

auch ein dem $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ isomorphes Strontiumsalz mit 3 Molekülen Krystallwasser existiert, diese Annahme konnte jedoch nicht bestätigt werden.

Der Versuch, auf gleiche Weise wie beim Baryumhydrat durch Eindampfen der Lösung bis zur gewünschten Konzentration und nachheriges Auskrystallisieren das gesuchte Hydrat zu erhalten, schlug fehl, da das $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, 7 Moleküle Krystallwasser verlor und in das Monohydrat $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ überging.

Schon Buchholz hat auf dieses Verhalten hingewiesen²⁶⁾.

Das Calcium vermag überhaupt kein Hydrat mit Krystallwasser zu bilden, es besteht nur das Hydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Die bis jetzt bekannten Hydrate der Erdalkalien sind also:

Calcium	Strontium	Baryum
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
—	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
—	—	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
—	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
—	—	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 16\text{H}_2\text{O}$

Mit steigenden Atomgewichten steigt also die Neigung der Hydrate der Erdalkalien, Krystallwasser aufzunehmen, ganz erheblich, desgleichen auch ihr Bestreben, das Krystall- und Hydratwasser festzuhalten. Während $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ leicht an trockner Luft, noch leichter bei gelindem Erwärmern, ohne vorher zu schmelzen, in das Monohydrat übergeht, verliert $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ erst nach vorhergehendem Schmelzen allmählich sein Krystallwasser, im Verlaufe dieser Wasserabgabe noch eine stabile Verbindung $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ bildend.

$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 16\text{H}_2\text{O}$?
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	nach vorhergehendem Schmelzen im Sieden bei 109°C .
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	ohne zu schmelzen bei 100°C .
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	in dunkler Rotglut.
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	in hellster Weißglut.
BaO	
$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	bei schwachem Erwärmern ohne zu schmelzen.
$\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	bei 100° (Bloxam).
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	in dunkler Rotglut.
SrO	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	bei ganz gelindem Glühen.
CaO	

²⁶⁾ Graham, Otto, S. 319.

Die Abgabe des letzten Moleküls Krystallwasser und der Übergang in das Hydrat vollzieht sich beim Strontium schon bei 100° im Vakuum (Bloxam), beim Baryum ist hierzu dunkle Rotglut erforderlich. Viel schwieriger noch ist beim Baryumhydrat die Umwandlung in Oxyd, während Strontium und Calcium leicht ihr Hydratwasser verlieren.

In vorstehender Tabelle ist dieses Verhalten deutlicher veranschaulicht.

Endlich sei noch erwähnt, daß auch die Löslichkeit der Hydrate in Wasser mit wachsenden Atomgewichten steigt, im Gegensatz zu den Sulfaten, Chloriden und Nitraten dieser Familie²⁷⁾.

1 Teil $\text{Ca}(\text{OH})_2$ löst sich in 778 Teilen H_2O .

1 Teil $\text{Sr}(\text{OH})_2$ löst sich in 50 Teilen H_2O .

1 Teil $\text{Ba}(\text{OH})_2$ löst sich in 29 Teilen H_2O .

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Königlich Sächsischen Bergakademie zu Freiberg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Th. Döring für die gütige Überlassung von Zeit und Material, sowie für das meiner Arbeit in jeder Weise entgegengebrachte liebenswürdige Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich Herrn Professor Dr. Kolbeck und Herrn Assistent Dr. Berg, die mir bei der Messung der Winkel der Krystalle behilflich waren, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Messing, Zink und Bronze.

Von Paul Diergärt.

Gegen meine Ausführungen über das klassische Messing macht Herr Neumann letztthin keine weiteren Einwendungen mehr. Indes gehen unsere Ansichten in der *ψευδάργυρος*-Frage immer noch auseinander, wie aus Heft 11 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift hervorgeht. Hauptsächlich ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß Herr Neumann einen allzu modernen Maßstab an die Metallurgie der Alten legt und die Identität des *ψευδάργυρος* mit Zink als erwiesen voraussetzt.

Meine zu Grunde liegende Abhandlung befindet sich im Journ. f. prakt. Chem. 1902, N. F. Bd. 66, S. 339—345. Dem Zusammenhange nach war es m. E. selbstverständlich, daß sich meine Besprechung des chemisch-metallurgischen Vorganges bei der Verschmelzung von Zink- und Eisenerzen auf die Verhältnisse zur Zeit Strabos bezieht. Meine Behauptung, daß metallisches Zink nicht dabei entstehen könne, greift auf die vorher besprochenen Ofen-

²⁷⁾ Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, S. 395.

einrichtungen der Alten zurück. Das von Herrn Neumann erwähnte Zink im Mauerwerk der Hochöfen dürfte schwerlich mit dem strabonischen *ἀποστάζω* in Einklang zu bringen sein. Unter den erhaltenen und wiederhergestellten antiken Schachten ist mir keiner bekannt, der sich in der Gichtgegend verengt. Eher habe ich zylindrische und meist nach oben sich weitende Schachte beobachtet. Es fehlt mithin ein nicht unwichtiger Faktor zur Abscheidung metallischen Zinkes in der Gichtgegend jener Öfen, sodaß die gänzliche Entweichung desselben als *lana philosophica* näher liegen würde. Ein Abtropfen von Zink wäre vielleicht, aber auch nur unter den allergrößten Verhältnissen, denkbar, wenn ein Ofen ohne Sohle nach Art der Siegerländer vorgelegen hätte, wobei die Ethnologie begreiflicherweise versagt. Auch aus dem Stich- oder Windloche ist ein Abtropfen höchst unwahrscheinlich, da die an und für sich schon geringe Menge metallischen Zinkes auf dem Wege bis dorthin (bis zu 2 m) längst verdampft wäre. Im übrigen sind die Versuche, die Herr Rinnmann hinsichtlich der Zinkdarstellung in diesem Sinne auf der Königshütte angestellt hat, bekanntlich gänzlich mißlungen. Es erscheint mir deshalb ein Abtropfen von Zink bei der antiken Rennarbeit so gut wie ausgeschlossen, zumal Archäologie und Ethnologie hier zur Zeit versagen.

Das Heranziehen des aus der Verschmelzung von Kupfer- und Zinkerzen resultierenden Zinks zur Erklärung des andeirischen Schmelzvorganges (diese Zeitschr. 1902, S. 516) erscheint mir deshalb nicht recht zweckmäßig, weil mir aus den genauen Beschreibungen, die Dioskorides, Plinius und Galenus über die Verschmelzung von Kupfer- und Zinkerzen und besonders über die dabei entstehenden Nebenerzeugnisse geben, kein künstliches Nebenprodukt auf Zink passend bekannt ist.

Den Ausdruck „Verschmelzung von Zink- und Eisenerzen“ und „Schmelzen der Zinkerze“ hatte ich Dammers Technologie Bd. 2, S. 644 entlehnt, wo vom „Verschmelzen“ ganz ähnlicher zinkhaltiger Eisenerze gesprochen wird, denn meine Ausführungen lassen erkennen, daß nicht eigentliche Zinkerze, sondern zinkhaltige Eisenerze gemeint sind. Aus diesen zinkhaltigen Eisenerzen entsteht zuweilen in den Hochöfen

der sogenannte Gichtschwamm (hauptsächlich Zinkoxyd und wenig metallisches Zink). Wenn also aus den Erzen Strabos Eisen und Zink dargestellt wurde, so hätte das Zink im oberen Ofenteile gefunden werden müssen. Wäre hierbei etwas abgetropft, so hätte dieses Eisen sein müssen, das Strabo sicherlich mit *σιδηρός* bezeichnet haben würde. Um diese Annahme als problematisch zu kennzeichnen, hatte ich das „Abtropfende“ in Anführungszeichen gesetzt. Es konnte also aus dem erwähnten Passus nicht gefolgert werden, daß ich dem Zeitalter Strabos die Kenntnis des flüssigen Eisens hätte zuschreiben wollen. Auch hatte ich dabei an die Auflösung von Eisen in geschmolzenem, überhitztem Zink gedacht, die in Dammers Technologie Bd. 2, S. 720 beschrieben wird. Bezuglich der „destillatio per descensum“ bemerke ich, daß ich dieses Verfahren ausdrücklich als dem heutigen englischen Verfahren ähnlich bezeichnet habe. In Dammers Technologie 1895, Bd. 2, S. 641 fand ich, daß die d. p. d. noch jetzt (also 1895) in England benutzt wird.

Unter Bronze will Herr Neumann anscheinend lediglich eine Kupferzinn-Mischung in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen verstanden wissen. Die von mir S. 88 u. a. d. Zeitschr. erwähnten Metallfunde werden allgemein als Bronzen bezeichnet, ohne daß man sie durch diese Benennung als eine Kupferzinn-Mischung kennzeichnen will. Vergl. Arch. f. Anthropol., Verh. d. Berl. Ges. f. Anthropol., Ethnol. u. Urgesch. u. a. Von einem Vorschlage meinerseits kann mithin nicht die Rede sein. Außerdem sind einzelne in der modernen Technik als Eisen- und Manganbronze bezeichnete Legierungen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung eher dem Messing als der Bronze ähnlich. Tobinbronze hat kein Kupfer und nur geringe Mengen Zinn, Sonnen-, Bor- und Aluminiumbronze enthalten kein Zinn. Wenn auch bei modernen Legierungen unter der allgemeinen Bezeichnung „Bronze“ zunächst immer die Kupferzinn-Mischung verstanden wird, so erscheint es doch unbedenklich, die erwähnten Metallfunde unbeschadet ihrer chemischen Zusammensetzung als Bronze zu bezeichnen.

Berlin, 25. März 1903.

Patentbericht

Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberel, Druckerei und Appretur.

Herstellung von Indigo-Reservagedrucken mit gleichzeitigem Bleichen der reservierten Fonds. (No. 140 602. Vom 20. Juli 1901 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Die Bestrebungen, ein Reservageverfahren für Indigo zu finden, welches gestattet, den bedruckten Stoff in der Kontinuuküpe auszufärben, waren bisher ohne praktischen Erfolg. Es wurde nun ein Verfahren gefunden, welches diesen Zweck erreicht

und außerdem den Vorteil hat, ein reines Weiß zu liefern, ohne daß ein vorheriges Bleichen des Stoffes nötig wäre. Das Verfahren beruht auf der Verwendung von Bleisuperoxyd und der Eigenschaft dieser Substanz, 1. sich in geeigneter Bereitung mit dem Rouleau aufdrucken zu lassen, 2. auf der pflanzlichen Faser genügend festzuhalten, um mehrere Passagen der Kontinuuküpe auszuhalten, und 3. bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure bleichend zu wirken (Abspaltung von Chlor). Von Wichtigkeit ist bei der Ausführung des Verfahrens, daß das verwendete Bleisuperoxyd von feinster Form ist.