

erhöhter Temperatur setzt es sich rasch in Silbernitrat und frei werdenden Sauerstoff um.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt, dass die Superoxide des Bleies, Manganes und Silbers fähig sind, als solche selbst mit kräftigen Säuren sich zu vergesellschaften, und in diesem Verbindungszustande ein grosses oxidirendes Vermögen besitzen. Es ist desshalb zu vermuthen, dass es auch noch andere Superoxide und Säuren gebe, welche unter geeigneten Umständen sich wie die Essigsäure mit Bleisuperoxid mit einander verbinden lassen. Ob solche Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen gebildet sind und im festen Zustande existiren können, müssen künftige Untersuchungen zeigen.

### **Ueber Mennigebildung auf nassem Wege.**

Von C. F. SCHENBEIN.

(Den 29. April 1857.)

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins und des Kupfers der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt wird, schon in der Kälte die Elemente des Ammoniakes zu oxidiren und das Nitrit dieser Basis zu bilden, veranlasste mich zu untersuchen, ob auch das Blei einen gleichen Einfluss ausübe, und ich will bemerken, dass das von mir angewendete Metall mittelst Zinkstäbchen aus Bleizuckerlösung abgeschieden und durch Waschen mit Wasser sorgfältigst von den anhaftenden Salzen befreit wurde.

Solches Blei in einen lufthaltigen Kolben gebracht und mit wässrigem Ammoniak übergossen, wurde durch Schütteln an den Wandungen des Gefässes so vertheilt, dass das Metall hier anhaftend nicht vom Salmiakgeist bedeckt und

der unmittelbaren Einwirkung des mit Ammoniakgas geschwängerten atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt war. Unter diesen Umständen sieht man schon nach wenigen Stunden das Bleipulver angegriffen und da und dort eine röthlich-gelbe Materie gebildet, deren Menge im Laufe einiger Tage (falls man während dieser Zeit dem Blei durch Schütteln zuweilen eine neue Oberfläche gibt und die Luft des Gefässes erneuert) schon so viel beträgt, dass die chemische Natur derselben ermittelt werden kann. Es ist bemerkenswerth, dass in verschiedenen Gefässen unter scheinbar gleichen Umständen ein verschieden stark gefärbtes Oxidationsproduct erhalten wird, von nahezu weiss bis zu ziemlich starker roth-gelber Färbung. Wie es scheint, wird diese Verschiedenheit hauptsächlich bedingt durch den Grad der Vertheilung des angewendeten Bleies: je feiner zertheilt das Metall, je weniger gefärbt das Oxidationsproduct, und es scheint, dass ein mittlerer Grad von Zertheilung der Bildung der roth-gelben Substanz am günstigsten sei. Hat sich eine merkliche Menge Metalles oxidirt, so schlemmt man die roth-gelbe Materie von dem noch vorhandenen metallischen Blei ab und behandelt dieselbe mit verdünnter von  $\text{NO}_4$  völlig freier Salpetersäure, wobei sich einige Kohlensäure entbindet unter Ausscheidung von Bleisuperoxid und Bildung von Bleinitrat. Hieraus erhellt, dass die gefärbte Materie Mennige und kohlen-saures Bleioxid enthält, und dass es Mennige und nicht freies  $\text{PbO}_2$  sei, welche besagte Materie färbt, geht daraus hervor, dass dieselbe für sich allein weder die Guajakinctur noch den Jodkaliumstärkekleister bläut, während, wie schon bemerkt, das freie  $\text{PbO}_2$  diese Reactionen verursacht. In einer frühern Mittheilung ist gezeigt worden, dass die Lösung der Mennige in Essigsäure eine kräftigst oxidirende Flüssigkeit sei, z. B. Jodkaliumkleister augenblicklich schwarzblau färbe u. s. w.,

und ganz so verhält sich auch die Lösung unserer rothgelben Substanz in Essigsäure.

Aus den angeführten Thatsachen erhellt somit, dass der atmosphärische Sauerstoff unter dem Einflusse des Ammoniakes schon bei gewöhnlicher Temperatur das Blei zu Mennige zu oxidiren vermag, zu gleicher Zeit aber auch ein Theil des Metalles erst in Oxidhydrat und dann (durch die atmosphärische Kohlensäure) in Carbonat verwandelt wird, je nach Umständen in vorwaltender oder zurücktretender Menge. Es lässt sich daher vermuthen, dass unter geeigneten Bedingungen sich nichts anderes als Mennige bilde, und einige Male bin ich diesem Ziele sehr nahe gekommen, wie die vorliegenden Proben zeigen. Warum die Anwesenheit von Ammoniak die Bildung von Mennige veranlasst, weiss ich nicht zu sagen, bemerken aber muss ich noch, dass in wässrigem Ammoniak, wie lange es auch mit metallischem Blei und atmosphärischer Luft in Berührung gestanden haben mag, keine Spur von Nitrat oder Nitrit sich entdecken lässt.

Ueber den riechenden Flussspath von Weserdorf in Bayern Schon 1843 machte Schafhäütl auf einen bei Weserdorf im Granit brechenden dunkelblauen Flussspath aufmerksam, welcher die sonderbare Eigenschaft besitzt, beim Reiben einen ziemlich starken Geruch nach Chlor zu entwickeln, und schloss aus seiner mit diesem Mineral vorgenommenen Untersuchung, dass es Spuren von Kalkchlorit enthalte. Da das Vorkommen eines solchen Salzes unter den erwähnten Umständen merkwürdig genug wäre, aber seiner Einzigkeit halber zweifelhaft erscheinen könnte, so habe ich mich, neulich durch die Güte der Herren von Kobell und Buchner in den Besitz einer kleinen Menge solchen Flussspathes gesetzt, veranlasst gefunden, mit demselben einige Versuche anzustellen, welche zu folgenden Ergebnissen geführt haben:

1. Die von Herrn Schafhüttl gemachten Angaben über den durch Reiben aus besagtem Flussspath entwickelten Geruch kann ich vollkommen bestätigen. Derselbe ist ganz gleich demjenigen, welcher sich aus dem an der Luft liegenden Chlorkalk entwickelt. Das ungeriebene Mineral zeigt keinen Geruch, ein solcher tritt aber sofort ziemlich stark auf, wenn ein etwas grösseres Stück Flussspathes in einer Agatschaale zerrieben wird, und zwar ist der Geruch beim Beginn dieser Operation ungleich stärker, als bald nachher. Je länger man das Mineral reibt, um so schwächer wird auch der Geruch, und nach einiger Zeit kann hievon selbst die feinste Nase nichts mehr wahrnehmen, wie lebhaft man auch reiben mag.
2. Durch Indigolösung ziemlich stark gebläuetes Wasser mit einer gehörigen Menge unseres Flussspathes zusammen gerieben, erscheint beim Abfiltriren vollständig entfärbt.
3. Zerreibt man unter verhältnissmässig wenig Wasser ein Stück des fraglichen Flussspathes möglichst fein, so zeigt die abfiltrirte Flüssigkeit das Vermögen, jodkaliumhaltiges Kleisterwasser merklich stark zu bläuen. Hält man unmittelbar über das in Zerreibung begriffene Mineral einen feuchten Streifen ozonoscopischen Papiers, so färbt sich derselbe bald blau; am bequemsten und raschesten erhält man diese Wirkung, wenn in einer Agatschaale über ein erbsengrosses Stück Flussspathes ein trockener Streifen besagten Reagenspapiers gelegt und das Mineral mittels eines Pistilles zerdrückt wird. Unter diesen Umständen färbt sich das Papier da, wo es mit dem zerdrückten Flussspath in Berührung kommt, bräunlich, und beim Benetzen mit Wasser schwarz-blau.
4. Frische (etwas harzarme) Guajaktinctur mit dem

Mineral erst zusammen gerieben und dann abfiltrirt, erscheint merklich stark gebläuet.

5. Beim Erhitzen des Flussspathes in einem Probegläschen färbt sich ein in dasselbe gesteckter Streifen feuchten ozonoscopischen Papieres blau, und lässt man das Mineral nur kurze Zeit glühen, so hat es das Vermögen, irgend eine der vorhin erwähnten Wirkungen hervorzubringen.
6. Destillirtes Wasser, nachdem es einige Zeit mit dem Flussspath zusammen gerieben und dann vom Mineral abfiltrirt worden, wird sowohl durch Silberlösung als oxalsaures Ammoniak getrübt, welche Reactionen aber sehr schwach sind, selbst wenn verhältnissmässig viel Flussspath mit wenig Wasser behandelt worden.

Alle die angeführten Wirkungen des Weserdorfer Flusspathes bringt auch der unterchlorichtsaurer Kalk hervor: Zerstörung der Indigolösung, Bläuung des Jodkaliumkleisters u. s. w. Es erklären sich daher nach meinem Ermessen alle die Reactionen und Eigenthümlichkeiten des besagten Flusspathes vollkommen genügend durch die Annahme, dass dieses Mineral kleine Mengen Kalkhypochlorites enthalte. Dass dieses so leicht zersetzbares Salz in dem Weserdorfer Flusspath so lange sich erhalten konnte, muss nach meinem Dafürhalten dem Umstande beigemessen werden, dass es in dem krystallisirten Mineral so gut als hermetisch verschlossen liegt. Würde sich doch auch künstlich bereiteter Chlorkalk in einer zugeschmolzenen Glasröhre sicherlich Jahrtausende und für immer unzersetzt erhalten, falls derselbe nicht den Einfluss einer hohen Temperatur erführe. Durch das Zerreiben des Flusspathes wird das den Hypochlorit einschliessende Gefäss so zu sagen geöffnet und dieses Salz der Einwirkung der Reibungswärme und der kohlenensäurehaltigen atmosphärischen Luft ausgesetzt, in

Folge dessen aus ihm gerade so, wie aus gleich beumstän- detem und künstlich bereitetem Chlorkalk, Chlor entbunden wird. Unschwer erklärt sich auch die Thatsache, dass beim Beginne des Reibens der Chlorgeruch am stärksten aus dem Mineral sich entwickelt und jener nach und nach aufhört sich zu zeigen, aus der äusserst geringen Menge des vor- handenen Hypochlorites, welcher unter den erwähnten Um- ständen bald zersetzt sein muss.

So viel mir bekannt, steht das Vorkommen dieses Sal- zes im Weserdorfer Flussspath bis jetzt noch einzig da, und es wäre daher zu wünschen, dass auch der Flussspath anderer Fundorte auf dasselbe von den Mineralogen geprüft würde, was durch die oben angegebenen Mittel leicht ge- schehen kann.

Die Beantwortung der Frage, wie Kalkhypochlorit in den Weserdorfer Flussspath gekommen und jenes Salz sich ursprünglich gebildet, will ich Andern überlassen, nur so viel wage ich zu behaupten, dass der besagte Flussspath seit seinem Bestande keinem hohen Hitzgrad ausgesetzt gewesen ist, weil er sonst kein unterchlorichtsaureres Salz enthalten könnte. Und nehmen wir an, was zu thun wir kaum umhin können, dass das Gemeng von Fluorcalcium und Hypochlorit, wie es sich in unserem Flussspathe darstellt, schon beim Krystallisationsacte des Mineralen bestanden habe, so folgt hieraus, dass dasselbe unter gewöhnlichen Wärmeverhältnissen, höchst wahrscheinlich also auf nassem Wege gebildet worden sei.

---

### **Ueber das Verhalten des Bittermandelöles zum Sauerstoffe.**

VON C. F. SCHÖNBEIN.

(Den 8. Juli 1857.)

Die Beantwortung der Frage, ob der gewöhnliche Sauer- stoff als solcher mit irgend einer Materie chemisch verge-

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1857

Band/Volume: [1\\_1857](#)

Autor(en)/Author(s): Schönbein (Schoenbein) Christian Friedrich

Artikel/Article: [Ueber Mennigebildung auf nassem Wege 496-501](#)