

Versuchen betrug dieser Unterschied, je nach der Temperatur, Dauer etc. 5 bis 8 Procent. (*The American Chemist*, July 1873. p. 10.).
(G. C. W.)

Ueber den Weingeistgehalt des Marsalaweins.

Von G. C. Wittstein.

Der um Marsala im westlichen Sicilien gebaute Wein gehört bekanntlich zu den feurigsten Gewächsen, aber die Angaben über seinen Gehalt an Weingeist erschienen mir so zweifelhaft — in W. Th. Brande's „Handbuch der Chemie für Liebhaber, Leipzig 1820“ ist von 25 bis 26 Proc. die Rede — dass ich beschloss, ihn selbst darauf zu prüfen. Dazu dienten mir Proben der rothen und der weissen Sorte, welche beide direct von den Producenten bezogen worden waren.

Der rothe Marsala enthielt 17,910, der weisse 17,600 Gewichtsprocente absoluten Alkohols.

Der rothe Marsala war auch reicher an Extract als der weisse; ersterer lieferte nemlich 4,310 Proc., letzterer 3,520 Proc. Extract (bei 110° C. getrocknet).

Von einem Weinhändler, der sein Geschäft sehr im Grossen betreibt, erfuhr ich, dass die südlichen Weine, wie Marsala, Xeres, Malaga, Madeira, Portwein, nicht selten mit Spiritus versetzt werden. Ich schliesse hieraus, dass die früheren Weingeistbestimmungen des Marsala mit solchen „verschnittenen“ Producten ausgeführt worden sind.

Ueber die Manganate des Baryt's.

Von Dr. E. Fleischer.

Der grüne mangansaurer Baryt ist vielfach als Farbe vorgeschlagen und wohl auch unter dem Namen Casseler oder Rosenstiehl's Grün in den Handel gebracht worden.

Die beiden darüber publicirten Darstellungsmethoden gehen von dem Princip aus, entweder salpetersauren Baryt mit Manganoxyd oder Hyperoxyd zu glühen, oder Aetzbaryt mit Braunstein und chlorsaurem Kali zu schmelzen.

In beiden Fällen resultirt eine grüne Masse, jedoch scheint der 2. Process ein schöneres und gleichmässigeres Product zu liefern.

Ich habe nun auch andere directere Methoden zur Darstellung des Barytgrüns in möglichst grosser Reinheit und Schönheit versucht, und hierbei einige Beobachtungen gemacht, welche nicht allgemein bekannt sein und darum einen Beitrag zur Kenntniss der Eigenschaften dieser Verbindungen liefern dürften.

Fällt man eine grüne Lösung von mangansaurem Kali siedend durch Chlorbaryum, so scheidet sich ein starker körniger aber unkrystallinischer Niederschlag von mangansaurem Baryt ab. Dieser Niederschlag hat eine violette fast blaue Farbe, lässt sich ziemlich gut durch Decantiren auswaschen, und kann auch zuletzt leicht abfiltrirt werden. Trocknet man den Niederschlag, so verblasst seine Farbe mit zunehmender Temperatur immer mehr, und erhitzt man ihn bis zur dunkelsten Rothgluth, so erscheint er fast vollständig weiss mit einem Stich ins Graublaue. Erhitzt man dann unter Luftzutritt oder mit Oxydationsflamme stärker, so wird er allmählig vollständig grün und treibt man die Erhitzung weiter, so geht seine Farbe zunächst in ein schönes Grünblau über, bis er endlich in hoher Hitze durch Reduction der Mangansäure eine schmutzig graue braune Masse bildet. —

Fällt man eine Lösung von übermangansaurem Kali mit Chlorbaryum, so entsteht bei anhaltendem Kochen allmählig ein roth violetter (pfirsichblüthfarbiger) Niederschlag, während die Flüssigkeit, noch stark violett gefärbt bleibt. Decantirt man ab und bringt den mit Wasser verdünnten Schlamm auf ein Filter, so bleibt auch hierbei der Niederschlag unzersetzt und kann ohne seine Farbe zu verändern, bei 100° getrocknet werden.

Erhitzt man alsdann das getrocknete Baryt-Permanganat allmählig, so erblasst dessen Farbe ebenfalls; jedoch zeigt es bei weiterem Erhitzen andere Eigenschaften, als das Manganat. Sobald nemlich durch mässige Erhitzung die Farbe einmal verschwunden ist, gelingt es auf keine Weise, weder ein grünes oder blaugrünes Präparat durch blasses Erhitzen bei Luftzutritt zu erzeugen. Vielmehr geht die Masse bei gesteigerter Temperatur sehr rasch in die vorher erwähnte graubraune Mischung von Manganhyperoxyd und Baryt resp. kohlen. Baryt über. Es ist somit unter diesen Umständen nicht möglich, aus dem übermangansauren Baryt das Manganat von grüner Farbe zu bereiten.

Als Grund dieses verschiedenen Verhaltens der beiden Baryt-Verbindungen betrachtete ich deren verschiedenen Mangan Gehalt und da spätere Versuche, welche ich gleich anführen werde, meine Annahme bestätigt haben, so führe ich hier gleich die erklärenden Formeln an.

Erhitzt man mangansauren Baryt unter Luftzutritt, so könnte

BaO, MnO^3 zunächst geben $\text{BaO} + \text{MnO}^2 + \text{O}$; da jedoch die Masse farblos wird, so wäre es auch möglich, dass gar keine Zersetzung einträte, sondern die Verbindung bloss Wasser verlöre. Denkt man sich nemlich, dass der wasserhaltige, blau violette Niederschlag in grün übergeht (indem er allmählig Wasser verliert) so kann hierbei leicht ein Punkt eintreten, wo die Farbe bedeutend verblasst resp. nicht mehr zu erkennen ist. Welche von diesen beiden Erklärungen aber auch gelte, immerhin bleibt auf ein Aequivalent BaO ein Aequivalent Mn übrig, so dass auch der Bildung von BaO, MnO^3 durch Luft und Hitze nichts im Wege steht. Anders verhält es sich mit dem übermangansauren Baryt.

Der übermangansaure Baryt hat entsprechend dem Kalisalz die Formel: $\text{BaO}, \text{Mn}^2\text{O}^7$. Tritt eine Reduction ein, gleichviel ob zu Mn^2O^6 (Mangansäure) oder zu Mn^2O^4 (Manganhyperoxyd), so enthält die Masse stets auf ein Aeq. Baryt 2 Aeq. Mangan.

Gesetzt nun, es bildete sich $\text{BaO}, \text{MnO}^3 + \text{MnO}^3 + \text{O}$, so würde die freie Mangansäure durch die Hitze in MnO^2 übergehen und schon dadurch die Masse bräunen. Wahrscheinlicher aber ist es, dass in der Hitze mangansaurer Baryt unter gleichzeitiger Entstehung von MnO^2 gar nicht gebildet wird, weil die höheren Oxydationsstufen des Mangangs nur bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis, oder, präziser gesagt, in alkalischer Schmelze erhalten werden.

Dass dies wirklich der Fall ist, beweisen folgende Versuche:

10 g. $\text{BaO}, \text{Mn}^2\text{O}^7$ wurden mit 2 g. $\text{BaO}, 9\text{HO}$ erhitzt. Die Masse wurde anfangs farblos, dann prächtig grün, endlich schön blaugrün. Es hatte sich also mangansaurer Baryt aus dem Permanganat gebildet. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als ich den Aetzbaryt durch Alkali oder Natron ersetzte. Dagegen gelang es nicht mit Aetzkalk, weil derselbe unschmelzbar ist.

Es geht also daraus hervor, dass auch aus übermangansaurem Baryt die grüne Manganfarbe gewonnen werden kann.

Was nun die Farben selbst betrifft, so haben mir meine Versuche Folgendes gezeigt. Das schönste Barytgrün giebt der geglühte mangans. Baryt. Weniger schön wird die Farbe nach dem Rosenstiehl'schen Verfahren (Schmelzen von Aetzbarythydrat mit KO, ClO^5 und MnO^2). Am ungleichmässigsten resp. schmutzig grün wird es durch Schmelzen von salpeters. Baryt mit MnO^2 , indem hierbei leicht durch den sich bildenden salpetersauren Baryt Reduction eintritt. Vielleicht liesse sich aber die Farbe verschönern, wenn man sie im Flammenofen unter starker Oxydationsflamme herstellt.

Immerhin aber ist das Barytgrün lange nicht von der Schönheit, als die blaugrüne, ja fast smalte-blaue Verbindung, und da über diese bisher noch gar nichts in die Oeffentlichkeit gedrungen ist, so will ich sie ausführlicher, als die grüne Farbe besprechen.

Die blaugrüne Baryt-Verbindung hat je nach der Bereitung verschiedene Nüancen. Ich habe sie fast rein blau mit einem nur geringen Stich ins Grünliche erhalten. So

dargestellt, ähnelt sie am meisten der hellblauen Farbe der Schwungfedern mancher Papageien. Je mehr grün sich dieser Farbe als Nüance beigesellt, desto stärker wird die Farbe als solche, verliert jedoch auch in demselben Maasse an Feinheit, wenn sie auch immer noch die rein grüne Farbe des Manganats an Schönheit übertrifft.

Was nun die Entstehung der blauen resp. blaugrünen Barytfarbe betrifft, so ist dieselbe lediglich von der Alkalität der Masse abhängig. Ob jedoch eine bestimmte Zusammensetzung einer bestimmten Farbe entspricht, möchte ich bezweifeln; weil die Höhe der Temperatur (welche jedoch niemals die helle Rothgluth übersteigen darf) ebenfalls von grossem Einfluss ist. So viel steht aber fest, dass sowohl der mangansäure als auch der übermangansäure Baryt, mit etwa 20% Barythydrat gemischt, beim Rothglühen jedesmal die blaugrüne Farbe liefert.

Dass die blaugrüne Farbe blos von der Basicität abhängig ist, geht daraus hervor, dass ihr Pulver in schwachen Säuren zunächst in Grün übergeht und dann allmählig zersetzt wird. Die Widerstandskraft der Barytfarben ist übrigens ziemlich bedeutend. Selbst ziemlich starke Schwefelsäure kann stundenlang bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, ehe die Farbe zerstört wird. Ebenso wirkt auch kochende Pottasche so gut wie nicht auf die grüne Farbe. Jedenfalls erhöht man die Haltbarkeit namentlich der blauen Nüance, wenn man derselben einen kleinen Barytzusatz giebt; weil dadurch die Alkalität vermehrt wird. Es verdient bemerkt zu werden, dass die aus salpeters. Baryt gewonnenen Farben weit unbeständiger sind, weil die darin stets enthaltene salpetrige Säure mit der Zeit reducirend wirkt. Am empfehlenswerthesten halte ich die Farben für Fresko-Malerei, weil sie auf Stein und namentlich auf Kalk am feurigsten hervortreten, und ihre Herstellungskosten immerhin nicht allzu billig sind.
