

Chemische Notizen.

Von Dr. J. J. Pohl.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 14. Juni 1860.)

I. Bemerkungen über die Darstellung des Caramels und das Assamar.

Zur Darstellung von Caramel aus Rohrzucker nach der Methode von Péligot ¹⁾ wird der Zucker zwischen 215—220° so lange erhitzt, als noch ein Entweichen von Wasserdämpfen stattfindet, worauf man mit Wasser behandelt, vom Unlöslichen abfiltriren und zuletzt das Caramel mit Alkohol aus der wässerigen Lösung fällen soll. Durch den Alkohol wird aber dieser Körper grösstentheils in zusammenbackenden Flocken abgeschieden, so dass endlich ein dicker Teig entsteht, der sich durch Auswaschen nicht von der eingeschlossenen Mutterlauge befreien lässt.

Es gelingt jedoch auf folgende Weise reines Caramel darzustellen. Man erhitzt Rohrzucker, am besten in einem Metallgefässe, welches das 12—15fache Volum der Zuckermenge besitzt, mittelst eines Ölbadens bis 210, höchstens 215° so lange, bis die anfangs geschmolzene und sich stark aufblähende Masse wieder erstarrt und keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Da der caramelisirende Zucker ein äusserst schlechter Wärmeleiter ist, gelingt es bei grösseren Mengen nur dadurch der oberen, sowie der in der Gefässmitte befindlichen Masse die erforderliche Temperatur mitzuthemen, dass man in kurzen Zwischenzeiten die scheinbar bereits caramelisirten Krusten mit einer Spatel von den Gefässwänden loslöst, umwendet und zerdrückt, so dass die gehörig erhitzt gewesenen Theile an den

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique, tome 67, pag. 113.

Sitzb. d. mathem.-naturw. Cl. XLI. Bd. Nr. 18.

Boden und die heissen Wände des Gefässes gelangen. Die so erhaltene schwarzbraune spröde Masse wird nun, fein gepulvert, unmittelbar mit dem doppelten Volum Alkohol von nahezu 0.834 Dichte übergossen und 2—3 Stunden damit macerirt. Diese Behandlung ist mit neuen Alkoholmengen so lange zu wiederholen bis die Flüssigkeit keinen Geschmack mehr zeigt. Der Alkohol erscheint aber selbst dann noch bräunlich gefärbt, welche Färbung vom Caramel selbst herrührt, das in Alkohol von genannter Dichte nicht vollkommen unlöslich ist. Der Rückstand enthält zwar keinen unzersetzten Rohrzucker mehr oder in Alkohol lösliche secundäre Zersetzungsproducte desselben, wohl aber stets neben dem Caramel, eine in Wasser lösliche Substanz, welche mit dem Caramelan Völkel's die grösste Ähnlichkeit besitzt ¹⁾. Die gebildete Menge davon hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch der Dauer ihrer Einwirkung ab. Ich überzeugte mich, dass selbst 206—212° durch etwa 80 Stunden beibehalten genügen, um statt im Wasser löslichen Caramel grossentheils nur diese, darin unlösliche Substanz zu bilden. Bei 215—225° entsteht dieser Körper noch weit rascher, und dies der Grund, warum man bei der Caramel-Bereitung die Temperatur nicht über 215° steigern soll. Um endlich auch diesen Körper vom Caramel zu entfernen, zieht man das Gemenge mit lauwarmen Wasser aus, worin sich das Caramel löst, filtrirt vom Unge lösten ab und dampft die Flüssigkeit zur Trockene ein, wornach das Caramel rein zurückbleibt.

Hat man die zur Caramelisirung nöthige Erhitzung lange genug fortgesetzt, so schmeckt das lichtbraune alkoholische Extract rein bitter und liefert beim Abdampfen im Wasserbade zuletzt eine syrupdicke braune Masse von intensiv bitterem Geschmack, welche alle Eigenschaften des von Reichenbach entdeckten ²⁾ und von Völkel weiter untersuchten ³⁾ Assamars besitzt. Meine bisherigen Beobachtungen scheinen zu beweisen, dass je rascher die Erhitzung des Zuckers und bei je höherer Temperatur selbe innerhalb der Grenzen 205—225° erfolge, desto mehr Assamar entstehe. Jedenfalls lässt sich aus dem alkoholischen Auszuge des caramelisirten

¹⁾ Liebig's Annalen, 85. Bd., S. 59.

²⁾ Liebig's Annalen, 49. Bd., S. 1.

³⁾ Liebig's Annalen, 85. Bd., S. 59.

Zuckers das Assamar verhältnissmässig leicht in ziemlich grosser Menge darstellen und reinigen.

Schliesslich mag noch ein merkwürdiges Verhalten des Assamars erwähnt sein. Assamar im Jahre 1852 aus Zucker, wenn auch unrein dargestellt, jedoch durch Abdampfen im Wasserbade und längeres Erhitzen möglichst vom hartnäckig anhaftenden Alkohol befreit, schmeckte rein bitter. Es wurde beiläufig mit dem vierfachen Volum Wasser gemischt in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt. Nach etwa 1·5 Jahren fand ich zu meiner Überraschung dass die Flüssigkeit zwar noch intensiv bitter, daneben aber entschieden süsslich schmeckte. Nach abermals ungefähr zweijährigem Stehen war aber der süsse Geschmack so intensiv geworden, dass der bittere nun mehr als Beigeschmack erschien. Assamar von derselben Bereitung herrührend, jedoch nicht mit Wasser verdünnt, schmeckte jedoch nach mehr denn 3 Jahren ebenso rein bitter wie anfangs. Um diese Thatsache zu bestätigen, wurde im März 1858 in gleicher Weise wie früher bereitetes unreines, mit Wasser verdünntes Assamar, das keine Spur eines süssen Geschmackes zeigte, in einer wohlverschlossenen Flasche abermals sich selbst überlassen. Beim Beginn des laufenden Jahres war auch in dieser Flüssigkeit der süssliche Geschmack neben dem bitteren unverkennbar. Diese Versuche zeigen, dass Assamar, mit Wasser verdünnt, sich wieder langsam in Zucker umwandelt, wenn auch der so gebildete Zucker wahrscheinlich nur Traubenzucker ist. Damit wäre aber nicht nur ein weiterer Grund für die Einreihung des Assamars in die Gruppe der Kohlenhydrate gegeben, sondern auch zugleich es wahrscheinlich gemacht, dass die für dasselbe von Völkel gegebene Formel $C_{20} H_{11} O_{11}$ eine Berichtigung bedürfe, da sich selbe mit jenen der gewöhnlichen Zuckerarten in keinen Einklang hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes bringen lässt.

II. Chemische Analyse eines dem Anlaufen unterworfenen Flintglases.

Vorzugsweise während der Jahre 1840—1852 kam im Handel in grossen Mengen Flintglas zu optischen Zwecken vor, das die so gefürchtete Eigenschaft des Anlaufens zeigte. Da dies selbst gegenwärtig noch bei einigen Flintglassorten der Fall ist und die Bestandtheile des Glases das Anlaufen bedingen, so dürfte die Mit-

theilung der folgenden Analyse, welche von mir bereits im Jahre 1846 ausgeführt wurde, einen Fingerzeig abgeben, welche Änderungen für die Erzeugung fehlerfreien Flintglases im Glassatze vorzunehmen wären.

Das analysirte Flintglas war sehr schön weiss und glänzend; es stammte aus der zu Ottakring bei Wien damals bestandenen Fabrik optischer Gläser des Herrn J. Waldstein. Bezüglich der optischen Eigenschaften musste es zu den Flintgläsern gerechnet werden, welche sich weder durch hohes Brechungsvermögen, noch durch besonderes Zerstreungsvermögen auszeichnen. Es wurden im Glase gefunden:

Kieselsäure	75·24	Gewichtstheile,
Bleioxyd	10·48	„
Eisenoxyd	Spuren	„
Thonerde	„	„
Kalk	1·48	„
Kaliumoxyd	12·51	„
Zusammen	99·71	Gewichtstheile.

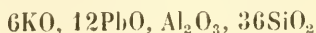
Vergleicht man nun die Zusammensetzung dieses Flintglases mit jener des Glases von Guinand, das Dumas analysirte ¹⁾, so erhält man

Bestandtheile	Flintglas		
	von Waldstein	von Guinand	
Kieselsäure	75·24	42·50	Gewichtstheile,
Bleioxyd	10·48	43·50	„
Eisenoxyd	Spur	—	„
Thonerde	„	1·80	„
Calciumoxyd	1·48	0·50	„
Kaliumoxyd	12·51	11·70	„
Arsensäure	—	Spur	„
Summe	99·71	100·00	Gewichtstheile,

Sauerstoffgehalt der Säuren zu

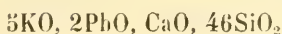
dem der Basen 15 : 1 4 : 1

Es stellt sich also im Flintglase Waldstein's ein beträchtlicher Überfluss an Kieselsäure heraus und ebenso an Kali gegenüber den übrigen Basen. Guinand's Glas entspricht mit Vernachlässigung den zu kleinen Kalkmenge fast genau der Formel:

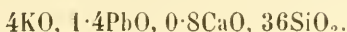


¹⁾ Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, 2. Bd., S. 591.

Für Waldstein's Glas würde hingegen zunächst die Formel:



entsprechen und auf 36 Äquivalente Kieselsäure reducirt



Aus diesen Vergleichen ergibt sich, dass das anlaufende Flintglas Waldstein's, welches man selbst jetzt noch in Österreich an mehreren kleinen optischen Instrumenten vorfindet, in der Zusammensetzung weder mit dem Guinand'schen Flintglase noch mit irgend einer anderen bisher untersuchten Glassorte Ähnlichkeit habe und dass der dazu benutzte Glassatz vom theoretischen Standpunkte aus im Vorhinein als unzweckmässig bezeichnet werden muss.

III. Beiträge zur Kenntniss der Löslichkeitsverhältnisse chemischer Verbindungen.

Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak von 0.986 Dichte bei 15° C.

- I. 0.5646 Grm. reines Bromsilber, bei 100° C. getrocknet, wurden mit 15 C. Centimeter Ammoniak durch fünf Stunden in einer wohl verschlossenen Flasche bei einer Temperatur von 79 bis 80° C. digerirt, dann vom Rückstande heiss abfiltrirt, derselbe bei 100° getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 0.5572 Grm.
- II. Eine unbestimmte Menge Bromsilber, jedoch früher getrocknet, digerirte mit Ammoniak von erwähnter Dichte durch 4.5 Stunden bei 80 — 81° C. Von der klaren Flüssigkeit goss man einen Theil rasch in ein kleines gut schliessbares Fläschchen von bekanntem Gewicht, verschloss letzteres rasch und wogte es wieder. Die Menge der ammoniakalischen Lösung ergab sich zu 17.5735 Grm. Nach der Verdampfung dieser Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 100°, blieben 0.0090 Grm. Bromsilber.

100 Gewichtstheile Ammoniak von 0.986 Dichte bei 15° C. lösen also bei 80° C. getrocknetes Bromsilber nach:

I. 0.05004 Gewichtstheile,

II. 0.05121 „

Im Mittel . . 0.05063 Gewichtstheile.

oder 1 Gewichtstheil bei 100° getrocknetes Bromsilber braucht 1975·11 Gewichtstheile Ammoniak von 0·986 Dichte bei 80° C. zur Lösung.

Zu dieser Bestimmung mag bemerkt sein, dass sich frisch gefälltes Bromsilber sicherlich mehr denn doppelt so leicht in Ammoniak löst wie das vorher bei 100° getrocknete Bromid. Das Bromsilber färbt sich übrigens im nassen Zustande am Tageslichte rasch grau, trocken hingegen weit langsamer. Beim Erhitzen wird das trockene Bromid goldgelb und schmilzt bei einer höheren Temperatur als Chlorsilber. Die gelbe Farbe erscheint nach dem Erkalten zwar lichter, verschwindet aber nicht gänzlich. Fällt man Bromsilber aus der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure, so sieht es ebenfalls gelblich aus, wird jedoch beim kurzen Aufbewahren im Dunkeln rein weiss.

Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak von 0·986 Dichte bei 15° C.

I. Reines Chlorsilber wurde bei 100° getrocknet und dann wie sub I. beim Bromsilber angegeben mit Ammoniak von 0·986 Dichte behandelt. 2·1565 Grm. Chlorsilber mit 10 C. Centimeter Ammoniak digerirt, hinterliessen 2·0112 Grm. ungelöste Substanz.

II. Eine unbestimmte Menge getrocknetes Chlorsilber behandelte man, wie beim Bromsilber sub II. angeführt ist. 21·063 Grm. der ammoniakalischen Lösung hinterliessen 0·3180 Grm. trockenes Chlorsilber.

100 Gewichtstheile Ammoniak von 0·986 Dichte bei 15° C. lösen daher bei 80° C. nach:

I.	1·4736	Gewichtstheile	Chlorsilber,
II.	1·5097	„	„

Im Mittel . . 1·4916 Gewichtstheile Chlorsilber,

oder 1 Gewichtstheil bei 100° getrocknetes Chlorsilber braucht bei 80° C. 67·042 Gewichtstheile Ammoniak von 0·986 Dichte zur Lösung.

Weisses Chlorsilber nimmt übrigens beim starken Erhitzen in einem Porzellantiegel von der Gefässwand ausgehend eine purpurrothe und zuletzt schmutzig citrongelbe Farbe an, die es bis zum Schmelzen beibehält.

Temperatur-Erniedrigungen beim Lösen verschiedener Zuckerarten im Wasser.

Ich habe gezeigt, dass sich Stärkezucker unter Temperatur-Erniedrigung im Wasser löse ¹⁾ und will nun weiters den Beweis liefern, dass bei Lösung der Mehrzahl von Zuckerarten im Wasser, eine gleiche Erscheinung eintrete.

Rohrzucker. 0·560 Kilogr. gepulverter feinsten Raffinade-Zucker wurde nebst 1·12 Kilogr. destillirtem Wasser durch 17 Stunden an einem Orte aufbewahrt, wo möglichst geringer Temperaturwechsel stattfand. Das Wasser war in einem dünnen Becherglase, das auf einem Strohkranz stand und dessen Temperatur ergab sich vor dem Einbringen des Zuckers zu $16^{\circ}62$ C. Nach dem Einschütten des Rohrzuckers und Beförderung von dessen Lösung durch Umrühren mit dem Thermometer, sank die Temperatur bis auf $13^{\circ}5$ herab. Es fand somit beim Lösen des Rohrzuckers zu einer 50 procentigen Flüssigkeit eine Temperatur-Erniedrigung von $1^{\circ}12$ Statt.

Milchzucker. 175·2 Grm. vollkommen reiner Milchzucker wurden unter denselben Vorsichten wie der Rohrzucker mit 1·051 Kilogramm. destillirten Wassers zusammengebracht. Die Temperatur des Zuckers und Wassers vor der Lösung war $16^{\circ}5$ C. Beim Lösen fiel hingegen die Temperatur bis auf $13^{\circ}62$ herab. Eine kleine Menge Zucker blieb aber selbst nach Überschreitung des Temperatur-Minimums ungelöst. Beim Bilden einer gesättigten Milchzuckerlösung aus $16^{\circ}5$ warmen Materialien zeigt sich also eine Temperatur-Erniedrigung von $0^{\circ}88$ C.

Mannit. Zur Lösung von 87·60 Grm. vollkommen reinen Mannits dienten unter gleichen Umständen wie früher 348 Grm. destillirtes Wasser. Die Temperatur sank von $+ 16^{\circ}5$ C. auf $13^{\circ}50$ herab, somit trat eine Temperatur-Erniedrigung von 3 Graden ein.

Leimzucker. Des geringen zur Verfügung stehenden Materiales wegen konnte keine genügend sichere Messung vorgenommen werden, unzweifelhaft löst sich aber der Leimzucker im Wasser ebenfalls unter Erkältung.

Diese Beobachtungen berechtigen zu dem Schlusse, dass sich höchst wahrscheinlich alle Zuckerarten im Wasser unter Erkältung

¹⁾ Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 6. Bd., S. 593.

lösen. Unter den untersuchten Zuckerarten zeigt sich aber entschieden die grösste Temperatur-Erniedrigung beim Lösen des Mannits.

Temperatur-Erniedrigungen beim Lösen einiger chemischen Verbindungen im Wasser.

Die folgenden Bestimmungen sind in gleicher Weise wie jene der Zuckerarten ausgeführt.

Bromnatrium. Werden 20 Grm. Bromnatrium in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst, so sinkt die Temperatur von $+21^{\circ}25$ C. auf $+8^{\circ}38$ herab. Die Temperatur-Erniedrigung ist also gleich $12^{\circ}87$ C.

Bernsteinsaures Natron. 2 Grm. bernsteinsaures Natron lösen sich in 2.209 Grm. Wasser von $16^{\circ}5$ unter sehr starker Temperatur-Erniedrigung.

Essigsäures Natron. 140.16 Grm. essigsäures Natron in 140.16 Grm. Wasser gelöst, das die Temperatur von 15° besitzt, erniedrigt die Temperatur bis auf 0, also um volle 15° C.

Chlorbarium. 140 Grm. reines Chlorbarium wurden in 360 Grm. destillirtem Wasser von $13^{\circ}6$ gelöst. Die Temperatur sank bis zu $5^{\circ}85$ herab, woraus sich die Erniedrigung der Temperatur zu $7^{\circ}75$ C. ergibt.

IV. Bemerkungen über das kohlen saure Kali.

Bérard hat zuerst eine Verbindung des kohlen sauren Kali mit Wasser genauer untersucht ¹⁾, zu Folge dessen man allgemein derselben die Formel $\text{KO}, \text{CO}_2, 2 \text{HO}$ gibt, während Bérard die procentischen Zusammensetzungen aus drei Analysen zu:

	kohlensaures Kali	Wasser
I.	91.020	8.980
II.	90.980	9.020
III.	90.860	9.140

ableitet, welche keineswegs einem Salze $\text{KO}, \text{CO}_2, 2\text{HO}$, sondern vielmehr $\text{KO}, \text{CO}_2, \text{HO}$ entsprechen würden. Bérard folgert aber obige Zahlen aus den Versuchen:

I. 20 Grm. kohlen saures Kali liefern 14.705 Grm. Chlorkalium.

II. 20 Grm. kohlen saures Kali geben 3.982 Grm. Kohlen säure und

¹⁾ Annales de Chimie, tome 71, pag. 41.

III. 20 Grm. kohlensaures Kali bilden 17·050 Grm. schwefel-saures Kali.

Versucht man nun aus diesen Angaben die procentische Zusam-mensetzung des untersuchten Salzes neu zu rechnen, so resultirt:

	I.	II.	II.	Mittel
Kohlensaures Kali . .	69·515	68·111	67·653	68·426
Wasser	30·485	31·889	32·347	31·574

woraus sich weder die Formel $\text{KO}, \text{CO}_2, 2 \text{HO}$ noch $\text{KO}, \text{CO}_2, \text{HO}$, sondern ziemlich genau $2 (\text{KO}, \text{CO}_2), 7\text{HO}$ oder näherungsweise $\text{KO}, \text{CO}_2, 4\text{HO}$ ergibt.

Hiemit ist wohl der beste Beweis hergestellt, dass Bérard weder das Salz $\text{KO}, \text{CO}_2, 2\text{HO}$ noch $\text{KO}, \text{CO}_2, \text{HO}$ untersuchte. Wenn nun später Wackenroder ¹⁾ und Phillips ²⁾ das Salz Bérard's wieder erhalten haben wollen, so bleibt dies insoferne zweifelhaft, als keine Analyse der nach Phillips tafelförmigen Krystalle vorliegt. Entschieden gibt aber Giese an ³⁾ ein Salz von der Zusam-mensetzung:

Kohlensaures Kali	80	Gewichtstheile,
Wasser	20	„
Summe . .	100	Gewichtstheile

gefunden zu haben, welcher in der That nahezu die Formel $\text{KO}, \text{CO}_2, 2\text{HO}$ entspricht, da nach selber das Salz in 100 Gewichtstheilen 79·358 Gewichtstheile kohlensaures Kali und 20·642 Gewichtstheile Wasser enthalten müsste. Bis zur neuesten Zeit wurden jedoch meines Wissens keine Beobachtungen über andere Verbindungen des kohlensauren Kali mit dem Wasser als jene Giese's und vermeintlich auch Bérard's gemacht.

Anfangs Mai des Jahres 1848 fand ich aus einer gesättigten wässerigen Pottaschenlösung, welche in einer verstopften Flasche über ein Jahr aufbewahrt wurde, grosse, aus zugespitzten sechs-seitigen Säulen bestehende Krystalle abgesetzt, die an der Luft rasch Wasser anzogen und zerflossen. Die Lösung der Krystalle in Wasser geschah unter Erwärmung und bis 100° C. erhitzt zeigten sie nur Spuren von Verwitterung. Die qualitative Analyse lieferte als Bestand-

1) Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre, 11. Bd., S. 221.

2) Philosophical Magazine and Annals of Philosophy, 1827, Nr. 6. Juni, pag. 470.

3) Scherer: Allgemeine nordische Annalen der Chemie etc. 4. Bd., S. 290.

theile Kaliumoxyd, Kohlensäure und Wasser nebst Spuren von Chlor und Schwefelsäure.

Bei der quantitativen Analyse verloren nach längerem Erhitzen bis 100° C. 1·544 Grm. des Salzes 0·080 Grm. Wasser, entsprechend 5·180 Gewichtsprocenten. Weitere Versuche zeigten jedoch, dass das so getrocknete Salz noch beträchtlich viel Wasser enthalte, welches erst bei höherer Temperatur wegtreibbar ist und somit nicht als hygroskopisches, sondern als Krystallwasser vorkömmt. Es wurden nun zur Bestimmung des Gesamt-Wassergehaltes:

- I. 1·6555 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes bis zum Glühen erhitzt und ein Gewichtsverlust von 0·262 Grm. erhalten, welcher 15·083 Procenten Wasser entspricht.
- II. Auf ähnliche Weise wie bei der organischen Analyse das vom Versuch I fortgehende Wasser mittelst Chlorcalcium aufgenommen und dessen Gewichtszunahme zu 0·2470 Grm. gleich 14·920 Procenten Wasser gefunden.
- III. Auf gleiche Weise wie bei II lieferten 2·3165 Grm. des Salzes 0·3705 Grm. Wasser, daher 15·994 Procente.

Für die Bestimmung des kohlen-sauren Kali hat man hingegen nach I aus 1·6555 Grm. Salz 1·3935 Grm. kohlen-saures Kali oder 84·174 Procente.

- II. 1·464 Grm. bei 100° getrocknetes Salz wurden unter den nöthigen Vorsichten mittelst Salpetersäure in salpetersaures Kali umgesetzt, abgedampft, bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und gewogen. Man erhielt 1·871 Grm. salpetersaures Kali, entsprechend 82·861 Procenten kohlen-sauren Kali im ursprünglichen Salze.

Somit wäre die Zusammensetzung des blos über Schwefel-säure getrockneten Salzes im Mittel:

Kohlen-saures Kali	83·517 Gewichtstheile,
Wasser.	15·994 „
Chlor, Schwefel-säure, Verlust	0·489 „
Summe	100·000 Gewichtstheile.

Dieser Zusammensetzung entspricht zunächst die Formel:



welche in 100 Gewichtstheilen fordert:

Kohlen-saures Kali =	83·676 Gewichtstheile,
Wasser	16·324 „

Berücksichtigt man hingegen bloss das über 100° C. wegtreibbare Wasser, so würden 100 Gewichtstheile des Salzes nur 10·814 Gewichtstheile Wasser enthalten, was fast genau der Formel KO, CO_2, HO entspricht.

Im Jänner laufenden Jahres verkaufte mir ein Wiener Droguist angeblich reines kohlsaures Kali in grösserer Menge, das durch seinen Wassergehalt auffiel und eine weitere Untersuchung veranlasste. Das Salz erscheint dem freien Auge als körniges Pulver, dessen einzelne Körnchen im Durchschnitte die Grösse des Mohnsamens und ein milchig weisses Aussehen haben, während es unter dem Mikroskope betrachtet, aus durchscheinenden bis durchsichtigen stark abgerundeten kurzen sechsseitigen und zugespitzten Säulen besteht. Die einzelnen Krystallfragmente erhellen das dunkle Gesichtsfeld des Polarisations-Mikroskopes zum Theile farbig. Das Salz zerfliesst übrigens an der Luft äusserst rasch. Zwei sorgfältige Wasser- und Kohlensäure-Bestimmungen nach Will und Fresenius ergaben die Zusammensetzung dieses kohlsauren Kali zu:

	I.	II.	Mittel
Kohlsaures Kali . .	82·56	83·17	82·865
Wasser	16·00	15·13	15·565
Fremde Salze etc. . .	1·44	1·70	1·570

Es kann somit kein Zweifel obwalten, das käufliche Salz sei genau mit dem bereits im Jahre 1848 untersuchten identisch. Weitere Erkundigungen über die Darstellungsweise erwiesen auch, dass es beim sehr langsamen Abdampfen einer aus Weinsteinkohle bereiteten wässerigen Pottaschenlösung im Grossen und Ziehen der sich abscheidenden festen Theile aus der Mutterlauge etc. erhalten wurde. Auch dieses Salz zeigte bei fortgesetzten Versuchen eine bestimmte, jedoch nur theilweise Wasserabgabe bei 100° C., welche in drei Versuchen sich, wie folgt, herausstellte.

- I. 2·335 Grm. kohlsaures Kali bei 100° so lange erhitzt als noch eine Gewichtsabgabe zu bemerken war, gaben 0·1314 Grm. Wasser ab.
- II. 2·000 Grm. des Salzes lieferten einen Gewichtsverlust von 0·126 Grm. Wasser.
- III. 1·500 Grm. verloren 0·0725 Grm. Wasser.

Daher folgt die Wasserabgabe in Gewichtsprocenten nach

I.	II.	III.	Mittel
5·624	6·300	4·833	5·586

Zieht man aber dieses bei 100° fortgehende Wasser von dem mittleren Gesamt-Wassergehalte ab, so bleiben
 auf 82·865 Gewichtstheile kohlen-saures Kali
 übrig 9·979 „ Wasser,
 also kommen auf 1·197 Äquivalente kohlen-saures Kali 1·108 Äquivalente Wasser, was fast genau der Formel:



entspricht. Setzt man jedoch das Erhitzen mehrere Stunden zwischen 130 — 135° C. fort, so gelingt es unter Verlust der Krystall-Struktur sämtliches Wasser vom kohlen-sauren Kali wegzutreiben.

Das Vorhergehende dürfte somit den Beweis vom Vorhandensein eines kohlen-sauren Kali entsprechend der Formel: $\text{KO, CO}_2, \text{HO}$ liefern, in welchem Salze das Wasser Krystallwasser ist und erst zwischen 130 — 135° C. langsam fortgetrieben werden kann. Dieses Salz besitzt aber die Eigenschaft an der Luft rasch ungefähr 4·5 Procente Wasser anzuziehen, wornach es fast 16 Procente Wasser enthält und zunächst der Formel 2 (KO, CO_2), 3 HO entspräche, welche Verbindung jedoch bei einer sehr geringen weiteren Wasser-aufnahme zu einer ölartigen Flüssigkeit zerfließt.

V. Zur Kenntniss der Dosirung des sogenannten weissen Schiesspulvers.

Bei Bereitung des von Augendre erfundenen sogenannten weissen Schiesspulvers behufs Vorlesungs-Versuchen befolgte ich die Vorschrift, welche in Dingler's polytechnischem Journale und meines Wissens auch in den meisten deutschen Zeitschriften abgedruckt ist ¹⁾. Nach dieser Vorschrift wäre die Dosirung des neuen Schiesspulvers:

Kaliumeiseneyanür	1	Gewichtstheil oder	20	Gewichtstheile,
Rohrzucker	2	„	40	„
Chlorsaures Kali	2	„	40	„
Summe	5	Gewichtstheile;	100	Gewichtstheile.

Alle Versuche nach dieser Dosirung ein gut abbrennendes Schiesspulver zu erhalten schlugen aber fehl, das Pulver explodirte langsam unter Hinterlassung einer Masse kohligen Rückstandes. Ebenso wenig gelang es, ein nur einigermaßen wahrscheinliches

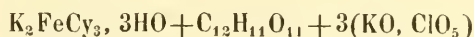
¹⁾ Bd. 113, S. 379, aus dem Moniteur Industriel, Nr. 1426 de 1850.

Schema aufzustellen, nach welchem bei der angeführten Dosirung die Zerlegung beim Abbrennen des Pulvers erfolgen könnte. Da ich übereinstimmend in den mir gerade zu Gebote stehenden Zeitschriften dieselben Angaben fand, so glaubte ich obige Dosirung sei richtig abgedruckt und versuchte nun selbst ein besseres Schiesspulver mit den genannten Substanzen darzustellen.

Nach mehreren Versuchen blieb ich bei der Dosirung :

Kaliumeisencyanür	28	Gewichtstheile,
Rohrzucker	23	„
Chlorsaures Kali	49	„
Summe	100	Gewichtstheile

stehen, welche ein sehr gut abbrennendes Schiesspulver lieferte und nahezu dem Verhältnisse:

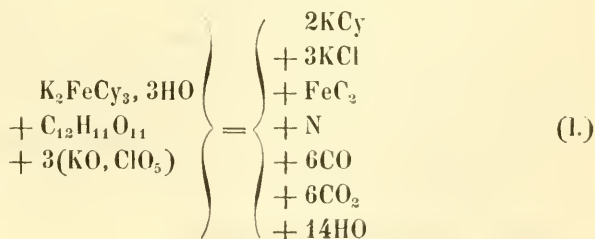


entspricht, das in 100 Gewichtstheilen:

Kaliumeisencyanür	28·17	Gewichtstheile,
Rohrzucker	22·78	„
Chlorsaures Kali	49·05	„

fordert.

Über die beim Abbrennen dieses Schiesspulvers gebildeten Zerlegungsproducte lässt sich ohne vorausgegangenen weitläufigen Analysen wohl schwer etwas Bestimmtes sagen, um so weniger als das Abbrennen im Freien oder im geschlossenen Raume, sowie rasch oder absichtlich verlangsamt, gewiss von Belang und selbst Einfluss auf die Art der Zerlegungsproducte sein kann. Nimmt man jedoch als hiebei mögliche Zerlegungsproducte des Kaliumeisencyanürs: Stickstoff, Cyankalium und ein Kohleneisen von der Zusammensetzung FeC_2 an, welches sich in der That beim Glühen dieser Verbindung bei Luftausschluss bilden soll, so könnte die Zerlegung nach dem Schema:

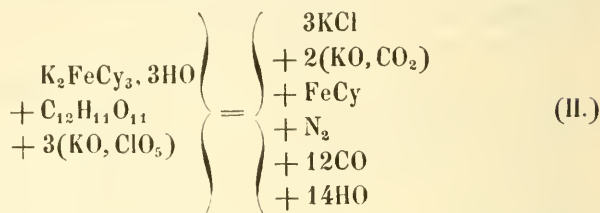


vor sich gehen, wornach je 100 Gewichtstheile Schiesspulver :

52·56	Gewichtstheile	nicht flüchtige Körper und
47·44	„	gasförmige Körper

Zusammen 100·00 Gewichtstheile lieferten.

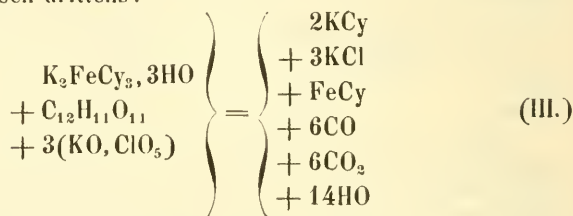
Eine zweite Zerlegungsweise wäre :



100 Gewichtstheile des Pulvers geben dann bei der Zerlegung :

55·50	Gewichtstheile	fester Körper und
44·50	„	gasförmiger Körper.

Endlich liessen drittens :

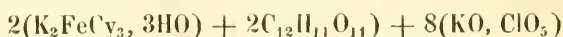


ableiten, wobei aus je 100 Gewichtstheilen Schiesspulver beim Abbrennen

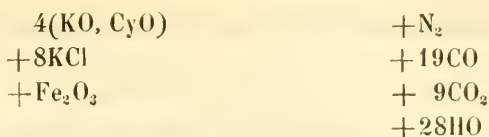
54·32	Gewichtstheile	fester Körper und
45·68	„	gasförmiger Körper

entstünden.

Beim längeren Glühen des gelben Blutlaugensalzes an der Luft bildet sich freilich auch cyansaures Kali und Eisenoxyd, sowie nach Beimischung von Braunstein, Salpeter oder anderer Oxydationsmittel im Überschusse diese Oxydation rasch und vollständig geschehen soll. Wollte man aber die Entstehung dieser Zerlegungsproducte beim Abbrennen des weissen Schiesspulvers nach Äquivalenten ableiten, so müsste das ehlor-saure Kali im Überschusse vorhanden sein, welcher Bedingung mindestens das Dosirungsverhältniss :



entspricht, das die Zerlegungsproducte



liefern könnte.

Wie zu ersehen, würde die Zerlegung nach dem Schema I gedacht, die Vortheilhafteste sein, da hiebei am meisten gasförmige und am wenigsten feste Körper entstehen, welche die benutzten Feuerwaffen verunreinigen. Auch kommt mir nach einer freilich vorläufig nur oberflächlichen Untersuchung der Verbrennungs-Rückstände, diese Zerlegungsart als am wahrscheinlichsten vor.

100 Gewichtstheile des Pulvers geben aber nach dem Schema I

Stickstoff	1·865	Gewichtstheile,
Kohlenoxyd	11·192	„
Kohlensäure	17·587	„
Wasser	16·788	„
Summe	47·442	Gewichtstheile.

Ferner:

Cyankalium	17·385	Gewichtstheile,
Chlorkalium	29·840	„
Kohleneisen	5·333	„
Summe	52·558	Gewichtstheile.

Auf Volumina bezogen lieferten hingegen 100 Gewichtstheile bei 0°C. und 760 Millim. Barometerstand, mit Benützung von Regnault's Ausdehnungscoefficienten, und nach Reduction des beim Abbrennen entstehenden Wasserdampfes auf 0° C. unter der Voraussetzung, dass nach der Angabe Regnault's: 1 Volum Wasser bei 0° C. 1700 Volumina Dampf bei 100° C. bildet:

Stickstoff	1927·0	Cub.-Centimeter,
Kohlenoxyd	8942·9	„ „
Kohlensäure	8942·9	„ „
Wasserdampf	20867·6	„ „
Zusammen	40680·4	Cub.-Centimeter.

Unter diesen Zerlegungsproducten muss das Wasser als bereits fertig vorhanden in den Bestandtheilen des Schiesspulvers angenommen werden, was auch von dem im Cyankalium gebundenen Cyan gilt.

Indem man berücksichtigt, dass 100 Gewichtstheile der Masse enthalten:

1·865 Gewichtstheile frei werdenden Stickstoff,

4·797 „ zu Kohlenoxyd verbrennenden Kohlenstoff und

4·797 „ sich zu Kohlensäure umsetzenden Kohlenstoff,

lassen sich näherungsweise die beim Abbrennen dieses Schiesspulvers gelieferten Wärmeeinheiten bestimmen, denn legt man Favre und Silbermann's Verbrennungswärme des Kohlenstoffes zu Grunde ¹⁾, so wird die beim Abbrennen gelieferte Wärmemenge W , in Wärmeeinheiten ausgedrückt:

$$W = \frac{4 \cdot 797 \times 2474 + 4 \cdot 797 \times 8080}{100}$$

also gleich 506·3 Wärmeeinheiten.

Um weiters die Verbrennungstemperatur beim freien Abbrennen des weissen Schiesspulvers kennen zu lernen, ist es unumgänglich nothwendig die spezifische Wärme der Summe der Verbrennungsproducte unter constantem Druck zu kennen, wozu die allgemeine Gleichung:

$$\Sigma S = \frac{gs + g's' + g''s'' + \dots}{G}$$

führt, in welcher ΣS die gesuchte spezifische Wärme, G die Summe der vorhandenen Gemengtheile, $p, p', p'' \dots$ und $s, s', s'' \dots$ deren spezifische Wärme bedeuten. Benutzt man zu diesem Behufe nach Regnault für:

Stickstoff	die spezifische Wärme	=	0·2440
Kohlenoxyd	„	„	= 0·2479
Kohlensäure	„	„	= 0·2164
Wasserdampf	„	„	= 0·4750
ferner für Chlorkalium	„	„	= 0·1730

und leitet man endlich aus Regnault's Vergleich der specifischen Wärme des Kaliums und des Bleies ²⁾ die specifische Wärme des Kaliums (unter Annahme des Äquivalentes $K = 39\cdot11$) zu 0·3326 ab, so folgen aus der von Woestyn aufgestellten Relation ³⁾

$$S = \frac{ans + a'n's' + a''n''s'' + \dots}{A}$$

¹⁾ Comptes rendus, tome 20, pag. 1565 et tome 21, pag. 944.

²⁾ Comptes rendus, tome 28, pag. 325.

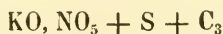
³⁾ Annales de Chimie et de Physique, Série III, tome 23, pag. 295.

in welcher A das Äquivalent der gegebenen chemischen Verbindung, $a, a', a'' \dots$ die Äquivalente der Bestandtheile, $n, n', n'' \dots$ deren vorhandene Vielfachen ausdrücken und endlich s, s', s'' die selben entsprechenden specifischen Wärmen (für $C = 0.2415$ als specifische Wärme und Eisen = 0.1098 , genommen),
für Cyankalium die specifische Wärme = 0.3107 und
Kohleneisen die specifische Wärme = 0.1493 .

Es wird hiernach die specifische Wärme der Summe der Verbrennungsproducte = 0.2636 und die Verbrennungs-Temperatur:

$$\frac{W}{\sum S} = \frac{506.3}{0.2636} = 1920^{\circ}7 \text{ C.}$$

Das am häufigsten benutzte Dosirungs-Verhältniss des gewöhnlichen schwarzen Schiesspulvers ist aber:



und unlängst haben erst Bunsen und Schischkoff gezeigt¹⁾, dass die bisher angenommene Zersetzung dieses Pulvers gänzlich unrichtig sei. Nach selben beträgt aber der feste Rückstand vom Abbrennen des gewöhnlichen Schiesspulvers 68.06 Procente, die gasförmigen Bestandtheile nur 31.38 Procente und dem Volumen nach bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand 19310 Cub. Centim.

Nimmt man nun die Zusammensetzung des gebräuchlichsten schwarzen Schiesspulvers im Durchschnitte gleich der von Bunsen und Schischkoff in ihrem untersuchten Pulver gefundenen an, so resultirt in 100 Gewichtstheilen schwarzen Schiesspulvers:

Kohlenstoff . . .	7.69 Procente,
Wasserstoff . . .	0.41 „
Sauerstoff . . .	36.99 „

Lässt man ferner mit Bunsen und Schischkoff die beim freien Abbrennen gelieferte Heizkraft zu 619.5 Wärmeeinheiten gelten, so ergibt sich, dass das weisse Schiesspulver im Verhältnisse 0.8081 : 1 weniger Wärme als das gewöhnliche Schiesspulver entwickle. Das schwarze Pulver gab aber beim freien Abbrennen eine Verbrennungs-Temperatur von 2993°C., es verhalten sich daher auf die Temperatur 0° und den Barometerstand von 760 Millim. bezogen,

1) Poggendorff's Annalen. Bd. 102, S. 321.

	für das schwarze Pulver:		für das weisse Pulver:
	die gelieferten Gasmengen		
wie:	1	:	2·107
	die Flammen-Temperatur		
wie:	1	:	0·641
	die Rückstände hingegen		
wie:	1	:	0·77

Bei den genannten Verbrennungs-Temperaturen gebe aber für 760 Millim. Barometerstand das von Bunsen und Schischkoff untersuchte schwarze Pulver nahezu 231411 Cub. Centim. Gase, das weisse Pulver aber 300798 Cub. Centim., und somit ständen die gelieferten Gasmengen im Verhältnisse wie:

$$1 \quad : \quad 1·300$$

Beim Abbrennen im geschlossenen Raume, also bei constantem Volumen und variabeln Druck wird jedoch die Verbrennungs-Temperatur und somit auch die Anzahl der gebildeten Cub. Centim. Gase auf den Normal-Barometerstand reducirt, geändert, da sich hiebei die specifischen Wärmen der Gase beträchtlich ändern. Nimmt man nämlich mit Bunsen ¹⁾ für diese Umstände die specifische Wärme des Stickstoffes zu 0·1717, der Kohlensäure zu 0·1702

„ Kohlenoxydes zu 0·1753, des Wasserdampfes zu 0·1668 an, so folgt wie oben abgeleitet, die specifische Wärme der Summe der Verbrennungsproducte für's weisse Schiesspulver zu 0·1944, und die Verbrennungs-Temperatur $\frac{W}{\Sigma S} = \frac{306·3}{0·1944} = 2604^{\circ}5$ C.; sowie die Menge der gelieferten Gase gleich 431162 Cub. Centim. Das von Bunsen und Schischkoff untersuchte schwarze Pulver gab aber für die Abbrennung im geschlossenen Raume die Flammen-Temperatur zu 3340° C., somit hiebei nahezu 258240 Cub. Centim. Gase.

Es resultiren also für's Abbrennen im geschlossenen Raume die Verhältnisse:

	schwarzes Pulver	zu	weissem Pulver
	für die Flammen-Temperaturen		
wie:	1	:	0·779
	für die Gasmengen		
wie:	1	:	1·669

¹⁾ Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig 1857, S. 255.

Da nun die Wirksamkeit eines Schiesspulvers grossentheils von der Menge der beim Abbrennen gebildeten Gase abhängt, so dürfte in dieser Beziehung, gleiche Gewichtsmengen und Abbrennen im geschlossenen Raume vorausgesetzt, das neu dosirte weisse Schiesspulver die 1·67fache Wirkung des schwarzen Pulvers haben. Berücksichtigt man hingegen die Volumina der abbrennenden Schiesspulver, so stellt sich die Leistungsfähigkeit anders heraus. Bei der vorgenommenen für Schiesspulver üblichen, sogenannten trockenen Dichtebestimmung zeigte sich nämlich, dass ein Gefäss, welches 102·542 Grm. weisses Schiesspulver fasste, 132·355 Grm. von gewöhnlichem Scheibepulver aufnahm. Somit wäre die relative Dichte des neuen Pulvers dem schwarzen gegenüber gleich 0·774 und die Leistungsfähigkeit auf gleiche Volumina bezogen nur mehr 1·292.

Um den gleichen Effect für Projectile, Sprengungen etc. zu erzielen, sind also dem Gewichte nach statt 100 Theilen schwarzem Pulver nur 60 Theile weisses Pulver der Dosirung I zu nehmen, welche nicht mehr als 31·53 Gewichtstheile Rückstand lassen, während letzterer beim schwarzen Pulver nach Bunsen und Schischkoff 68 Gewichtstheile ausmacht. 100 Volumina des alten Schiesspulvers brauchen aber zum Ersatz 77·4 Volumina des weissen Pulvers. Wie zu ersehen, liegt ein Hauptvortheil des weissen Schiesspulvers nicht nur in der erhöhten Wirksamkeit, sondern auch insbesondere für den Gebrauch in Schiesswaffen aller Art und zu Sprengungen in geschlossenen Räumen wie Bergwerken etc., in der weit niedrigeren Flammen-Temperatur, so dass eine grössere Anzahl von Schüssen als bisher, unmittelbar auf einander folgen kann, ohne dass sich die Geschützwände oder die stagnirende Luft in den Stollen, Tunnels etc. zu sehr erhitzen.

Mögen diese, wie mehrmals bemerkt nur näherungsweise richtigen Daten dazu beitragen, die allgemeine Aufmerksamkeit dem neuen weissen Schiesspulver zuzulenken, welches wenigstens als Sprengpulver das alte Pulver an Kraft übertrifft und in dieser Beziehung der Wirksamkeit der Schiessbaumwolle nahe steht, vor selber aber was Leichtigkeit und Billigkeit der Darstellung sowie Unveränderlichkeit beim Aufbewahren anbelangt, den Vorzug verdient.

Für den weiteren Vergleich des schwarzen und neuen weissen Schiesspulvers mag noch folgendes bemerkt sein. Da das neue Pulver

chlorsaures Kali enthält, welches bekanntlich beim Gebrauche aller bisherigen Schiesspulver-Surrogate, deren Bestandtheil es bildet, die Feuerwaffen zu Folge seiner Zerlegungsproducte in hoher Temperatur angreift und selbst das Rosten eiserner Läufe durch theilweise Zersetzung beim Anziehen hygroskopischen Wassers bewirken kann, so liegt die Befürchtung nahe, dass dies auch von unserem Pulver gelte. Träte dieser Übelstand thatsächlich ein, so würde das weisse Pulver nur als Sprengpulver dienen können, als solches aber ausgezeichnete Erfolge bedingen. Wenn aber beim Abbrennen des neuen weissen Pulvers sich thatsächlich nur die Zerlegungsproducte des Schema I bildeten, so ist nicht einzusehen, warum dasselbe schädlicher auf die Feuerwaffen als das alte schwarze Pulver wirken sollte. Im Gegentheile, der bei gleicher Wirksamkeit viel geringere feste Rückstand im Rohr, müsste eher eine Schonung der Feuerwaffe zur Folge haben. Ob dem wirklich so sei, liesse sich am einfachsten durch mit einer bestimmten Feuerwaffe vorgenommene und längere Zeit fortgesetzte Schiessversuche entscheiden, zu welchen Versuchen mir aber leider jede Gelegenheit mangelt. Da ferner das neue Pulver weniger hygroskopisch ist als das alte, so kann ein eigentliches Feuchtwerden desselben nicht leicht eintreten und somit wäre die Zerstörung von längerer Zeit im geladenen Zustande verbleibender Feuerwaffen auch nicht zu besorgen. Weitere grosse Vortheile bietet aber das weisse Pulver gegenüber dem schwarzen durch die so schwere Explosionsfähigkeit bei Druck und Schlag. Nur der heftigste Schlag von Eisen auf Eisen bewirkt Explosion, dagegen kann es durch Reibung von Holz auf Metall, zwischen Steinen, Thonmassen etc. nicht dazu gebracht werden. Wohl aber hat man sich vor Reiben des Pulvers mit Kohle oder Schwefel und selbst vor dem zufälligen Vermengen damit zu hüten, welches sehr leicht die Explosion bedingt. Ebenso gehört die leichte Entzündbarkeit durch Funken, namentlich der elektrischen Funken, durch glimmende und mit Flamme brennende Körper und das natürlich unmögliche Abschwärzen, endlich die Verwendbarkeit im ungekörnten Zustande als Schiess- oder Sprengpulver, zu den Vortheilen. Die Bereitungsweise des neuen Pulvers ist gegenüber jener des schwarzen Pulvers eben in Folge der leichten Beischaffung der Rohmaterialien, der leichten Vermischung halber und des Fortfallens des Verdichtens, Körnens, Glänzens etc. ausserordentlich erleichtert und verkürzt. Es lassen

sich sogar bei gegebenen Rohmaterialien in wenig Stunden grosse Mengen des neuen Pulvers ohne Benützung weiterer Geräthe als etwa einer Stampfe und eines Mischfasses bereiten. Dass endlich das neue Pulver trotz des höheren Anschaffpreises der benützten Rohmaterialien bei gleichem Gewichte dennoch billiger als das alte Schiesspulver zu stehen komme, bedarf keines weiteren Beweises und noch augenfälliger günstig stellt sich der Kostenpunkt bei Berücksichtigung der erhöhten Leistungsfähigkeit heraus.

Nachdem das genannte Dosirungsverhältniss I schon im Jahre 1856 ermittelt war, kam mir der Bericht Augendre's über sein weisses Schiesspulver an die Pariser Akademie der Wissenschaften zur Hand ¹⁾, nach welchem er selbst ein anderes Dosirungsverhältniss als das in den meisten deutschen Zeitschriften angegebene verwendet. Augendre nimmt nämlich hiernach:

Kaliumeisencyanür . . .	1	Gewichtstheil,
Rohrzucker	1	„
Chlorsaures Kali	2	„

was für 100 Gewichtstheile die Dosirung:

Kaliumeisencyanür . . .	25	Gewichtstheile	oder	1·000	Äquivalent,
Rohrzucker	25	„	„	1·235	„
Chlorsaures Kali	50	„	„	3·446	„

gibt. Wie zu ersehen nähert sich dieses Verhältniss sehr dem von mir gewählten. Nach dem gegebenen Zerlegungsschema I glaube ich aber die von mir gefundene Dosirung als die richtigere und vortheilhaftere ansehen zu dürfen.

¹⁾ Comptes rendus, tome 30, pag. 179.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1860

Band/Volume: [41](#)

Autor(en)/Author(s): Pohl Josef J.

Artikel/Article: [Chemische Notizen. 623-643](#)