren Salze, welche man bei der Behandlung der Sulfito mit Schwefel, der vielfach geschwefelten alkalischen Metalle mit atmosphärischer Luft u. s. w. erhält, lassen die Lakmus-Tinctur blau. Die braungelbe Flüssigkeit, welche beim Durchgange eines Volta'schen Stromes durch wässrige, schweflige Säure an der negativen Elektrode entsteht (auch wenn mit Kali oder Natron neutralisirt), besitzt das Vermögen, die Lakmus-Tinctur augenblicklich zu entbläuen und ihr eine bräunlichgelbe Färbung zu geben.

In gleicher Weise wirkt ein Gemisch von phosphoriger und schwefliger Säure auf die Lakmus-Tinctur ein. Tröpfelt man in etwas concentrirte phosphorige oder phosphatische Säure so viel Lakmus-Tinctur, bis das Gemenge lebhaft roth gefärbt erscheint und fügt man nun demselben einige schweflige Säure zu, so entfärbt sich die Flüssigkeit in wenigen Secunden bei gewöhnlicher und beinahe augenblicklich bei etwas erhöhter Temperatur.

Den beiden Flüssigkeiten, welche wir im voranstehenden Abschnitte die saure und neutrale genannt haben und die bei der Einwirkung des Zinkes, Eisens u. s. w. auf wässrige, schweflige Säure entstehen, kommt ebenfalls in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen zu, die Lakmus-Tinctur zu entbläuen oder das blaue oder geröthete Lakmus-Papier zu bleichen.

Dass diese Entbläuung der Lakmus-Tinctur nicht auf einer Zerstörung des Farbstoffes beruht, geht aus der Thatsache hervor, dass sich die Farbe besagter Tinctur wiederherstellen lässt und zwar durch alle die oxydirenden Mittel, welche die vermittelst unserer eigenthümlichen Säure des Schwefels oder deren Salze entfärbte Indigo-

Tinctur wieder bläuen; z. B. durch Ozon, gewöhnliches Sauerstoffgas, atmosphärische Luft, Chlor, Eisenoxydsalze u. s. w.

Ist die Lakmus-Tinctur durch unsere im vorigen Abschnitte so oft erwähnte saure oder neutrale Flüssigkeit entbläut worden, so wird dieselbe beim Schütteln mit Sauerstoff u. s. w. natürlich roth, anstatt blau; die durch ein Kalisalz unserer eigenthümlichen Säure gebleichte Tinctur aber blau. Am bequemsten überzeugt man sich von der Richtigkeit dieser Angaben, indem man blaues Lakmus-Papier in die saure oder neutrale Flüssigkeit taucht: das weiss gewordene Papier röthet sich in der Luft rasch.

Nicht unterlassen darf ich zu bemerken, dass Schwefelwasserstoffgas die gebleichte Lakmustinctur nicht wieder bläut oder röthet; auch die Herstellung der Farbe nicht bewerkstelligt werden kann durch Erhitzung mit oder ohne zugesetzte Salzsäure u. s. w.

Diese Thatsachen scheinen es wahrscheinlich zu machen, dass der nächste Grund der Entfärbung der Lakmustinctur in einer Desoxydation des Farbstoffes liegt, bewerkstelligt durch die eigenthümliche Säure des Schwefels und die Wiederfärbung des Lakmus durch Sauerstoff u. s. w. auf einer Reoxydation des Farbstoffes beruhe.

XXXVII.

Ueber die Beschaffenheit der Lava des Aetna von der Eruption im Jahre 1852.

Von

Karl Ritter von Hauer,
k. k. Hauptmann.

(Aus den Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch.
Bd. XI, pag. 87.)

Die Laven des Aetna sind in chemischer wie mineralogischer Beziehung mehrfach untersucht worden. Ken-