

hervorgerufen und dadurch das Leben beeinträchtigt werde. Bisher liess sich nur das gleichzeitige Vorkommen der Pilze und der Krankheit, aber nicht der Zusammenhang zwischen beiden nachweisen. Durch das Mutterkorn erlangt diese Hypothese eine festere Gestalt. In ihm erleiden eiweissartige Stoffe durch die Einwirkung eines Pilzes bereits ausserhalb des Organismus Umwandlungen, wodurch sie befähigt werden eine bestimmte Krankheitsform, die Kriebelkrankheit, hervorzurufen.

In pharmakologischer Hinsicht erklärt die Veränderlichkeit des Mutterkorns die Verschiedenartigkeit der am Krankenbette damit erhaltenen Resultate und raubt zugleich die Hoffnung, aus dem Mutterkorn ein Präparat von gleichbleibender Wirksamkeit darzustellen.

Beobachtungen über das Verhalten des lufthaltigen Wassers zum metallischen Blei.

Von E. Vandevyvere.

Aus dem Journal de Médecine de Bruxelles, Juni und Juli 1874, p. 545 u. 57.

Die Frage, ob das in Bleiröhren oder Bleibehältern verweilte lufthaltige Wasser ungesund sei und krankhafte Wirkungen äussere, ist in neuester Zeit im Gesundheitsrathe der Stadt Paris und in der dortigen Akademie der Wissenschaften lebhaft discutirt worden. Dumas, Belgrand, Leblanc, Bouillaud, Fordos, Bobierre, Boudet etc. haben folgendes Gutachten abgegeben: 1) Das Blei löst sich nicht im Wasser, wenn dieses kohlensauren Kalk, wenn auch nur in sehr geringer Menge, vermittelst der Kohlensäure aufgelöst, enthält. 2) Das Blei löst sich in kleiner Menge und ziemlich rasch in destillirtem Wasser.

Diese Gelehrten fanden, dass Flusswasser, Quellwasser, Brunnenwasser unter den gewöhnlichen Bedingungen das Blei gar nicht angreifen; das Regenwasser wirkt nur dann lösend, wenn es sehr sorgfältig und „nachdem die Atmosphäre durch den Regen längere Zeit gewaschen worden“ gesammelt ist.

Sobald das Regenwasser nicht mehr auf Kalk reagirt, greift es das Blei ebenso an, wie destillirtes Wasser.

Fordos hat nachgewiesen, dass selbst die Quellwässer und die übrigen kalkhaltigen Wässer ebenso, wie destillirtes Wasser, das Blei angreifen, dass aber jene Wässer nur äusserst geringe Spuren des Metalles gelöst behalten, während das destillirte Wasser nicht unbedeutend davon wirklich löst. Der Verf. erklärt diese Erscheinung folgendermaassen:

„Das reine Wasser wirkt nur bei Anwesenheit der Luft auf das Blei und bildet ein Hydrat desselben; oder die freie Kohlensäure kann bei Gegenwart des Sauerstoffs der Luft unmittelbar kohlen-saures Bleioxyd erzeugen.

„In den kalkhaltigen Wässern ist die Kohlensäure mit dem kohlen-sauren Kalk zu Bicarbonat vereinigt und daher weniger geeignet, eine neue Verbindung einzugehen. Schüttelt man kalkhaltiges Wasser mit Blei, so zerfällt das Bicarbonat unter dem Einfluss der Wärme und der Elektrizität, welche durch das Reiben der Bleistücke aneinander und an der Gefässwand entstehen, und die freigewordene Kohlensäure kann dann bei Anwesenheit des Sauerstoffs der Luft mit Blei in Verbindung treten und Carbonat erzeugen, das sich absetzt; aber gleichzeitig fällt der nun einfach kohlen-saure Kalk ebenfalls nieder.

„Wenn das Wasser kein Blei aufgelöst enthält, so muss man die Ursache davon in der Anwesenheit des kohlen-sauren Kalks suchen, denn dieser hält die Kohlensäure gebunden und verhindert dieselbe, als Solvens auf das Bleicarbonat zu wirken.“

Die letzt erwähnte Hypothese kann, wie mir scheint, die Reactionen nicht erklären, welche entstehen, wenn das Wasser durch bleierne Röhren fliesst, denn in diesem Falle findet keine Reibung von Blei aneinander statt; es ist vielmehr logischer anzunehmen, dass das Blei sich zuerst in Hydrat umwandelt und dass dieses Hydrat durch die Kohlensäure gefällt wird, welche das Wasser enthält, und von der der kohlen-saure Kalk einen Theil als Bicarbonat gelöst zurück-hält. Der doppelkohlen-saure Kalk giebt die Hälfte seiner

Säure an das Bleioxydhydrat ab und fällt dann als einfaches Carbonat nieder.

Was die Löslichkeit des kohlensauren Bleioxyds durch Hülfe von Kohlensäure betrifft, so glaube ich nicht daran; die Erfahrung beweist das Gegentheil, denn Quellwasser, welches unter einem Drucke von mehreren Atmosphären mit Kohlensäure beladen ist, löst keine Spur Blei auf. Eine solche Lösung muss offenbar eine andere Ursache haben.

Gestützt auf meine und anderer Chemiker Erfahrungen will ich nun versuchen, die Auflösung des Bleies in lufthaltigem destillirtem Wasser zu erklären.

Schon zu der alten Römer Zeiten wiesen Vitruv und Galenus auf die Gefahren hin, welche der Genuss von durch bleierne Röhren gelaufenem Wasser verursachen könne.

1864 bewies Schwarz in Breslau die Löslichkeit des Bleies in reinem Wasser und zeigte zugleich, dass reines Wasser das Blei stärker angreift als kalkhaltiges.

Langlois zeigte 1865:

1) dass Wasser das Blei angreift und destillirtes es auflöst;

2) dass aus dem Blei ein Hydrocarbonat von der Formel $Pb^2 H^2 O^3 + Pb^2 CO^3$ entsteht;

3) dass der durch Hülfe von Kohlensäure aufgelöste kohlensaure Kalk es ist, welcher die Auflösung des Bleies in Quellwasser verhindert.

Vor einigen Jahren beobachtete Lermer, dass der Wasserdampf das Blei bedeutend angreift.

Besnou und Bobierre fanden, dass das destillirte Wasser häufig Blei enthält. Bobierre meint, die Lösung des Bleies rühre von gleichzeitiger Einwirkung des Wassers und der während der Destillation auftretenden Gase her.

Das destillirte Wasser und der Wasserdampf lösen folglich das Blei auf, aber die Ursache davon kennt man noch nicht.

Eine vor einigen Jahren gemachte Beobachtung veranlasste mich zu prüfen, ob die Ursache dieser Löslichkeit nicht in der Anwesenheit geringer Mengen salpetersauren Ammo-

niaks im Wasserdampfe und im destillirten Wasser liege. Als nemlich einmal bei der Bereitung von destillirtem Wasser die Erhitzung zufällig zu weit fortgesetzt wurde, so zwar, dass der Boden des Kessels dunkelrothglühend wurde, füllte sich die gläserne Vorlage mit röthlichen Dämpfen an. Dieses Phänomen frappirte mich um so mehr, als in dem Wasser, welches ich benutzte, niemals eine Spur salpetersaurer oder salpetrigsaurer Salze gefunden worden war, und in dem ich auch jetzt wiederum nichts davon entdecken konnte. Auch enthielt dieses Wasser nur äusserst wenig organische Materie.

Hierauf bediente ich mich, um einen zweiten Versuch anzustellen, des in meinem Garten befindlichen Quellwassers, welches sehr kalkreich, ebenfalls frei von Nitraten oder Nitriten ist, und eine kaum wahrnehmbare Spur organischer Materie enthält. Der Erfolg war derselbe wie früher, denn, als alles Wasser überdestillirt war und der Boden des Kessels dunkelroth glühete, bemerkte man in der Vorlage röthliche Dämpfe.

Das dabei gewonnene destillirte Wasser enthielt Spuren von salpetersaurem Ammoniak; die Nachweisung geschah durch Kaliumquecksilberjodid, Phenylschwefelsäure und Eisenvitriollösung nebst Kupferspähen.

Das Entstehen von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammoniak während der Destillation des Wassers haben schon 1852 Vinzens Viale und Benedict Latini in Rom beobachtet.

Bald darauf hatte Botelloy gefunden, dass die Leitung des Feuers und die Abkühlungsweise des verdunsteten Wassers nicht ohne Einfluss auf die Menge des in dem destillirten Wasser enthaltenen salpetrigsauren oder salpetersauren Ammoniaks seien.

Auch Nedlock wies im destillirten Wasser salpetrigsaures Ammoniak nach und sprach die Vermuthung aus, dass dasselbe durch Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Sauerstoff und gewissen Metallen (besonders Blei und Kupfer) entstehe.

Unter 12 Proben destillirtem Wassers, von denen ich sechs selbst bereitet hatte, fand ich acht Ammoniaknitrat-

haltig. Diejenigen Proben, in welchen dieses Salz nicht anwesend war, enthielten mehr oder weniger grauweisse Flocken einer mycodermischen Vegetation.

Meine Beobachtungen bestätigen die Erfahrungen Bineau's (1856), welcher zeigte, dass das destillirte Wasser Ammoniak enthält, aber nach einer gewissen Zeit keins mehr und zwar in Folge des Auftretens weisslicher organisirter Gebilde. Banhoff, der sich mit einem näheren Studium dieser Flocken beschäftigt hat, ist der Ansicht, sie entständen unter der Mitwirkung des Ammoniaksalzes; es seien wirkliche Conferven und sie gehörten zu den Algae zoosporeae, welche Biasacotti in die Gattung *Hygrocrocis* gebracht hat.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel mehr, dass das destillirte Wasser fast immer salpetrigsaureres oder salpetersaures Ammoniak enthält.

Smith hat aber schon vor langer Zeit nachgewiesen, dass gewisse Bleisalze, namentlich das Sulphat, die in den meisten Säuren sehr wenig löslich sind, sich ziemlich leicht in Ammoniaksalzen, besonders in salpetersaurem, weinsteinsäurem und citronensäurem Ammoniak, lösen. Ich stellte mir daher die Frage, ob die lösende Kraft des lufthaltigen destillirten Wassers auf das Blei nicht vielleicht auf der Anwesenheit des darin fast stets vorkommenden salpetersauren und salpetrigsäuren Ammoniaks beruhe? Zu ihrer Beantwortung bedurfte es wiederum einer Reihe von Versuchen, deren Resultate ich hier vorlege.

In mehrere kleine Glaskolben that ich:

- 1) 20 g. Bleikörner und 100 g. destillirtes Wasser;
- 2) 20 g. Bleikörner, 100 g. destillirtes Wasser und 5 g. salpetersaures Ammoniak;
- 3) 20 g. Bleikörner und 100 g. destillirtes Wasser, welches Flocken enthalten hatte, und worin Kaliumquecksilberjodid und Phenylschwefelsäure weder eine Spur Ammoniak noch Salpetersäure erkennen liessen;
- 4) 20 g. Bleikörner, 100 g. desselben Wassers und 5 g. salpetersaures Ammoniak;

5) 5 g. kohlensaures Bleioxyd (frei von Sulphat) und 100 g. destillirtes Wasser;

6) 5 g. kohlensaures Bleioxyd, 100 g. destillirtes Wasser und 5 g. salpetersaures Ammoniak;

7) 5 g. Bleioxydhydrat (durch Fälln mit Aetzkali erhalten) und 100 g. destillirtes Wasser;

8) 5 g. Bleioxydhydrat (ebenso erhalten), 100 g. destillirtes Wasser und 5 g. salpetersaures Ammoniak.

Sämmtliche acht Kolben stellte man offen an einen Ort, wo die Temperatur zwischen $+ 8$ und 12° C. variirte, und schüttelte ihre Inhalte fleissig um. Man fand Folgendes.

Die Flüssigkeiten der Kolben 7 und 8 gaben unmittelbar nach der Filtration eine Reaction auf gelöstes Blei.

In den Flüssigkeiten der Kolben 2 und 4 erkannte man nach zwei Stunden vermittelt eines Stromes Schwefelwasserstoff Spuren von Blei. — Nach 36 Stunden verursachte in den Flüssigkeiten derselben beiden Kolben Schwefelalkali eine starke Schwärzung.

Die Flüssigkeit des Kolbens 1 enthielt Spuren Blei.

Nach 8 Tagen enthielt die Flüssigkeit 1 merklich Blei; die von 2 und 4 gab einen reichlichen Niederschlag von Schwefelblei.

Die Flüssigkeiten der Kolben 3,5 und 6 enthielten keine Spur Blei.

Endlich nach 3 Wochen gaben die Flüssigkeiten der Kolben 2,4 und 1 dieselben Reactionen wie früher. Die Flüssigkeit von 3 enthielt nun eine Spur, die von 5 und 6 auch jetzt noch keine Spur Blei.

Diese Versuche scheinen zu beweisen, dass das salpetersaure Ammoniak die Löslichkeit des Bleies begünstigt, und dass das Wasser, welches keine Spur davon enthält, kein Blei aufnimmt. Zwar wurde dieses Wasser nach 3 Wochen (nach 3 wöchentlicher Berührung mit dem Blei) vom Schwefelwasserstoff etwas geschwärzt; aber man könnte dabei einwenden, dass, obgleich die Reagentien sich indifferent verhielten, am Schlusse jener Zeit das Wasser ein Spur Ammoniak-salz enthalten hätte, da Schöffer in Washington behauptet,

von Nitrat oder Nitrit freies Wasser enthalte nach mehrtägigem Stehen an der Luft, zumal im Sommer, ein merkliche Menge davon.

Die Versuche 5 und 6 zeigen, dass das Wasser, selbst wenn es salpetersaures Ammoniak enthält, kein kohlensaures Bleioxyd auflöst.

Die Versuche 7 und 8 scheinen darzuthun, dass das Bleioxydhydrat, übereinstimmend mit der Beobachtung H. Rose's, in Wasser löslich ist. Nach Rose enthält eine solche Solution $\frac{1}{3000}$ Blei und reagirt alkalisch. Derselbe Chemiker fand aber, dass Wasser, worin sich ein Salz gelöst befindet, das Bleioxyd nicht angreift.

Und in der That habe ich unmittelbar Blei in mit Bleioxydhydrat in Berührung gesetztem Wasser gefunden, denn das flockige, von Ammoniaksalzen freie Wasser nahm auf Zusatz eines alkalischen Sulphürs eine schwarze Farbe an. Um mich zu versichern, ob diese Reaction nicht daher rühre, dass das Hydrat ein wenig Kali zurückgehalten habe, wusch ich dasselbe mit ammoniakfreiem Wasser und fand nun, dass das Wasser nach einer gewissen Zeit weniger Blei enthielt, als im Anfange. Aber ein Theil des Hydrates hatte sich in Carbonat verwandelt. Dieser Versuch schien indessen zu beweisen, dass die Löslichkeit des Bleioxyds durch die Anwesenheit des salpetersauren Ammoniaks in Wasser begünstigt werde.

Eine andere Thatsache, welche zu Gunsten dieser Hypothese sprechen dürfte, ist, dass wenn man dem Kalkwasser ein wenig salpetersaures Ammoniak hinzusetzt, dasselbe Blei auflöst. Wahrscheinlich unterliegt in diesem Falle das Hydrat, vor seiner Umwandlung in Carbonat, im Status nascens dem auflösenden Einflusse des salpetersauren Ammoniaks. Bemerkenswertherweise ist diese Solution indessen nur eine vorübergehende, denn beim Stehen vermindert sich ihr Bleigehalt immer mehr, bis endlich Schwefelwasserstoff gar keine Reaction mehr giebt.

Diese Versuche, zu welchen mich die vor mehreren Jahren gemachte Beobachtung über die fast stete Anwesenheit

des salpetersauren Ammoniaks im destillirten Wasser veranlasst hatte, scheinen zu beweisen, dass das destillirte Wasser seine bleilösenden Eigenschaften nur der Anwesenheit jenes Salzes verdankt. Eine andere von mir gemachte Beobachtung besteht darin, dass eine grössere oder geringere Menge Nitrat keinen bedeutenden Einfluss auf die Quantität des aufgelösten Bleies auszuüben scheint, und dass der Zusatz des Nitrats zum Wasser die Löslichkeit des Bleies energisch befördert.

Was die beinahe konstante Gegenwart des salpetersauren und salpetersauren Ammoniaks im destillirten Wasser betrifft, so glaube ich sie erklären zu können, wenn ich mich auf gewisse Versuche Armstrong's und auf das seit langer Zeit festgestellte Faktum stütze, dass der Gewitter- und selbst der gewöhnliche Regen salpetersaures Ammoniak enthält. Auch im Schnee trifft man diese Verbindungen an. Nach Gérardin, Truchot und Chabrier wächst die Menge des salpetersauren Ammoniaks im Regenwasser im Verhältniss zur Raschheit seiner Verdunstung, und um so mehr, als das Wetter wärmer und die Luft bewegter ist.

Einige Chemiker erklären die Entstehung des salpetersauren Ammoniaks in der Luft und im Regen durch Oxydation der stets vorhandenen Elemente desselben. Diese Theorie, welche Kuhlmann zuerst aufgestellt hat, wird jedoch nur theilweise angenommen.

Cavendish, Fremy und Becquerel haben dargèthan, dass der Sauerstoff sich mit dem Stickstoff direkt vereinigt, wenn man den elektrischen Funken durchschlagen lässt.

Ferner wurde ermittelt, dass wenn man eine Anzahl elektrischer Funken durch ein Gemisch von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf gehen lässt, salpetersaures Ammoniak entsteht:



Da die dazu nöthigen Elemente sich in der Luft befinden, so wird das Product darin auf dieselbe Weise entstehen. Was die dazu erforderliche Elektrizität betrifft, so ist sie nichts als das Resultat der Verdunstung. Demgemäss stösst nun die Bildung jenes Salzes im Wasser gleichfalls nicht auf

Schwierigkeiten. Es ist demgemäss die vorhergehende Bildung von Ammoniak dazu durchaus nicht erforderlich.

Schlussbemerkungen.

1) Jedesmal wenn Blei mit der Luft in Berührung kommt, oxydirt sich dasselbe und es entsteht Hydrocarbonat.

2) Wenn dieser Vorgang in Regenwasser oder in destillirtem Wasser stattfindet, so bewirkt das salpetrigsaure oder salpetersaure Ammoniak, welche in diesen Flüssigkeiten fast stets enthalten sind, dass der Oxydationsakt erhöht und das erzeugte Hydrat aufgelöst wird. Enthalten diese Wässer keine Spur des einen oder andern jener Salze, so reagiren dieselben nur wenig auf Blei.

3) Im Quellwasser, welches kohlen sauren Kalk und selbst überschüssige Kohlensäure enthält, bemächtigt sich das entstandene Bleioxyd der freien Kohlensäure und verwandelt sich in in Wasser unlösliches Carbonat, und eine weitere Folge davon ist die Ausscheidung von kohlen saurem Kalk. *Wittst.*

Ueber die Krystallisation des Glases.

Von Eug. Peligot. *)

(Eingesandt von Wittstein.)

In Blanzay (Dept. Saône-et-Loire) befindet sich eine dem Herrn Chagat gehörende Glasflaschen-Fabrik, in welcher man die zum Schmelzen des Glases gewöhnlich verwendeten Häfen durch einen Pfannenofen (*four à cuvette*) ersetzt hat. Dieser Ofen ist von Videau, Direktor der Fabrik, unter Mitwirkung des Civil-Ingenieurs Clémandot construirt worden; er wird mit Gas geheizt, ist 6,50 Meter lang und 2 M. breit. In der Pfanne, welche senkrecht 0,45 M. misst, schmilzt man bei jeder Operation 12000 Kilog. Glas. Zwölf Arbeiter bedienen den Ofen und gehen den Flaschen-Bläsern an die Hand.

*) Aus den *Compt. rendus*, Febr. 1874, t. LXXVIII, p. 386.