

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1888. Heft 13.

## Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie

in Hannover am 21. bis 24. Mai.

[Schluss von S. 351.]

Am Mittwoch wurde die Sitzung um 9 Uhr vom Vorsitzenden Prof. Dr. Lunge eröffnet.

Dr. Vogel, welcher mit Dr. Elsner die Rechnungen geprüft hat, beantragt — in Rücksicht auf die aussergewöhnlichen Verhältnisse des letzten Halbjahres — Entlastung, dann aber, dass künftig alle Rechnungen vom Vorsitzenden und Schriftführer unterschrieben sein müssen, bevor sie vom Schatzmeister ausgezahlt werden. — Wird angenommen. Der Schriftführer wird beauftragt, eine übersichtliche Zusammenstellung der Ausgaben an alle Mitglieder zu schicken.

Ferd. Fischer macht ferner geschäftliche Mittheilungen; es wird beschlossen am Donnerstag die Sitzung ausfallen zu lassen und statt dessen den ganzen Tag zur Fahrt nach Ilsede und Peine zu verwenden.

Es folgen die Verhandlungen:

### Über

#### einheitliche Untersuchungsverfahren.

Leider war Herr Prof. König, welcher die Einleitung dazu übernommen hatte, am Erscheinen gehindert.

Dr. M. A. v. Reis: Das Streben nach einheitlichen Untersuchungsverfahren ist nicht in allerjüngster Zeit entstanden; schon vor 8 Jahren lernte ich diese Bestrebungen in der Sodafabrik Rhenania zu Stolberg kennen. Prof. Lunge sammelte damals die Äusserungen der Sodachemiker, um für die Sodaindustrie die besten bis dahin bekannten Methoden ausfindig zu machen; diese wurden zu einem Taschenbuche<sup>1)</sup> zusammengefasst, und ich weiss, dass wir viel aus diesem Buche lernten und manche bessere Methode gegen andere, uns zwar durch Gewohnheit liebgewordene, austauschten. Über die weitere Gestaltung der Frage in der Sodaindustrie bin ich nicht unterrichtet; Prof. Lunge wird aber gewiss die Güte haben, uns hierüber Aufschluss zu geben. Der Sodaindustrie sind andere gefolgt, wie die Dünger- und Cementfabriken, und die Vorstände der landwirthschaftlichen Versuchsstationen haben sich zu einem Verbandszusammengefunden, in dem die Frage der Einheits-

methoden keine kleine Rolle spielt. Ich möchte hier auch auf ein altes System von Einheitsmethoden hinweisen, dem sogar das Gesetz schützend zur Seite steht: die Untersuchungsmethoden der Pharmakopöe. Anfangs dieses Jahres habe ich (vgl. S. 193 d. Z.) die Frage auch unter den Chemikern der Eisenhütten in Fluss zu bringen gesucht, obwohl ich mir die grossen Schwierigkeiten der Durchführung nicht verhehlte. Von verschiedenen Seiten wurden auch Einwände erhoben, aber die Art derselben lässt auf baldiges Übereinkommen hoffen; denn sie verwerfen nicht gänzlich die Vorschläge, sondern stellen nur bestimmte Bedingungen. Die Hauptschwierigkeit wird in dem Widerwillen liegen, alte, liebgewordene Verfahren aufzugeben und sich in neue einzuarbeiten, neben dem Umstande, dass thatsächlich manchem Chemiker die Zeit hierzu knapp bemessen ist. Aber die alten Verfahren brauchen ja auch nicht plötzlich verworfen zu werden; ist der Grundgedanke einmal anerkannt, so mag ruhig eine längere Zeit zur Einführung desselben gewährt werden. Von den verschiedenen Vortheilen, welche eine solche Einführung von Einheitsmethoden bietet, möchte ich einige hervorheben:

1. Bei Differenzen in Folge verschiedener Resultate wird die Frage über Zuverlässigkeit der Methoden von vornherein ausgeschlossen sein, ein bedeutender Vortheil, da sich so die Quellen der Meinungsverschiedenheiten viel schneller aufdecken lassen.

2. Für den jungen Chemiker, der als Analytiker in die Praxis tritt, ist es dringend nothwendig, einen Leitfaden durch die grosse Anzahl alter und neuer Methoden zu besitzen; einen solchen bieten ihm die Einheitsmethoden, die aus der Praxis für die Praxis geschaffen sind.

3. Die Werke können mit grösserer Sicherheit Dritten, besonders dem Auslande gegenüber auftreten; hier, wo oft thatsächlich unzulängliche Methoden im Gebrauche sind, wären gute, allseitig anerkannte Einheitsverfahren eine feste Stütze; ich brauche nur auf die der deutschen Zuckerindustrie durch die Londoner Untersuchungsverfahren zugefügten Nachteile hinzuweisen.

Einigen der Haupteinwände möchte ich hier gleich begegnen: Es ist behauptet worden, dass das Streben nach besseren, vollkommeneren Methoden gehemmt werde und ein Theil der analytischen Chemie in Gefahr liefe, zu erstarren. Ich gebe zu, dass dieser Einwand einen gewissen Grad von Berechtigung besitzt und dass gegen diese Gefahr Massregeln zu treffen wären. Dies könnte so geschehen, dass nach der Einführung ein ständiger Ausschuss gewählt würde, welcher alle neuen Vorschläge auf dem betreffenden Gebiete zu prüfen, bez. einzuführen hätte. Ein solcher Ausschuss würde sogar fördernd auf die Bestrebungen der analytischen Chemie wirken, da manchen Anregun-

<sup>1)</sup> G. Lunge: Taschenbuch für Sodafabrikation (Berlin, Julius Springer).

gen, die sonst übersehen oder längere Zeit vernachlässigt würden, sofort Aufmerksamkeit geschenkt würde. Das Einsetzen eines Ausschusses hat denn auch Zustimmung von Seiten derer gefunden, die gegen die Vorschläge Einwände erhoben.

Bei der Sodaindustrie ist dies freilich für überflüssig gehalten worden: die Lage war aber hier eine wesentlich andere, da die analytische Chemie zu einem gewissen Abschlusse gelangt war, sodass voraussichtlich in den nächsten Jahren nichts wesentlich Neues zuzufügen war; trotzdem wäre auch wohl hier ein Ausschuss von Vortheil gewesen.

Weiter wird eingewendet, dass früher fehlerhafte einheitliche Methoden angewandt wurden, wie z. B. das Bestimmen des Phosphors in der salpetersauren Auflösung des Eisens ohne vorheriges Eindampfen und Glühen, ohne dass die Fehler für längere Zeit aufgedeckt wurden. Dies hat aber gewiss nicht darin seinen Grund, dass dieses Verfahren einheitlich war, sondern dass zur Zeit kein besseres bekannt war, kann somit in unserem Falle weder für noch gegen sprechen.

C. Meineke: Die Schaffung einheitlicher Normalmethoden ist entweder eine Bedürfnissfrage oder eine Frage nach Arbeitersparniss, mehr oder weniger also eine Bequemlichkeitsfrage. Die Bedürfnissfrage liegt dann vor, wenn entweder der zu bestimmende Stoff durch einen bestimmten Begriff nicht umgrenzt werden kann, wie es z. B. der Extract des Bieres ist, und dann, wenn ein Stoff nach dem jeweiligen Standpunkte der Wissenschaft überhaupt nicht mit völliger Gewissheit bestimmt werden kann, wie z. B. das im Wein enthaltene Glycerin.

Im Gebiete der metallurgischen Analyse, so weit dieselbe den Ansprüchen des Handels und denen der Grossbetriebe bei Gewinnung von Metallen Rechnung zu tragen hat, liegt mit wenigen Ausnahmen untergeordneter Bedeutung eine Bedürfnissfrage im soeben bezeichneten Sinne nicht vor.

Eine Ausnahme ist z. B. die Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes, der Gangart. Je nachdem zum Lösen eines Erzes eine stärkere oder schwächere Säure, längere oder kürzere Erwärmung angewandt wird, werden die schwer angreifbaren Silicate eine verschiedene Veränderung erleiden. Nun ist aber der Begriff „unlöslicher Rückstand“ ein so schwankender; der Rückstand kann aus so verschiedenen Stoffen, wie Quarz, Thon, Silicate, Schwerspath zusammengesetzt sein, dass seine Bestimmung gar keinen scharfen Maassstab für die Beurtheilung eines Erzes geben kann. Er ist es nicht werth, dass geistige Arbeit auf die Aufgabe verwandt wird, ihn übereinstimmend durch ein Normalverfahren zu ermitteln.

In gewissem Sinne eine weitere Ausnahme bildet die Bestimmung des Mangans in einigen Erzen. Es gibt spanische Braunsteine, welche in der Gangart ein durch Salzsäure nicht aufschliessbares Mangansilicat enthalten; diese nicht lösliche Manganmenge habe ich bis nahezu 1 Proc. gefunden. Noch grösser, bis zu 2,5 und 3 Proc., ist diese Menge unlöslichen Mangans in gewissen Manganspathen. Es könnte nun ja die Frage entstehen,

ob dieses unlösliche Mangan ohne weiteres dem Mangangehalt des Erzes zugerechnet werden soll und darf; eine Frage, deren Beantwortung aus technischen Gründen abgeleitet werden muss. In welchem Sinne sie aber auch zu beantworten sein mag, das bezeichnete Vorkommen ist zu örtlicher Natur, als dass eine Vereinbarung nicht den theiligten Parteien vorbehalten bleiben könnte, ohne daraus die Nothwendigkeit der Schaffung einer einheitlichen Methode abzuleiten. Der Analytiker, welchem solche Erze zu entscheidender Bestimmung übergeben werden, wird im Interesse beider Parteien handeln, wenn er die in Salzsäure unlösliche Manganmenge als solche ausdrücklich bezeichnet.

Sehen wir also von diesen Fällen untergeordneter Bedeutung ab, so hat es die metallurgische Analyse mit Bestimmungen von genau definirbaren Stoffen zu thun; die Bedürfnissfrage für Schaffung einheitlicher Verfahren liegt also nicht vor.

Es ist eine Thatsache, welche sich nicht wegleugnen lässt und durch welche kürzlich auch von Reiss zu dem Wunsche, es möchten für Eisenhüttenlaboratorien einheitliche Methoden festgesetzt werden, geleitet wurde, dass bei Analysen, welche in verschiedenen Laboratorien ausgeführt werden, häufig recht grosse Unterschiede zu Tage treten, aus welchen Verdrüsslichkeiten, oft auch materielle Verluste erwachsen können. Diese Unterschiede können ihren Grund haben:

1. In der Verschiedenheit der angewandten Verfahren,
2. In der Verschiedenheit der zur Untersuchung gelangten Proben,
3. In der grösseren oder geringeren Sorgfalt, welche auf die Ausführung der Analysen verwandt wurde.

Zunächst müssen wir an dem Grundsatz festhalten, dass die Wissenschaft der metallurgischen Analyse die Mittel an die Hand gibt, jeden der in Betracht kommenden Stoffe mit grösster Genauigkeit bestimmen zu können.

Kieselsäure aus ihren Verbindungen gelöst, oder durch Oxydation von Silicium erzeugt, ist in sauren Flüssigkeiten nicht unlöslich, sie wird es aber durch Eindampfen zur Trockne. In geglühtem Zustande stellt sie ein weisses Pulver dar. Von Reiss führt Beispiele von ausnehmend grossem Unterschiede an, welche bei Silicium-Bestimmungen vorgekommen waren. Diese können, Gleichmässigkeit der Muster vorausgesetzt, darin ihren Grund haben, dass die Löslichkeitsbedingungen nicht genügend Beachtung gefunden haben, oder dass als Kieselsäure ein durch Eisenoxyd, Kohle u. dgl. verunreinigtes, gefärbtes Produkt gewogen worden ist. Die eine oder die andere wichtige Eigenschaft der Kieselsäure ist also mindestens von einem der ausführenden Analytiker vernachlässigt worden. Gegen eine solche Nachlässigkeit schützt keine einheitliche Methode.

Es ist ferner eine bekannte Thatsache, dass es nicht gelingt, den Phosphorgehalt eines Eisens in seiner Gesammtheit zu bestimmen, wenn man die Probe einfach in Salpetersäure löst. Ich gebe gern zu, dass diese Thatsache vor einigen Jahren noch nicht genügend allgemein gewürdigt worden ist,

weil sie nicht allgemein genug bekannt war. Wer aber heute mit dieser Thatsache nicht rechnet, begeht einfach eine Fahrlässigkeit.

Zur Bestimmung des Mangans besitzen wir eine grosse Anzahl vorzüglicher Methoden, welche vollkommen übereinstimmende Resultate geben, wenn nur die Eigenthümlichkeiten einer jeden genügend berücksichtigt werden. Wer in den maassanalytischen Verfahren sich nicht genügend Übung zutraut, der wende das Gewichtsverfahren an; sich davon zu überzeugen, dass die gewogene Manganverbindung frei sei von Kieselsäure, Baryt, Eisen u. dgl., ist seine Sache, und wenn er diese Vorsicht versäumt, so begeht er einfach wieder eine Fahrlässigkeit.

Ich glaube, die angeführten Beispiele genügen, um darzuthun, dass Unterschiede, welche aus Verschiedenheiten des Verfahrens entstehen, in dem Mangel an Sorgfalt entweder in der Wahl oder in der Ausführung der anzuwendenden Verfahren ihren Grund haben.

Aber gerade, um über die Wahl des Verfahrens nicht im Zweifel zu sein, sollen ja Normalmethoden geschaffen werden. Nun, ich verlange, dass der Leiter eines metallurgischen Laboratoriums sich genügend über den Werth der einzelnen anwendbaren Verfahren unterrichtet. Das ist seine Aufgabe, seine Pflicht; wer sie erfüllt, wird einen aus der Verschiedenheit der angewandten Methode ableitbaren Fehler nicht begehen, selbst in dem Fall, wenn sein Verfahren an und für sich anfechtbar ist, vorausgesetzt, dass er sich der Grösse des in ihr liegenden Fehlers voll bewusst ist: Der Geübte kann unter Umständen mit einer geringwerthigen Methode bessere Resultate erzielen, wie der Ungerübte mit der besten.

Diese Betrachtung führt mich einen Schritt weiter. Gesetzt den Fall, es sei dieses oder jenes Normalverfahren, als besonders einfach und sicher, zur allgemeinen Einführung bestimmt. Nun hat irgend ein Laboratorium ein oder mehrere Verfahren, welche dem gleichen Zwecke dienen, wie das betreffende Normalverfahren, mit vieler Sorgfalt und vielem Arbeitsaufwand so ausgebildet, dass die damit erzielten Resultate nichts zu wünschen übrig lassen. Ehe es sich entschliesst, dieses Verfahren durch das neue zu ersetzen, wird es letzteres von Neuem mit derselben Sorgfalt und dem gleichen Arbeitsaufwande zu prüfen haben. Wenn man nun bedenkt, dass ein Normalverfahren doch nicht für unabsehbar lange Zeit geschaffen werden kann, dass es nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit liegt, dass sich nach verhältnissmässig kurzer Zeit erhebliche Mängel an ihm bemerkbar machen, kann man es dann füglich verlangen, dass sich das betreffende Laboratorium mit dieser neuen Methode befreundet, um möglicherweise schon binnen Jahresfrist alle Zeit und Mühe als auf „schätzbares Material“ verwandt betrachten zu müssen? Es liegt in der Einführung einheitlicher Methoden stets eine Vergewaltigung, man soll sie deshalb stets nur als „nothwendiges Übel“ betrachten.

Aber wenn es auch gelungen ist, ein einheitliches Verfahren einzuführen, so sind damit die Analysen-Differenzen keineswegs beseitigt. Es hat sich, wenigstens in den westlichen Provinzen, all-

mählich ein maassanalytisches Verfahren der Zinkbestimmung als Einheitsmethode herausgebildet, welche von allen Gruben-, Hütten- und Handelslaboratorien angewandt wird. Differenzen zwischen den verschiedenen Laboratorien kommen aber doch in reichlicher Menge vor, trotz Sorgsamkeit und fachgemässer Behandlung. Unerklärlich sind mir stets diese Abweichungen gewesen, wenn ich sie nicht auf die Beschaffenheit der Probe schieben kann.

Ledebur sieht als Folge der Einheitsverfahren eine Versumpfung. Ich habe bereits vorher ausgeführt, wie schwer es halten wird, Verfahren, welche in einem Laboratorium eingehend geprüft und ausgearbeitet sind, durch eine allgemein einzuführende neue Methode zu verdrängen. Immerhin ist das noch leichter, als nun wieder eine allgemein eingeführte Methode durch eine neue zu verdrängen. Die Gefahr, stehen zu bleiben, ist also eine viel grössere und das um so mehr, je grösser das Feld der Normalmethode ist.

Thatsächlich haben wir, in den westlichen Provinzen wenigstens, solche Normalmethoden zur Bestimmung von Blei und Zink. Sollte es ein Zufall sein, dass auf keinem Gebiete der metallurgischen Analyse so wenige fördernde Vorschläge für Veränderungen und Verbesserungen gemacht sind, als auf demjenigen dieser beiden Metalle? Namentlich gilt das vom Blei: ich halte es für absolut aussichtslos, an Stelle der eingebürgerten Bestimmung auf trockenem Wege eine neue, wirklich analytische, oder auch dokimastische, wie sie kürzlich von C. Rössler in Vorschlag gebracht worden ist, einführen zu wollen, aus dem einfachen Grunde, dass es nicht der Chemiker allein ist, welcher die Mühe hat, sich in das Neue hineinzuarbeiten, auch die Hüttenbilanzen müssten nach ganz neuen Grundsätzen aufgestellt werden. Eine andere Frage ist es, ob es richtig sei, sich der Einführung einer vom wissenschaftlichen Standpunkt aus besseren neuen Methode dauernd zu widersetzen; thatsächlich aber ist die Einführung mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Weshalb soll sich nun ein Chemiker abquälen, etwas Neues zu schaffen, wenn er doch keine Aussicht auf Anerkennung hat? Und dieser Egoismus, der Anerkennung anstrebt, mag sie ideeller oder materieller Natur sein, dieser Egoismus ist es, der das Bessere schafft.

Dr. C. Krauch: Die Reagentien werden von verschiedenen Fabriken in sehr wechselnder Beschaffenheit verkauft und es sind hier einheitliche Untersuchungsverfahren in erster Linie zu empfehlen.

Die Reinheit der käuflichen Reagentien würde durch geregelte Prüfungsvorschriften gleichmässiger und gebessert; auch würden manche Differenzen zwischen Fabrikanten und Analytiker, welche zur Zeit unvermeidlich sind, ausgeschlossen, wenn man sich an genau festgestellte Untersuchungsverfahren halten könnte.

Die Bezeichnungen „purissimum“, „pur.“ „depurat.“, mit denen gewöhnlich die Reagentien in den Handel kommen, sind keine feststehenden Begriffe und geben dem Analytiker häufig nur ungenügende Auskunft.

Ätzkali kommt in analytischen Laboratorien

in 3 verschiedenen Sorten zur Verwendung und zwar das reinste Präparat „Kali caustic. puriss.“ oder auch „e Kali sulfuric. et Baryto hydric. parat.“ genannt, ferner die 2. Sorte, das „Kali caustic. purum“ oder auch „Alcohol depurat.“ bezeichnet und schliesslich die 3. „Kali caustic. depurat.“

An das Kali caustic. puriss. — oder e Kali sulfuric. et Baryt. hydr. bezeichnet — müssen in Betracht seines höheren Preises die schärfsten Forderungen gestellt werden. Es wurden zunächst verschiedene Proben von diesem Präparate vergleichend untersucht, und es kam mir dabei ein Muster zu Händen, welches trotz der Bezeichnung „e Kali sulfuric. et Baryt. hydric.“ nicht besser ist, als die billigsten Ätzkalisorten der Laboratorien. Das Präparat war durch starken Thonerde- und Schwefelsäuregehalt unbrauchbar und würde dessen Verwendung bei der Analyse die schlimmsten Unregelmässigkeiten zur Folge gehabt haben.

Die als Kali caustic., alcohol depurat. oder purum im Handel vorkommenden Präparate sind zwar im Preise ziemlich gleich, aber in Reinheit oft sehr verschieden. Graue Färbung dieses Ätzkalis, Thonerdegehalt, wie er bei der gewöhnlichen Sorte zu gestatten ist, zu starker Chlorgehalt und insbesondere Salpetersäure zeigen sich in ungehöriger Weise in verschiedenen Handelssorten.

Das Kali caustic. depur. wird in der Literatur gewöhnlich als stark, bis zu 1 Proc. nitrat- und nitrithaltig angegeben; auch diese Sorte lässt sich aber leicht ohne Salpeter herstellen, so, dass ein Präparat zu gewinnen ist, von dem einige Gramm in 20 cc Wasser gelöst nach Zusatz von Schwefelsäure einen Tropfen Indigolösung nicht entfärbt, welche Forderung für die 3. Sorte gestellt werden muss.

Das für das Ätzkali Gesagte trifft in der Hauptsache auch für Ätznatron zu.

Ammoniak. In der Literatur ist mehrfach auf einen Gehalt des reinen Salmiakgeistes an Pyridin und Pyrrol hingewiesen und wir selbst haben in Mustern verschiedener Bezugsquellen diese Verunreinigung häufig gefunden, was entschieden zu beanstanden ist. Auch ist uns ein Muster Liquor Ammon. caustic. pur. von auswärts zu Händen gekommen, das stark zinkhaltig war. Stieren berichtet in seinem Buch über einen kupferhaltigen Salmiakgeist.

Natriumbicarbonat. So schön dasselbe auch von verschiedenen Seiten in den Handel gebracht wird, so hat man anderseits doch mancherlei Klagen darüber vernommen; so fand z. B. Mylius und Wimmel häufig Thiosulfatgehalt, ferner Arsen, und auf einen Ammongehalt ist verschiedentlich aufmerksam gemacht. Mir selbst kamen verschiedene Muster von billigeren und geringeren Sorten Natr. bicarbonic. zu Händen, die ebenfalls Ammoniak und Thiosulfat enthielten und daher verworfen werden mussten.

Natriumnitrit scheint durchweg in guter Beschaffenheit, etwa 100 proc., im Handel zu sein.

Kaliumnitrit. Ein etwa 100 proc. Präparat kommt meines Wissens nicht in den Handel und es erscheint die Herstellung eines solchen sehr schwierig; leichter erhält man ein Präparat von 80 bis 90 Proc. und kann diesen Gehalt für das Kali nitrosum puriss. verlangen. Von einigen Fabriken

wird auch Kali nitrosum puriss. verkauft, das kaum 70 proc. ist.

Kaliumnitrat fand Beckurts vor einigen Jahren mit chlorsaurem Kali verunreinigt.

Natriumwolframat, welches in der Analyse manchmal Verwendung findet, kommt in verschiedener Form in den Handel. Die billigen und gering procentig technischen Sorte zeigen gewöhnlich sehr starken Gehalt an Chlornatrium, schwefelsaurem Natrium und Soda. Wir haben in einer Probe 30 Proc. Soda gefunden; das bessere Präparat, welches auch für analytische Zwecke genommen wird, soll höchstens schwach alkalische Reaction zeigen und etwa 65 Proc. Wolframsäure enthalten.

Ferrocyankalium, Ferricyankalium, Zinnchlorür und Natriumhyposulfit sind auch bislang als Reagentien durchweg recht befriedigend käuflich. Man kann verlangen, dass das Hyposulfit klar in Wasser löslich ist und diese Lösung mit Chlorbaryum keinen Niederschlag gibt.

Jod ist ebenfalls gut und in schönen etwa 100 proc. Krystallen allgemein zu erhalten.

Kaliumchlorat. Mit Rücksicht auf Verwendung des chlorsauren Kalis bei der Untersuchung auf Gifte macht Hilger darauf aufmerksam, dass er einmal im Handel ein bleihaltiges Präparat gefunden habe.

Rhodankalium ist verschieden und enthält häufig Spuren Eisen und Blei; für die Analyse kann ein Rhodankalium verlangt werden, welches schön weiss und absolut frei von genannter Verunreinigung ist.

Ätzkalk. Neben deutlichen Spuren Kieselsäure, Thonerde und Eisen zeigen alle Handelspräparate, welche ich untersucht habe, deutliche, oft starke Schwefelsäurereaction. Nur aus Island. Doppelspath konnte ich ein reines Präparat erhalten.

Platinchlorid. Unvollständige Löslichkeit in absolutem Alkohol und zu dunkle Färbung dieser Lösung sind häufig zu beanstanden. Genannte Fehler können auch bei der Fabrikation im Grossen leicht vermieden werden.

Urannitrat. Man muss bei der Prüfung auf oft ziemlich starke Verunreinigung mit Sulfat Rücksicht nehmen.

Molybdänsäure. Acid. molybdänic. pur., welche Sorte gewöhnlich in dem analytischen Laboratorium zur Verwendung kommt, ist ein weisses, in Ammon klar lösliches Pulver. Dieses rein weisse Präparat des Handels enthält durchweg noch 10 bis 20 Proc. Ammonsalze. Die reine 100 proc. Molybdänsäure, welche ammonfrei ist, stellt sich nicht als vollständig weisses, sondern als durch geringe Spuren Molybdänoxid schwach gelb oder schwach bläulich gefärbtes Pulver dar, und findet sich mit der Bezeichnung ammonfrei ebenfalls im Handel.

Reines molybdänsaures Ammon ist in ziemlich einheitlicher chemischer Beschaffenheit käuflich. Einige Fabriken, besonders im Ausland, liefern allerdings das molybdänsaure Ammon statt in rein weissen in den leichter herzustellenden schwach meergrünen Krystallen, welche Form aber bei uns jetzt weniger vorkommt.

Flusssäure. Die gewöhnliche Acid. hydrochloric. fumans der Listen ist für technische

Zwecke bestimmt und eignet sich nicht für die Analyse. Von einer Flusssäure für analytische Zwecke muss zunächst verlangt werden, dass mehrere Gramm beim Verflüchtigen keinen wiegbaren Rückstand hinterlassen, und dass Verunreinigungen mit Kieselsäure und Schwefelsäure nicht oder doch nur in minimalen Spuren vorhanden sind.

Schwefelsäure. In einer als rein bezogenen Schwefelsäure hat W. Gintl 5 Proc. Ammon gefunden. Um gänzlich stickstofffreie Schwefelsäure für die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung zu erhalten, ist in neuerer Zeit vorgeschlagen, die Säure vorher  $2\frac{1}{2}$  Stunden mit salpetrigsaurem Kalium zu erhitzen, eine Arbeit, welche indessen nicht zum gewünschten Ziele führt. Nach meinen Erfahrungen findet sich Acid. sulfuric. puriss. im Handel, welche Diphenylaminprobe aushält. Das zur Probe angewendete Diphenylamin muss weiss sein und darf mit conc. reiner Schwefelsäure (1:20) keine rothgefärbte Lösung geben, welcher Forderung seitens des Fabrikanten entsprochen werden kann.

Acid. sulfuric. puriss., welche die Probe im Marsh'schen Apparat aushält, findet sich im Handel allgemein.

Salzsäure. Mit Bezug auf die häufige Anfrage wegen völlig arsenfreier, chemisch reiner Salzsäure bemerke ich, dass an Stelle der Forderung „absolut arsenfrei“ besser genau die Methode angegeben würde, welcher die betreffende Säure entsprechen soll. Bei der Prüfung grosser Mengen Acid. muriatic. puriss. im Marsh'schen Apparat fanden Beckurts und auch Otto stets minimale Spuren Arsen. Sonstige Verunreinigung von Acid. muriatic. puriss. betreffend hat Schröder eine Säure erhalten, die nach seinem Dafürhalten organische Chloride enthält und als Nebenproduct bei der Farbenfabrikation gewonnen wurde.

Salpetersäure. Kommt gewöhnlich rein in den Handel.

Weinsäure und Citronensäure. Es ist bekannt, dass die billigen Sorten des Handels häufig Spuren Eisen, Kalk, Schwefelsäure oder Spuren Blei enthalten.

Oxalsäure. Durch Anwendung von unreiner Oxalsäure zu analytischen Zwecken sind schon mancherlei Unregelmässigkeiten vorgekommen. O. Binder berichtet über eine Verunreinigung von Acid. oxalic. puriss. mit Schwefelsäure, wozu ich bemerke, dass Oxalsäure für technische Zwecke gewöhnlich Schwefelsäure enthält und dass letztere Sorte auch aus diesem Grunde nicht beanstandet werden kann; die Säure für analytische Zwecke muss aber rein sein. Es ist mir ein Fall bekannt, wobei eine bezogene Oxalsäure stark ammonhaltig war und es sich nach einiger Zeit herausgestellt hat, dass die damit hergestellte Normallösung vollständig falsche Resultate ergab.

In letzter Zeit habe ich Oxalsäure untersucht, die bis zu 1 Proc. Kali enthielt, und die ich auf Umwegen von 2 auswärtigen Fabriken mit der besonderen Bezeichnung puriss. erhalten hatte; trennt man nun wie gewöhnlich bei der Alkalienbestimmung die Magnesia durch Glühen des Gemisches von Kali und Magnesia mit obiger Acid. oxalic. puriss., so können die unangenehmsten Differenzen entstehen.

Methylalkohol. Es ist mir neuerdings ein Muster zu Händen gekommen, welches mit Jodlösung und Natronlauge sehr reichlich Jodoform bildet, und daher in Folge starken Acetongehaltes entschieden zu verwerfen ist.

Äther. Vulpius und Andere machen auf eine hie und da vorkommende Verunreinigung mit Weinöl aufmerksam, welches beim Verdunsten zurückbleibt. Verfälschung von Äther mit Petroleumäther soll ebenfalls vorkommen. Beachtenswerth sind Angaben, welche neuerdings über den Gehalt des käuflichen Äthers an Wasserstoffsperoxyd und Aldehyd bez. die Einwirkung des Äthers auf Kalihydrat und Jodkalium gemacht wurden. Nach allen Angaben soll bei Aufbewahrung des Äthers Lichtabschluss gut sein, um Aldehyd- und Wasserstoffsperoxydbildung zu verhindern. —

Auf diesem Gebiete der Reagentien ist also noch manches zu ordnen. Verschiedene Reagentien befinden sich in ziemlich einheitlicher Reinheit im Handel; bei den meisten ist dieses aber nicht der Fall, und wären an Stelle der Bezeichnung puriss., pur., depurat. u. s. w. genauere Vorschriften für die Prüfung zu setzen.

Dr. Bernh. Fischer: Die Untersuchung der Reagentien wird in den chemischen Laboratorien ausserordentlich vernachlässigt. Aus eigener Praxis will ich nur mittheilen, dass ich Bleioxyd in Salzsäure, Zinn im Ammoniak, sogar in Salzsäure Schwefelwasserstoff gefunden habe, so dass sie fast wie Schwefelwasserstoffwasser roch. Ich stimme dem also bei, dass derartige Anforderungen an die Reagentien gestellt werden: möglichst einheitliche Verfahren, Bestimmung der Mengenverhältnisse und der Dauer der Einwirkungen, sonst kommt es, dass keine chemische Fabrik mehr weiss, was sie liefern soll, und was die Käufer haben wollen. Wenn so vorgegangen wird, so wird das nicht nur für die Chemie und Pharmacie von Wichtigkeit sein, auch für die Industrie, indem an dieselbe bestimmte Anforderungen gestellt werden.

Dr. Schmitt: Wir wollen versuchen, ob es nicht möglich ist, ähnlich wie es in der Pharmacie geschieht, für die Reagentienprüfung gewisse Vorschriften zu schaffen. Wäre es nicht möglich, dass die Versammlung sich schlüssig würde, eine Commission unter dem Vorsitz des Prof. Lunge zu wählen, bestehend aus Vertretern der verschiedensten Richtungen, welche sich im Laufe des Jahres mit der Bearbeitung zu befassen hätten.

Dr. B. Fischer: Es kommt bei den Reagentien darauf an, dass sie von der Fabrik in reinem Zustande geliefert werden, aber auch darauf, dass die Chemiker sie ordentlich behandeln, dass sie auf den Hochschulen über die Reagentien besser unterrichtet werden.

Prof. Lunge: Da ich der Nachmittagsitzung nicht mehr beiwohnen kann, so möchte ich schon jetzt erklären, dass ich eine etwaige Wahl in eine Commission zur Ausarbeitung von einheitlichen Untersuchungsmethoden nicht annehmen könnte, theils weil ich schon sehr viel Zeit auf solche Dinge verwendet habe und nicht in der Lage bin, dies noch weiter thun zu können, theils weil ich glaube, dass eine Commission nicht viel ausrichten werde. Ich sehe zwar die Einigung über Untersuchungsmethoden in

sehr vielen Gebieten für äusserst wünschenswerth an, und befinde mich in dieser Beziehung nicht in Übereinstimmung mit Meineke. Aber meine mehrjährigen Bemühungen, nicht nur in Deutschland, sondern auch in England und Frankreich, haben mir gezeigt, dass nicht daran zu denken ist, alle Betheiligten zur Einigung und zur Annahme der gleichen Methoden zu bringen. Natürlich wird man keinem Chemiker das Recht verweigern, nach den ihm gut scheinenden Methoden zu arbeiten, aber freilich ist es im höchsten Grade wünschenswerth, dass für Streitfälle eine bestimmte Methode festgesetzt sei, an welche die entscheidende Instanz gebunden wäre. Das Verlangen von Meineke, dass jeder Vorstand eines Laboratoriums eine Urprüfung aller ihm vorkommenden Methoden anstellen und sich dadurch ein eigenes Urtheil über deren Werth bilden solle, ist praktisch nicht durchführbar; selbst in grossen Laboratorien kann man dies nur in einzelnen Fällen thun, und muss sich für die Mehrzahl der Methoden auf die Urprüfungen von Seiten von Autoritäten verlassen. Man kann übrigens nicht alle Gebiete in gleicher Weise behandeln. Ob sich in der Metallurgie einheitliche Methoden durchführen liessen, was v. Reis für erspriesslich hält, während Meineke gegentheiliger Ansicht ist, weiss ich nicht. Aber auf einem anderen Gebiete ist dies vollkommen gelungen, nämlich in der deutschen Sodaindustrie. Die Möglichkeit der Durchführung einheitlicher Methoden, wie sie der energischen Initiative des Herrn Stroof-Frankfurt zu danken und in dem „Taschenbuche für die deutsche Sodaindustrie“ verkörpert ist, war hier dadurch gegeben, dass die deutschen Sodafabrikanten einen Verein bilden, welcher eine spezielle Commission zu diesem Zwecke niedersetzte und das Resultat von deren Arbeit dann als bindend annahm. Etwas der Art lässt sich natürlich nur in speciellen Fällen durchsetzen. Wie nöthig aber eine Einigung war, kann ich daraus erschen, dass in einem mir neulich vorgekommenen Falle zwei Chemiker verschiedener (übrigens nicht dem Verein deutscher Sodafabriken angehöriger) Fabriken die Stärke einer Schwefelsäure = 97,65 und 98,2 fanden, während ich dieselbe Säure = 98,05 fand. In allen anderen Fällen haben meine mehrjährigen Bemühungen um Einigung kein greifbares Resultat gefördert. — Was den Bezug von reinen Reagentien betrifft, so habe ich die Erfahrung gemacht, das selbst so gemeine Sachen, wie eine zur Titerstellung geeignete chemisch reine Soda, nicht immer leicht erhältlich sind. — Die Methode, das Ammoniak aus der Schwefelsäure durch Zusatz von Natriumnitrit zu entfernen, muss ich verwerfen, da man durch das überschüssige Natriumnitrit Nitrosylschwefelsäure bekommen wird, welche beim Kochen der Säure vollkommen beständig ist. —

Schliesslich wird ein Ausschuss für die Bearbeitung der einheitlichen Prüfung der Reagentien gewählt, bestehend aus den Herren Dr. Bernh. Fischer, Dr. Krauch und C. Meineke.

Nach der Frühstückspause übernahm der unterzeichnete Schriftführer den Vorsitz. Zunächst macht Herr Dr. Br. Röse Mittheilungen über Butteruntersuchung.

C. Meineke hielt dann seinen angekündigten Vortrag:

### Über die Bestimmung des Schwefels im Eisen.

Das üblichste Verfahren der Bestimmung des Schwefels im Eisen besteht darin, dass er durch verdünnte Salzsäure als Schwefelwasserstoff frei gemacht wird, und dieses entweder durch Metalllösungen gefällt oder durch oxydirende Stoffe in Schwefelsäure übergeführt oder durch mehr oder weniger stark färbende Einwirkung auf Silberblech oder auf ein mit einem Cadmiumsalze getränktes Papier seiner Menge nach geschätzt wird. — Diese beiden colorimetrischen Methoden werden vorzugsweise in Schweden häufig angewendet, haben aber, wie es scheint, auf deutschen Eisenwerken wenig Eingang gefunden. Die älteste Methode der Festlegung des Schwefelwasserstoffes ist die des Auffangens durch Metallverbindungen, als welche vorzugsweise alkalische, weniger oft neutrale Lösungen von Blei, Silber, Kupfer, Zink, Cadmium u. s. w. zur Anwendung kamen. Unstreitig bequemer sind die Oxydationsmittel, welche den Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure, also direct in eine leicht fällbare Verbindung überführen. Bromhaltige Salzsäure hat sich lange Zeit dafür bewährt, trotzdem dass der Bromgeruch in hohem Grade lästig ist. Später trat an seine Stelle Kaliumpermanganat und schliesslich eine alkalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, nachdem Classen und Bauer (Ber. d. Ges. 1883 S. 1062) die ausserordentlich kräftige Oxydationswirkung dieses Mittels kennen gelehrt haben. — Eliasberg änderte dieses Verfahren dahin ab, dass das Gas in eine Wasserstoffsuperoxydlösung von bestimmter Alkalität geleitet und dass nach Beendigung des Versuches die Alkalität von Neuem gemessen wird. Der Alkalitätsunterschied ist das Mass der gebildeten Schwefelsäure. — Bei Eisen- und Stahlanalysen, bei welchen die Menge des Schwefels der Regel nach nur einige Milligramm, oft sogar nur Bruchtheile eines solchen beträgt, habe ich jedoch der gewichtsanalytischen Bestimmung den Vorzug gegeben. — Das von mir in diesem Falle angeordnete Verfahren war folgendes:

Zum Lösen des Eisens dient ein Kolben von etwa 500 cc Inhalt mit doppelt gebohrtem Stopfen. — Durch die eine Bohrung geht ein Scheidetrichter, dessen Rohr bis auf den Boden des Kolbens reicht und dessen oberer, zusammengezogener Theil durch Kork und Glasrohr mit einem Was-

serstoffapparate in Verbindung gesetzt werden kann. Die Lösungsgase werden durch ein in die andere Bohrung eingesetztes Rohr zunächst in einen leeren Kolben von etwa 250 cc Inhalt behufs Abscheidung etwa übergehender Säuredämpfe und alsdann in zwei hintereinander geschaltete Absorptionsapparate geleitet. Als solche benutze ich Erlenmeyerkölbchen mit je zwei seitlich angesetzten Kugeln von etwa 50 cc Inhalt. Die Füllung derselben besteht aus 50 cc Wasserstoffsuperoxyd (2,5 proc.), welchen 10 cc Natronlauge (1 Hydrat in 3 Wasser gelöst) zugesetzt sind. Ich vermeide es, wenn nur irgend zugänglich, Gase durch eintauchende Röhren den Absorptionsflüssigkeiten zuzuführen, wenn die Gasentwicklung durch Erhitzen unterstützt werden muss, weil beim Erkalten des Lösungskolbens unfehlbar ein Ansaugen und Zurücksteigen stattfindet. Die Druckunterschiede zwischen der äusseren Luft und den verdünnten Gasen im Lösungskolben sind nach langem Kochen so bedeutend, dass sie durch einen Gasstrom, welcher im danebenstehenden Entwicklungsapparate erzeugt worden, nicht aufgehoben werden. Ich leite deshalb während der ganzen Dauer des Versuches einen Wasserstoffstrom zum Verdrängen der Lösungsgase durch den Apparat. Zum Lösen des Eisens benutze ich Salzsäure von etwa 1,1 spec. Gew. (1 Vol. Säure von 1,19 und 1 Vol. Wasser), mit welcher ich den Kolben durch den Scheidetrichter unter dem Drucke eines mässigen Wasserstoffstromes beschicke. Lässt die Einwirkung der Säure auf das Eisen nach, so erwärme ich durch eine sehr kleine Gasflamme. Nach etwa 2 Stunden ist die Zersetzung des Eisens vollständig geschehen, so dass auf Zusatz weiterer Mengen starker Säure und bei erneutem Erwärmen keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist. Bei den meisten wenig oder keinen Graphit enthaltenden Eisen ist das Ende der Zersetzung leicht durch das Auge erkennbar. Es gibt aber einige Eisensorten, und namentlich scheinen dies Thomaseisen, aus Minette erblasen, zu sein, von welchen der letzte Rest sehr schwer zersetzbar ist und einer schwächeren Säure dauernd widersteht; die Reste, allem Anscheine nach ein Eisenphosphoret, bilden ein schweres glänzendes Pulver, in welchem ich bei wiederholten Prüfungen Schwefel nicht oder kaum mehr nachweisen konnte. Nebenbei will ich noch erwähnen, dass die Gase, nachdem sie 2 Apparate mit Wasserstoffsuperoxyd passirt haben, noch immer den unangenehmen Geruch haben, welchen man stets beim Lösen von gekohltem Eisen bemerkt, dass sich

also diese Kohlenwasserstoffe der oxydiren den Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes, zum Theil wenigstens, entziehen.

In der Regel wird sich der gesammte Schwefelwasserstoff im ersten Absorptionsapparate finden lassen. Bei zu heftigem Gasstrom kommt es aber auch vor, dass ein Theil in den zweiten Apparat übergegangen ist. Beträgt die Menge desselben mehr als etwa 3 mg Baryumsulfat entsprechen, so ist stets Unsicherheit vorhanden, ob die Gesammtheit des Schwefelwasserstoffes gewonnen wurde und in diesem Falle eine Wiederholung des Versuches anzurathen.

Behufs Fällung des Schwefels aus der Wasserstoffsuperoxydlösung sind die Absorptionsgefässe in kleine Bechergläser zu entleeren, die Lösung ist etwa 10 Minuten lang zu kochen, schwach mit Salzsäure anzusäuern und mit Chlorbaryum in Siedhitze zu fällen. Bei sehr kleinen Schwefelsäuremengen wird man erst nach längerer Zeit einen Niederschlag sich abscheiden sehen.

Sollte sich in den leeren Kölbchen zwischen dem Lösungskolben und dem Absorptionsapparate Flüssigkeit verdichtet haben, so gebietet zwar die Vorsicht, diese nach Oxydation mit Brom ebenfalls auf Schwefelsäure zu prüfen; ich habe indessen an dieser Stelle nie Schwefelsäure nachweisen können.

Ich glaube nicht, dass man in dem beschriebenen Verfahren irgend einen Umstand wird finden können, welcher einem vollständigen Freiwerden des überhaupt in die Form von Schwefelwasserstoff überführbaren Schwefels im Eisen entgegenwirken kann. Und doch wird man häufig, nach meinen Erfahrungen der Regel nach, im Rückstande noch Schwefel nachweisen können. Es ist das eine alte, schon vor langen Jahren von Fresenius gemachte Beobachtung, welche im Jahre 1871 von Richters (Dingl. 197 S. 168) und kurz darauf von mir (Z. anal. 10 S. 280) bestätigt wurde. Ein damals von mir ausgeführter Versuch ergab bei einem Gesamtschwefelgehalte von 0,188 Proc. im Rückstande 0,043 Proc., also in letzterem etwa 23 Proc. des Gesamtschwefels.

Auffallend blieb es mir hiernach stets, dass dies Verfahren trotzdem vor allen anderen so allgemein den Vorrang behauptet hat, während man sich auf fast allen anderen Gebieten der Eisenanalyse mit Erfolg bemüht hat, den weitgehendsten Forderungen der Praxis gerecht zu werden. Ich nahm deshalb Veranlassung, den Gegenstand nochmals experimentell zu prüfen und erhielt folgende Ergebnisse (in Proc.):

	Schwefel, als H <sub>2</sub> S frei gemacht	im Rück- stande	im Rück- stande vom ganzen Ge- halte
Spiegeleisen aus Westphalen (20 Proc. Mn) . . . . .	0 0,004	0,030 —	100 —
Spiegelig. Siegerländer Eisen	0,022 0,023 0,022	0,025 0,028 —	52 55 —
Schwedisches weisses Eisen	0,037	0,016	30
Thüringisches Stahleisen . .	0,062 0,065	0,010 0,014	14 17
Graues Thomaseisen . . . . .	0,114 0,122	0,069 0,056	37 31
Weisses Thomaseisen . . . .	0,504 0,519	0,008 0,008	1 1/2 1 1/2
Weisses Thomaseisen . . . .	0,599	0	0

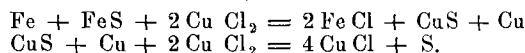
Es ist somit eine Ausnahme, wenn man allen Schwefel als Schwefelwasserstoff erhält; oft ist das nur zur Hälfte oder zu einem Dritttheile der Fall; ein Mal kam gar Nichts heraus, wie auch bei einer der Analysen von Richters. Die im Rückstande verbliebene Menge ist nur bei den beiden letzten, von derselben Hütte stammenden Thomaseisen so gering, dass sie füglich unbeachtet bleiben mag. Bei den anderen Eisen ist sie aber so gross, dass, wollte man sie vernachlässigen, die Bestimmung des Schwefels als eine überhaupt unnütze analytische Arbeit betrachtet werden müsste. Ist das aber nicht der Fall, dann gebührt offenbar der Schwefelwasserstoffmethode, in welcher Form sie auch zur Anwendung kommen mag, kein Platz mehr in der Reihe der exacten Methoden: örtlichen Werth, für Vergleichung der nach gleichem Verfahren gewonnenen Roheisen derselben Hütte, mag sie immerhin haben, einen weiteren nicht!

Und weshalb, frage ich mich, steht sie denn noch immer in so hohem Ansehen? Ist sie so überaus einfach, dass man aus diesem Grunde auf ihre Anwendung nicht verzichten mag? Bis zu einem gewissen Grade ist das allerdings der Fall. Denn bei einmal richtig eingeleiteter Gasentwicklung und Gasdurchleitung kann man den Versuch sich selbst überlassen, ohne ihm übergrosse Aufmerksamkeit zu widmen, und die Durchführung ist in der That sehr einfach, wenn man für regelmässig wiederkehrende Schwefelbestimmungen einen Apparat stets fertig zum Gebrauche dastehen hat, und noch einfacher, wenn man sein Auge für eine colorimetrische Bestimmung durch Übung genügend geschärft hat. Für nicht häufig vorkommende Bestimmungen, wie es in den meisten öffentlichen Laboratorien als Regel wohl der Fall ist, ist die Zusammenstellung des Apparates zeitraubend und un-

bequem; einfacher ist es dann sicherlich, wenn man zu dem gleichen Zwecke nur einige Bechergläser und Trichter zu handhaben nöthig hat.

An solchen anspruchslosen Methoden gebricht es nun zur Zeit nicht. Neuerdings hat man vielfach wieder versucht, die durch oxydirende Lösung des Eisens gebildete Schwefelsäure direct durch Chlorbaryum zu fällen nach Vorschlag von Platz (Stahleisen 1887 S. 256), indem man die freie Säure durch Abdampfen möglichst entfernt, aber nur so weit, dass sich die Chloride in kaltem Wasser wieder lösen, und alsdann kalt mit Chlorbaryum fällt, oder nach A. Tamm (Stahleisen 1887 S. 407), indem man die salzsaure Lösung nach Zusatz von Chlorbaryum zur Trockene dampft, den Rückstand auf etwa 200° erhitzt, mit Salzsäure digerirt und das nun vollständig abgeschiedene Baryumsulfat filtrirt. Nach beiden Methoden hält es jedoch schwer, ganz weisse Baryumsulfate zu erhalten, und nur mit Berücksichtigung der verunreinigenden Eisenmengen gelangt man zu richtigen Resultaten.

Vor längeren Jahren habe ich eine Methode ausgearbeitet und beschrieben (Z. anal. 10 S. 280), welche, auch jetzt noch meines Erachtens, am bequemsten und am sichersten eine Bestimmung des Gesamtschwefels gestattet. Sie beruht darauf, dass sich Eisen und Schwefeleisen mit Kupferchlorid zu Eisenchlorür, Kupfer und Schwefelkupfer umsetzen und dass Kupferchlorid in weiterer Einwirkung auf die beiden letzteren Kupferchlorür und Schwefel bildet, also:



Die Endpunkte beider Reactionen sind also: im Wasser leicht lösliches Eisenchlorür; ferner Kupferchlorür, welches zwar in Wasser unlöslich, aber in Salzsäure, in Chlorammonium oder Chlornatrium leicht löslich ist, und endlich Schwefel, welcher von den beiden anderen Stoffen durch die angegebenen Lösungsmittel leicht getrennt und durch oxydirendes Lösen (weniger bequem durch oxydirendes Schmelzen) in Schwefelsäure übergeführt und als solche aus einer fast metallfreien und schwachsauren Lösung vollständig gefällt werden kann. Wenn die Umsetzung so durchaus glatt verlief, wie es die Theorie anzeigt, so würde man noch einfacher den abgeschiedenen Schwefel durch Schwefelkohlenstoff ausziehen und nach Verdampfung des letzteren in Substanz wägen können. Leider pflegt aber der abgeschiedene Schwefel kleine Mengen Schwefelkupfer zu umhüllen und erscheint deshalb bei Ausführung der Reaction mit



grösseren Schwefelkupfermengen nie rein gelb. Daher, zum Theil wenigstens, kam es auch, dass bei einem Versuche, die Reaction auf die Analyse eines Kupferkieses anzuwenden, statt der darin vorhandenen 34,18 Proc. Schwefel 30,9 Proc. durch Schwefelkohlenstoff gelöst wurden, während der Rückstand nahezu die gleiche Zusammensetzung wie der ursprüngliche Kupferkies, nur einen etwas höheren Eisengehalt hatte.

Ich führe diese Analyse aus noch einem Grunde an: ich fand nämlich die Lösung nach der Einwirkung des Kupferchlorides auf den Kies nicht ganz frei von Schwefelsäure. Das hat mich, offen gestanden, lange Zeit gegen mein eigenes Verfahren misstrauisch gemacht. Später lernte ich jedoch diesen Fehler vermeiden, und zwar durch eine von Raschig (Lieb. Annal. 228 S. 1) ausgeführte Arbeit über die Einwirkung der Kupferchloride auf Schwefelmetalle. Raschig fand nach mir ebenfalls, dass die Producte der Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelkupfer Kupferchlorür und Schwefel sind. Die Reaction hat er genauer verfolgt und quantitativ ausgebaut. Mich interessirte ganz besonders die von ihm gemachte Beobachtung, „dass manchmal nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelsäure auch bei der Einwirkung von neutralem Kupferchlorid auf Sulfid entstanden, wie es scheint besonders dann, wenn nicht, wie es gewöhnlich geschah, sofort nach dem Hinzufügen des Chlorides zum Sulfid zum Sieden erhitzt wurde, sondern wenn man vorher beide Stoffe in der Kälte auf einander einwirken liess. Ferner ergeben Raschig's Untersuchungen, dass eine alkalische, bez. eine ammoniakalische Kupferlösung eine sehr reichliche Bildung von Schwefelsäure veranlasst, eine saure dagegen durchaus nicht.“

Hiermit sind die Bedingungen vorgezeichnet, unter welchen man ein schwefelhaltiges Eisen durch Kupferchlorid so zersetzen kann, dass sämtlicher Schwefel fast metallfrei und in einer der Oxydation während des Auswaschens nicht unterworfenen Form sich ausscheidet.

Mein Verfahren ist sonach folgendes: 5 g des Eisens (wenn man will, auch mehr) und etwa 50 g Kupferchlorid-Chlorammonium werden in einem Becherglase mit etwa 250 cc heissen Wassers übergossen; unmittelbar darauf werden etwa 10 bis 15 cc Salzsäure hinzugefügt. Nun wird auf einem Drahtnetze annähernd in Siedhitze gehalten, bis alles oder fast alles ausgeschiedene Kupfer wieder gelöst ist. Je nach Umständen wird auch wohl noch Kupfersalz

nachgesetzt<sup>1)</sup>. Der Lösungsprocess geht sehr schnell vor sich und ist in der Regel in 15 Minuten beendet. Die Lösung des Kupferchlorürs in Kupferchlorid ist tiefbraun gefärbt; letzteres sowohl wie das im angewandten Kupfersalze vorhandene Chlorammonium hat jede Ausscheidung von Kupferchlorür verhindert. Es wird nun sofort auf ein nicht zu fest eingelegtes Asbestfilter filtrirt und mit heissem Wasser, welchem anfangs etwas Salzsäure hinzugefügt werden kann, falls sich Kupferchlorür ausscheiden sollte, ausgewaschen. Auch das geht bei richtigem Asbestfilter ausnehmend rasch, gewöhnlich auch in etwa 15 Minuten von Statten. Der Rückstand wird nun aus dem Trichter mit einem Glasstabe herausgenommen, der Trichter mit möglichst wenig Wasser abgespült. Nach Zusatz einer Messerspitze voll Kaliumchlorates, welches einerseits die Oxydation unterstützen, andererseits der Schwefelsäure eine Basis bieten soll, sowie etwa 5 cc Salpetersäure von 1,4 sp. G. und 10 cc Salzsäure von 1,19 sp. G. wird auf dem Sandbade erwärmt und zur Trockne verdampft. Nach Aufnahme mit Salzsäure, Digeriren, bis sicher alle Salpetersäure zersetzt ist und mässigem Verdünnen wird wieder filtrirt, ausgewaschen, im Filtrate die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt und nach längerem Abklären das Baryumsulfat zur Wägung filtrirt.

Der letzte Theil der Oxydation, vom Filtriren nach dem Aufnehmen mit Salzsäure an, nimmt nun nicht immer einen so glatten Verlauf, wie aus der Beschreibung hervorzugehen scheint. Wäscht man den oxydirten Rückstand mit reinem Wasser aus, so gehen, wenn die Menge freier Salzsäure sich verringert hat, Kohlenstoffverbindungen in Lösung und trüben das Filtrat. Dieser Missstand, welcher leicht ein Gefühl der Unsicherheit hervorruft, lässt sich vermeiden, wenn man dem Waschwasser einige Tropfen Salzsäure hinzufügt. Diese Vorsicht ist auch anzurathen beim Auswaschen des Baryumsulfates, zu welchem Zwecke man auch besser kaltes als heisses Wasser anwendet. Es ist ferner zu erwähnen, dass die Eisensorten, welche durch verdünnte Salzsäure nicht vollständig gelöst werden, auch der Einwirkung von Kupferchlorid zum Theil widerstehen. Man wird in diesem Falle erheblich eisenhaltige Rückstände be-

<sup>1)</sup> Um an Kupfersalzen zu sparen, kann man, wie es nach mündlicher Mittheilung Dr. C. Hipe in Coblenz that, das ausgeschiedene Kupfer durch im Preise billigeres Eisenchlorid lösen, oder von vorn herein die Zersetzung des Eisens durch ein Gemisch von Eisenchlorid und Kupferchlorid bewerkstelligen.

kommen und in Folge dessen gut thun, die freie Salzsäure nach dem letzten Aufnehmen auf dem Wasserbade thunlichst zu entfernen.

Diese Übelstände, deren etwaige schädliche Wirkungen in der beschriebenen Weise leicht aufgehoben werden können, sind aber auch die einzigen, mit welchen ich die Methode behaftet gefunden habe. Bei einiger Übung kann man es ferner dahin bringen, dass man eine Schwefelbestimmung in derselben Zeit ausführen kann, wie eine solche durch die Entwicklung als Schwefelwasserstoff, ohne Berücksichtigung eines Schwefelgehaltes der Rückstände und auf gewichtsanalytischem Wege. Dass sie an Genauigkeit Nichts zu wünschen übrig lässt, zeigen die folgenden vergleichenden Analysen, ausgeführt an den oben erwähnten Eisensorten:

	Schwefelgehalte nach H <sub>2</sub> S-Me- thode mit Be- rücksichtigung des Rückstandes	nach der CuCl <sub>2</sub> - Methode
Westphälisches Spie- geleisen . . . . .	0,030	0,029
Siegerländer spiegel- ges Eisen . . . . .	0,047—0,051	0,052
Schwedisches Roheisen	0,053	0,059
Thüringisch. Stahleisen	0,079	0,088—0,087
Graues Thomaseisen (Minette) . . . . .	0,183—0,181	0,169
Weisses Thomaseisen (Minette) . . . . .	0,512—0,523	0,509—0,507
do. . . . .	0,599	0,604

Ich will nicht verfehlen, zum Schlusse darauf aufmerksam zu machen, dass die Kupferchloridreaction unter Umständen nicht ohne technisches Interesse sein dürfte, wenn auch auf einem ganz anderen metallurgischen Gebiete, nämlich dem der Kupfergewinnung auf nassem Wege durch Auflösen von Kupferstein und Gewinnung der in demselben enthaltenen Edelmetalle. Während bis jetzt ein vollständiges Abrösten der ganzen Menge des zu verarbeitenden Kupfersteines erforderlich ist und, wenn man zur Auslaugung Salzsäure benützt, ein gewisser Antheil des Silber in Kupferchlorid gelöst bleibt, würde man mit Anwendung der Reaction nur die Hälfte des Steines abzurösten nöthig haben. Zieht man aus diesem gerösteten Steine das Kupfer mit Salzsäure aus und lässt das gewonnene Kupferchlorid auf die andere Hälfte ungerösteten, fein gemahlenen Steines einwirken, so geht das in diesem enthaltene Schwefelkupfer und das als Chlorid vorhandene Kupfer ohne Anwendung neuer Säure in Chlorür über, welches durch die stets noch vorhandene Säure oder etwas Chlornatrium in Lösung gehalten werden kann. Die Vorzüge einer solchen Extraction wären also; 1. Ersparniss der Hälfte an Röstkosten.

2. Ersparniss von beinahe der Hälfte an Salzsäure. 3. Ersparniss von beinahe der Hälfte an Fällungseisen; denn die Fällung des Kupferchlorides vollzieht sich nach der Formel:  $\text{Cu Cl}_2 + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe Cl}_2$ ; die Fällung des Kupferchlorürs dagegen nach der Formel:  $\text{Cu}_2 \text{Cl}_2 + \text{Fe} = 2\text{Cu} + \text{Fe Cl}_2$ . 4. Chlorsilber ist zwar in Kupferchlorid, nicht aber in Kupferchlorür löslich: die Ausbeute an Silber wird also eine grössere sein.

Dr. Weyl, Berlin erhält das Wort zu Bemerkungen über Dinitrokresol (S. 348 d. Z.). Zu seiner grössten Freude (!) habe sich kürzlich in Bremerhafen eine Frau damit vergiftet; dieselbe habe höchstens 3,25 g genommen. — Redner geht zu persönlichen Bemerkungen in einer Weise über, dass ihm der Vorsitzende, nach erfolglosem Ordnungsruf, sehr bald das Wort entziehen muss.

Es folgt der Vortrag von Dr. Elsner:

### Was ist Cognac?

Bekanntlich versteht man unter Cognac ein Destillationsprodukt, welches einen Gehalt von 45 bis 55 Proc. Alkohol besitzt. Dass derselbe französischen Ursprunges sei, ist noch von Niemandem gefordert. Es ist klar, dass ein solches Produkt weder ein und dieselbe Farbe, noch einen erheblichen Extractgehalt haben kann. Durch langes Fasslagern nimmt er natürlich Farbstoff auf, indessen wird der Extract eines solchen Cognacs 0,3 Proc. kaum übersteigen. Auch in Deutschland wird jetzt Cognac sehr schön und in grossen Mengen fabricirt. Das Verfahren, welches hier zur Anwendung gebracht wird, ist folgendes. Möglichst saurer Wein, vielleicht auch Obstwein, dem bisweilen noch Wein und Citronensäure zugesetzt wird, wird abdestillirt. Das schwache Destillat wird mit Alkohol und sehr geringen Mengen von Essenz versetzt, rectificirt und mit Zuckerfarbe versetzt. Sicher ist, dass auch aus Tresterwein Cognac fabricirt wird; es wird demselben Zucker zugesetzt und die vergohrene Maische wird abdestillirt. Alle diese Cognacs sind Destillationsprodukte, die sich hauptsächlich durch die Feinheit des Aromas, welches übrigens durch langes Lagern noch erheblich vermehrt wird, von einander unterscheiden, aber sämmtlich einen Extractgehalt besitzen, der selbst, wenn Couleur zugesetzt wird, 0,5 bis 0,6 Proc. nicht übersteigt.

Ausser diesen Cognacsorten kommen solche in den Handel, die auf kaltem Wege bereitet sind. Dieselben bestehen aus einer Mischung von gewässertem Spiritus mit Essenzen und Couleur. Die Essenzen sind

verschiedener Art, entweder rein ätherisch oder mehr körperhaft. Es werden Auszüge von Rosinen u. s. w. verwendet. Feineren Cognacs wird auch wohl Vanille und Veilchenblüthenessenz zugesetzt. Es ist offenbar, dass derlei Produkte, abgesehen von Aroma und Geschmack, einen nicht unerheblichen Extract besitzen müssen. Derselbe geht thatsächlich bis auf 5 Proc. hinauf.

Die Frage ist nun die, ist ein derartiges Mischprodukt auch noch als Cognac anzuerkennen? oder ist nicht zu verlangen, dass das, was als Cognac ohne jede Nebenzeichnung verkauft wird, ein Destillationsprodukt sei?

Ich bin überzeugt, dass ein grosser Theil von Ihnen diese Frage für eine müssige ansieht, da es kaum denkbar erscheinen kann, dass Jemand, d. h. ein chemischer Sachverständiger ein offenes Fabrikat als echte Waare bezeichnen werde. Indessen kommt Alles auf die Auffassung an.

Wie verschieden Cognacs beurtheilt werden, will ich an der Hand einer Reihe von Gutachten zeigen, diesämmtlich von bekannten Chemikern in einem bestimmten Falle abgegeben worden sind, an welchem ich persönlich übrigens nicht betheiligt bin. Es handelt sich darum, einen Cognac mit 1,71 Proc. Extract zu begutachten:

1. Einer erklärt, dass Cognac bis 3 Proc. Extract haben könne.

2. Ein Zweiter führt Angaben aus Muspratt, Hager, Seubert u. A. an und erklärt schliesslich, dass im Handel nicht nur sogenannte echte Waare, sondern auch Kunstprodukte als Cognac bezeichnet wurden; man (nicht der Sachverständige) habe Cognacs mit 1 bis 3 Proc. Extract gefunden. Der betreffende Cognac sei daher nicht zu beanstanden.

3. Ähnlich spricht sich ein Dritter aus und fügt hinzu, dass ein als Cognac bezeichnetes Getränk, es möge beschaffen sein, wie es wolle, nicht zu beanstanden sei, nur dürfe es keine gesundheitsschädlichen Stoffe enthalten.

4. Ein Vierter erklärt zwar, dass ihm 1,7 Proc. Extract zu hoch erschiene. Seiner Erfahrung nach wird das Originaldestillat durch Zuckering, Aromatisirung und Anfärbung erst zu einem Consumartikel gemacht und dazu geschaffen, was im Handel als echter Cognac nahezu allgemein bezeichnet werde.

5. Endlich habe ich hier das Gutachten eines kaufmännischen Sachverständigen, das ich seiner Originalität wegen zum Vortrag bringe. Derselbe sagt merkwürdiger Weise unmittelbar hintereinander: „für die versetzten Cognacs braucht man im Handel den Ausdruck ff. Cognacverschnitt im Gegensatz zu ff. echtem Cognac und im Gegensatz zu Cognac-Falsicat oder Façon“.

Diesen Gutachten stehen selbstredend solche gegenüber, welche verlangen, dass Cognac reines Destillat sei und als solches nur einen ausserordentlichen geringen Extractgehalt haben dürfe,

Die Gegner behaupten, dass reines Destillat gar nicht im Handel vorkomme, und dass kein Bedürfniss vorhanden sei, zwischen reiner Waare, d. h. Destillat und Imitation, d. h. Mischung zu unterscheiden. Nur der Geschmack des Consumenten sei massgebend bez. der Preis der Waare.

Was den ersten Punkt anbetrifft, dass kein reines bez. von 60 auf 45 bis 50° gebrachtes Destillat im Handel vorkomme, so ist die Behauptung entschieden unrichtig. Es gibt noch genügend Bezugsquellen für echten Cognac. Es wird auch nirgends verlangt, dass Cognac französischen Ursprunges sei, im Gegentheil, es wird in Deutschland Cognac erzeugt, der den französischen in vieler Hinsicht übertrifft und wenigstens den Vorzug hat, dass er reines Destillat ist. Ausserdem geht diese Frage den Chemiker ja gar nichts an.

Lassen Sie mich zum Beweise dafür, dass echter Cognac, d. h. solcher, welcher die Zusammensetzung eines solchen hat, nicht nur im Handel vorkommt und auch leicht zu beschaffen ist, anführen, dass Cognac als Arzneimittel in den 5000 Apotheken Deutschlands geführt, nach Massgabe der Pharmakopoe geprüft und vorrätig gehalten wird. Für die Apotheker wird folgende Beschaffenheit des Cognacs verlangt: „Destillationsprodukt des Weines; eine klare, gelbe Flüssigkeit, von angenehmem geistigen Geruche und Geschmack. Der daraus durch Destillation gewonnene Weingeist muss frei von Fuselöl und nicht sauer sein. Spec. Gew. 0,920 bis 0,924. Der Gehalt an Alkohol beträgt 46 bis 50 Gewichtsproc.“ Und in der That, hiermit könnte man sich begnügen. Der verlangte angenehme Geruch findet sich im Destillate in erhöhtem Maasse. Ob man einen geringen Zusatz von Couleur gestatten will, lasse ich dahingestellt. Der Ausdruck der Pharmakopoe „Destillationsprodukt des Weines“ muss ergänzt werden, um zu verlangen, dass ein äusserst geringer Extract gefunden werde, dessen Menge 0,5 Proc. nicht übersteigt. Auf weitere Prüfungs- und Untersuchungsmethoden will ich wegen Mangels an Zeit nicht eingehen. Ich will nur bemerken, dass die Eiweissprobe für Couleur häufig im Stiche lässt. Ebenso will ich noch andeuten, dass Kunstcognac gewöhnlich Asche hinterlässt, welche man auf Kalk, Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure prüfen kann. 10 Jahre hat der Verein analytischer Chemiker bestanden, der statutengemäss einheitliche Untersuchungsverfahren anbahnen und selbstredend auch nach einheitlichen Grundsätzen Gutachten abgeben sollte. Sie wissen, wie wenig der Verein gerade nach dieser Richtung hin seinen Zweck erfüllt hat.

Ich stelle folgenden Antrag: „Der Verein wolle beschliessen, dass hinfort nur das als Cognac anerkannt wird, was den Bestimmungen der Pharmakopoe entspricht. Alles Übrige ist als Kunst- oder Façoncognac zu bezeichnen“.

Dr. Schmitt: Dr. Elsner hat sich in seinen Ausführungen als Anhänger des Declarationszwanges bekannt. Auch ich bin Anhänger desselben, aber nur da, wo es auch möglich ist, ihn durchzuführen, denn wie es beim Wein nicht möglich war, den Zwang durchzuführen, so wird es auch beim Cognac nicht sein. Ich habe Belege, dass es thatsächlich unmöglich ist, reinen Cognac in dem Sinne als Weindestillat zu erhalten. Es ist behauptet, wirklich echter Cognac enthalte Fuselöl. Ich habe eine der ersten Firmen gebeten, mir Proben zuzuschicken und theilt dieselbe mir Folgendes mit. „Wir bemerken, dass diese sämtlichen Proben, wie sie durch die Destillation gewonnen sind, genommen sind und dass mit denselben keine Manipulationen, welcher Art sie auch seien, weder eine Reduction noch eine Versüssung vorgenommen sind, dieses somit Typen von wirklichem Rohcognac sind, wenn wir diesen Ausdruck gebrauchen dürfen. Unserer Ansicht nach dürften aber solche Sorten für Sie am besten sich eignen. Die verschiedenartigen Farben, welche die Muster aufweisen, sind durch die Verschiedenheit des Holzes, in dem dieser Cognac lagerte, hervorgerufen. Die Proben stammen aus den Jahren 1852 bis 87. Der Cognac aus dem Jahre 1870 zeigt wenig Farbe, weil er in sehr alten Fässern gelagert hat. Wir bemerken dies für den Fall, dass diese Typen einem Vergleiche unterzogen werden sollten.“ Das schreibt mir die Firma Lalande in Bordeaux. Ich habe mir von jeder Sorte 500 cc kommen lassen. Der Preis des Liters stellt sich auf 25 bis 30 Mark.

Ich glaube, dass wir als echten Cognac nicht das allein bezeichnen dürfen, was ein Destillationsprodukt ist. Ich bin der Meinung, dass man die Bezeichnung „Cognac“ nicht bloß diesem Produkte zukommen lässt, sondern dass man sagt, Cognac ist ein Produkt des Weindestillates. Ich bin damit einverstanden, dass Cognac nicht bloß aus Spiritus und ätherischen Ölen bestehen solle.

Dr. Röse: Wie Ihnen bereits von Herrn Director Dr. Schmitt mitgeteilt worden ist, war mir eine Reihe garantirt reiner Cognacproben zum Zwecke der Fuselölbestimmung zur Verfügung gestellt worden.

Die Frage, ob fuselhaltig, ob nicht, interessirt mich um so mehr, als bisher, abgesehen von einer vereinzelt Mittheilung, keinerlei Angabe über den Fuselgehalt von echtem Cognac gemacht worden ist.

Auf der in München abgehaltenen 6. Versammlung der freien Vereinigung bayr. Vertreter d. angew. Chem. berichtete Dr. W. Fresenius über zwei von ihm untersuchte, sicher reine Cognacproben und gab an, in beiden Fällen ganz ausserordentlich hohe Werthe für Fuselöl beobachtet zu haben. Da der als vorläufig bezeichnete Mittheilung die seinerzeit in baldige Aussicht gestellte endgiltige Veröffentlichung seither nicht gefolgt ist, so war ich auf den Ausfall mei-

ner Untersuchungen um so mehr gespannt, als ich unbedingte Gewissheit hatte, in den mir vorliegenden Proben reines Weindestillat erblicken zu können.

Bei der Bestimmung des Fuselöls war der neue Schüttelapparat zu Grunde gelegt worden, der es ermöglicht, noch sehr geringe Mengen quantitativ festzustellen.

Die von mir untersuchten Rohcognacproben zeigten zu meiner Verwunderung durchweg einen sehr niederen Fuselölgehalt. Bei dem aus dem Jahre 1887 stammenden Weindestillat konnte sogar völlige Abwesenheit von Fuselöl festgestellt werden. Die übrigen zeigten theilweise so geringe Werthe, dass sie mit meinem seither bei der Fuselölbestimmung benutzten Apparat gar nicht hätten ermittelt werden können, mit dem Traube'schen Capillarimeter natürlich noch viel weniger.

Die Fuselölmengen der acht untersuchten Proben betragen:

1852 = 0,01 Proc.	1875 = 0,04 Proc.
1858 = 0,02 -	1880 = 0,05 -
1865 = 0,01 -	1885 = 0,07 -
1870 = 0,05 -	1887 = 0 -

Die Proben sind ausserdem in mehr als einer Beziehung interessant. Es ist eine mit zunehmendem Alter stärker werdende Färbung zu beobachten, so dass aus der Intensität der Färbung ein ungefährer Schluss auf das Alter des Weindestillats gezogen werden könnte. Die Probe aus dem Jahre 1870 erscheint verhältnissmässig heller, weil sie in einem bereits extrahirten Fasse gelagert hatte.

In Bezug auf den Alkoholgehalt ist zu erwähnen, dass derselbe mit wachsendem Alter in Folge der allmählichen Verdunstung abnimmt. Bei den vorliegenden Proben ist bis auf den Cognac aus dem Jahre 1865 eine gewisse Regelmässigkeit in der Abnahme des Alkoholgehalts zu beobachten. Die Ursache dieser Ausnahmestellung konnte nicht ermittelt werden. Die Proben hatten folgende Alkoholstärken:

1852 = 54,8 Proc.	1875 = 63,6 Proc.
1858 = 56,4 -	1880 = 65,6 -
1865 = 66,4 -	1885 = 64,7 -
1870 = 61,8 -	1887 = 69,7 -

Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass der Rohcognac bei der Destillation stets in einer Alkoholstärke von 65 bis 70 Vol.-Proc. hergestellt wird. Selbst die Probe aus dem Jahre 1852 hat noch einen Gehalt von etwa 55 Vol.-Proc., eine Stärke, die kaum mehr als mundgerecht bezeichnet werden kann. Auch dieser Cognac müsste, um sich zum Genusse zu eignen, Reduction im Alkoholgehalt erfahren.

Ausser dieser durchaus nothwendigen Verdünnung mit Wasser findet aber auch bei der Herstellung der Handelswaare in den meisten Fällen ein erheblicher Zusatz von verdünntem Weingeist zum Weindestillat statt.

Dass ein solcher Spritzusatz thatsächlich erfolgt, geht schon aus den Preisverhältnissen hervor. Für einen mittleren Preis von 5 bis 6 M. die Flasche ist der Producent gar nicht im Stande, reines Weindestillat liefern zu können.

Auch das Missverhältniss zwischen Cognac-

production und Ausfuhr deutet auf einen derartigen Zusatz hin.

Die Menge Fuselöl, die sich in der endgiltigen Handelswaare vorfinden darf, kann, vorausgesetzt, dass reinest rectificirter Weingeist zum Verdünnen des Weindestillats benutzt wurde, nur eine sehr geringfügige sein. Von ausserordentlich hohen Fuselwerthen, wie sie Fresenius beobachtet haben will, kann deshalb keine Rede sein. Die zur Herstellung des Roheognacs dienenden Apparate sind so gut construirt, dass thatsächlich ein Eingehen von Fuselöl in das Weindestillat vermieden werden kann.

Dr. Elsner. Für diejenigen Leute, welche unbedingt reinen Cognac haben wollen, besteht ja die Apotheke und, wer sonst Fuselöl haben will, der mag es sich ausserhalb der Apotheke kaufen. — Auf den Antrag wird verzichtet.

Schliesslich folgt noch ein Vortrag von Dr. Raupenstrauch:

Mittheilungen aus dem Gebiete des Arzneimitteluntersuchungswesens.

Derselbe hält die bisherigen Untersuchungen der Arzneimittel in den Apotheken für ungenügend, wird aber von Dr. Bernh. Fischer und Dr. Klinger widerlegt.

Die Feststellung des Ortes der nächstjährigen Versammlung wird dem Vorstande überlassen, doch wird als wünschenswerth Stuttgart bezeichnet.

Damit wird die Sitzung um 3 $\frac{1}{2}$  Uhr geschlossen. —

Um 4 $\frac{1}{2}$  Uhr fanden sich die Mitglieder noch einmal zu einem gemeinschaftlichen Essen im Continentalhotel zusammen. Dann besuchte noch ein Theil derselben die städtische Brauerei, ein anderer die städtischen Wasserwerke.

Am Donnerstag d. 24. Mai wurde der beabsichtigte Ausflug nach dem Hochofenwerke der Ilsederhütte ausgeführt. Herr Director Spamer übernahm in lebenswürdigster Weise die Führung durch die grossartigen Anlagen.

Aus den Betriebsergebnissen der Ilseder Hütte für 1886 mögen folgende Angaben eingeschaltet werden: Es wurden erblasen: mit dem Hochofen I in 264 Tagen 34 121 310 k Roheisen oder täglich 129 247 k, mit dem Hochofen II in 112 Tagen 15 620 850 k Roheisen oder täglich 139 471 k, mit dem Hochofen III in 365 Tagen 53 990 690 k Roheisen oder täglich 147 920 k, zusammen in 741 Hochofentagen 103 732 850 k Roheisen oder 139 990 k im Hochofentag; im Jahre 1885 betrug die Production 104 950 270 k Roheisen oder 143 767 k im Hochofentag. — Am 1. Januar 1886 enthielt das Roheisenlager 152 340 k und am 31. December 184 690 k. Es sind somit einschliesslich der Ablieferungen an das Peiner Walzwerk abgesetzt 103 700 500 k. Hiervon erhielt das Peiner Walzwerk 90 730 000 k, ausgeführt wurden 9 290 000 k und an inländische Abnehmer

wurden abgesetzt 3 680 500 k. Der Hochofen verbrauchte an Rohstoffen:

18 920 k Alteisen	} 2736 k f. l t Roheisen.	
283 789 668 - Erze u. Schlacken		
90 819 600 - Koks . . . . .		875 - - -
1362 600 - Heizkohlen . . . . .		13 - - -

Im Vergleich zum Vorjahre ist der Erzverbrauch um 59 k und der Koksverbrauch um 29 k f. d. Tonne gesunken, während der Verbrauch an Heizkohlen um 10 k gestiegen ist.

Nach eingenommenem Mittagessen führte ein von der Hütte freundlichst gestellter Sonderzug die Theilnehmer nach dem Peiner Walzwerk, um hier die Entphosphorung dieser gewaltigen Eisenmassen zu beobachten. Gewiss eines der grossartigsten Verfahren aus dem grossen Gebiete der „angewandten Chemie“! Natürlich wurde auch das grosse Laboratorium unter liebenswürdiger Führung der Herren Beamten eingehend besichtigt.

Damit fand die erste Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie ihren Abschluss.

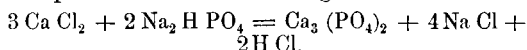
Ferd. Fischer.

## Versuch einer directen Bestimmung der Phosphorsäure als dreibasisch phosphorsauren Kalk.

Von

H. Tzschucke.

Wird eine Auflösung von neutralem Chlorcalcium mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron zusammengebracht, so verschwindet die alkalische Reaction des letzteren Salzes und die Mischung nimmt eine saure Reaction an, entsprechend der Gleichung:



Der entstehende Niederschlag von dreibasisch phosphorsauem Kalk wird also sogleich durch die sich bildende Salzsäure in den neutralen phosphorsauren Kalk übergeführt, so dass je nach der Dauer der Einwirkung und Concentration der Flüssigkeiten Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung erhalten werden, und es auch nicht gelingen kann sämmtliche Phosphorsäure durch Chlorcalcium zu fällen, da neben der sich bildenden Salzsäure auch das gebildete Chlornatrium lösend auf den Niederschlag einwirkt. Wird aber eine stark ammoniakalische Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit Chlorcalcium gefällt, so fällt sämmtliche Phosphorsäure als dreibasisch phosphorsaurer Kalk nieder n. d. Gleichung: