

schweizerische Commission aufgestellten Bedingungen (d. Z. S. 465) genügt wird.

Zürich, im November 1888.

### Wasser und Eis.

Bakteriengehalt der öffentlichen Brunnen in Kaiserslautern. Th. Bokorny (Arch. Hyg. 1888 S. 105) fand nach dem bekannten Gelatineplattenverfahren in je 1 cc Wasser unmittelbar nach der Entnahme der Proben 0 bis viele Millionen Keime; nach zehnstündigem Stehen zeigte sich bei einigen Wasserproben eine erhebliche Zunahme der Keime. Alle Proben enthielten im Wesentlichen nur zwei Arten von Bakterien: 1. ziemlich dicke, unbewegliche Stäbchen (die aber 2-theilig sind), deren Colonien kreisrund, flach sind, glatten Rand und gelblich-weiße Farbe besitzen, und die Gelatine nicht oder höchst langsam verflüssigen. 2. Lebhaft bewegliche, feine Stäbchen (ebenfalls zusammengesetzt), deren Colonien die Gelatine rasch verflüssigen. Durch letztere wird die Untersuchung oft in höchst unangenehmer Weise gestört. Ausser diesen beiden wurden zuweilen in geringer Zahl auch andere Spaltpilze gefunden, z. B. Sarcina und andere, dann und wann auch Sprosshefe. Cholera-, Typhus- und Milzbrandbacillen waren nicht vorhanden.

Roncegno-Wasser, welches als Heilquelle aus dem Berge Tesobo entspringt, enthält nach M. Gläser und W. Kalmann (Ber. deutsch. G. 1888 S. 2879) im Liter:

|  |          |
|--|----------|
| Arsensäure ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) . . .   | 124,0 mg |
| Kieselsäure . . . . .                          | 127,4 -  |
| Schwefelsäure . . . . .                        | 4679,1 - |
| Phosphorsäure ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) . . . | 13,4 -   |
| Chlor . . . . .                                | 2,6 -    |
| Kupferoxyd . . . . .                           | 15,2 -   |
| Eisenoxydul . . . . .                          | 3,4 -    |
| Eisenoxyd . . . . .                            | 1254,3 - |
| Manganoxydul . . . . .                         | 79,2 -   |
| Kobaltoxydul . . . . .                         | 17,1 -   |
| Nickeloxydul . . . . .                         | 41,7 -   |
| Zinkoxyd . . . . .                             | 6,1 -    |
| Thonerde . . . . .                             | 467,6 -  |
| Kalk . . . . .                                 | 785,3 -  |
| Magnesia . . . . .                             | 121,9 -  |
| Kali . . . . .                                 | 21,6 -   |
| Natron . . . . .                               | 133,7 -  |
| Organisch . . . . .                            | 228,0 -  |

Die wirksame Schwefelverbindung des Nenndorfer Quellwassers ist nach Y. Schwartz (Arch. Pharm. 226 S. 761) Schwefelwasserstoff. Wird das Wasser in fein vertheiltem Zustande mit der atmosphä-

rischen Luft in Berührung gebracht, so wird der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und zu Unterschwefligsäure oxydirt. Diese Umwandlung des Schwefelwasserstoffs macht es möglich, dass dem Körper durch die Lunge grosse Mengen einer Schwefelverbindung ohne schädliche Nebenwirkung zugeführt werden können.

Für die Beurtheilung des Trinkwassers hat der Verein schweizer analytischer Chemiker am 29. Sept. 1888 folgende Normen aufgestellt:

Die Sinnenprüfung soll weder ausgesprochene Färbung noch Trübung, weder Geruch noch fremden Geschmack des Wassers zeigen.

Die mikroskopische Prüfung soll keine lebenden Infusorien in dem Wasser nachweisen lassen.

Die bakterielle Untersuchung soll nicht mehr als 150 Pilzcolonien in 1 cc Wasser ergeben.

Die chemischen Untersuchungsergebnisse sind in erster Linie zu vergleichen mit denjenigen, welche reines Wasser der gleichen Örtlichkeit und Art ergibt. Es werden sich dabei Verunreinigungen durch abweichende Zusammensetzung manifestiren.

Sofern solches Material nicht vorliegt, müssen wir uns an sogen. Grenzzahlen als zulässige Maximalmengen halten. Es sind dies die folgenden:

1. Feste Bestandtheile: 500 mg i. l.
2. Oxydirbarkeit (als  $\text{KMnO}_4$ ): 10 mg  
oder als „organische Substanz“: 50 mg
3. Ammoniak, direct: leise Spur  
desgl. durch Destillation: 0,02 mg
4. Albuminoides Ammoniak: 0,05 mg
5. Salpetrige Säure: keine
6. Salpetersäure (als  $\text{N}_2\text{O}_5$ ): 20 mg
7. Chloride (als Cl): 20 mg
8. Sulfate: je nach Örtlichkeit u. Gebirgsformation.

Wenn also diese Zahlen überschritten werden, so wäre das betreffende Wasser als „verdächtig“ zu beanstanden, wobei allerdings das Hauptgewicht auf Oxydirbarkeit, Ammoniak, albuminoides Ammoniak, salpetrige Säure und Chloride (auf letztere, wenn in Verbindung mit vorhergenannten) zu legen ist.

Zur selbstthätigen Regelung des Wasser- und Chemikalienzuflusses an ununterbrochen wirkenden Apparaten zum Weichmachen von Wasser wird nach E. Froitzheim (D.R.P. No. 44 799) in dem Kocher A (Fig. 262 bis 264) das harte Wasser unter Zusatz geeigneter Chemikalien durch ein von dem Dampfstrahlgebläse B geliefertes Gemisch von Dampf und Luft auf 65 bis 70° erhitzt. Das dadurch weich gemachte Wasser tritt mit den Niederschlägen durch das Ventil C der Reihe nach in die Klärkasten D D' D'' D''', in welchen sich die Niederschläge absetzen, und fließt durch das Rohr E geklärt seinem Verwendungsort

zu. Die in den Klärkassen abgesetzten Niederschläge sammeln sich in den Spitztrichtern unter dem Klärkasten und werden durch die Hähne *F* zeitweise abgelassen.

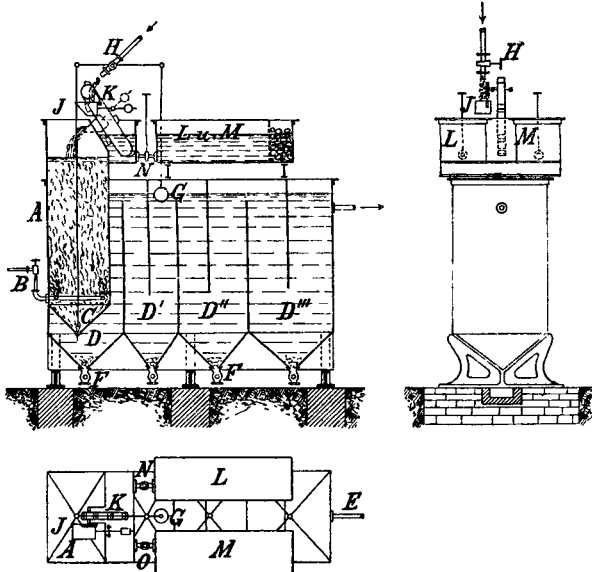


Fig. 262 bis 264.

Die Querschnitte der Klärkassen werden stetig grösser, so dass die Geschwindigkeit des zu klärenden Wassers fortwährend ab-

Ventil *C* und gleichzeitig den Hahn *H* für den Zufluss des harten Wassers. Durch den höheren Wasserstand in dem Kocher *A* tritt gereinigtes Wasser nach *D* hinüber, und dieses wird durch neues hartes Wasser wieder ersetzt. Das harte Wasser tritt zunächst in die Schaufel *J*, füllt diese bis zu einem bestimmten Punkte, welcher durch ein Gegengewicht beliebig eingestellt werden kann, und bringt die Schaufel zum Kippen. Unten angelangt, entleert sich die Schaufel und wird durch das Gegengewicht in die Höhe geschleunigt. Hierbei fasst eine Sperrklinke in das Antriebsrad eines kleinen Schöpfwerkes *K*, welches aus den Trögen *L* und *M* die Chemikalien nach dem Kocher *A* befördert. Die Tröge *L* und *M* können für sich angesetzt und nach Belieben mit dem Schöpfwerk durch Hähne *N* und *O* verbunden werden.

Herstellung flüssiger Kohlensäure aus Verbrennungsgasen. Nach F. Windhausen (D. R. P. No. 45 102) werden in den Cylinder *A* (Fig. 265 u. 266) einer Druckpumpe reine und gekühlte Verbrennungsgase zugleich mit einem Theil reinen Wassers, welches durch den Hahn *a* zufließt, angesaugt und entsprechend stark gepresst, mit dem angesaugten Wasser in einen Röhren-

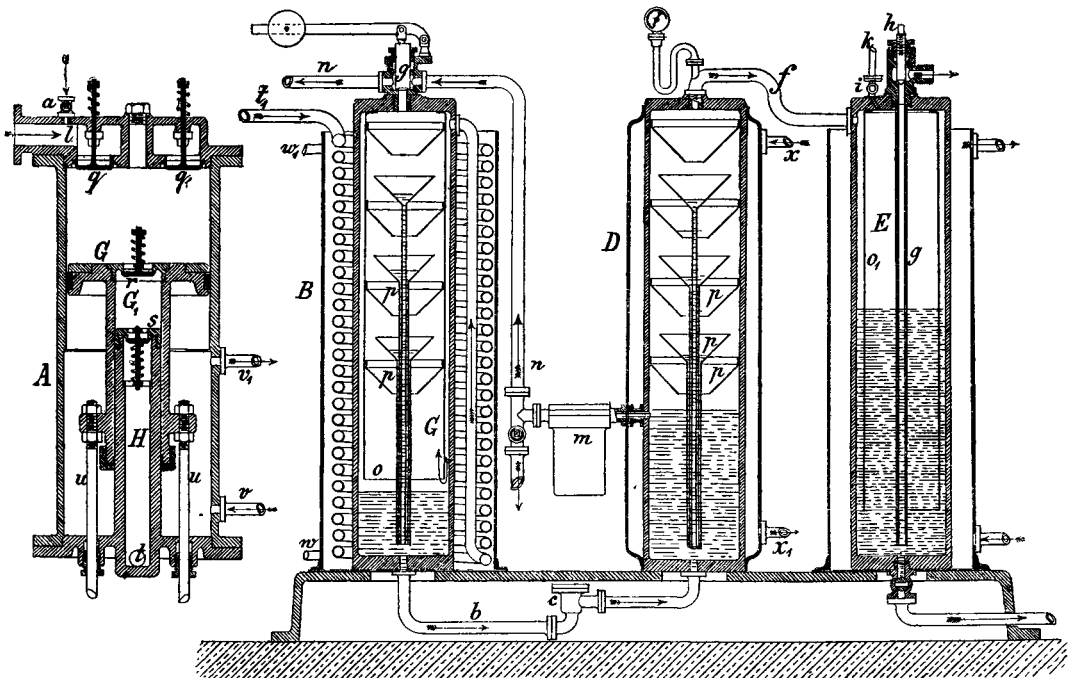


Fig. 265.

Fig. 266.

nimmt. Sobald nun durch das Rohr *E* Wasser entnommen wird, sinkt der Wasserstand in dem Klärkasten, und somit sinkt auch der Schwimmer *G*. Dieser öffnet das

condensator *B* verdrängt. In diesem werden die Gase und das Wasser durch Oberflächenkühlung mittels Kühlwassers, welches durch das Rohr *w* und *w*<sub>1</sub> zu- und abfließt, ge-

kühlt. Dabei löst das mit den Gasen angesaugte und mit denselben innig gemischte Wasser je nach Temperatur und Druck einen entsprechenden Theil der in den Verbrennungsgasen enthaltenen Kohlensäure. Dieses kohlensäurehaltige Wasser und die bei entsprechend hohem Druck und wenig Wasser verflüssigte reine Kohlensäure strömt sodann in Verbindung mit den nicht gelösten Gasen in den Behälter *C* (Absorber) und fließt aus diesem durch das Rohr *b* und Rückschlagventil *c* in einen mit Dampfmantel umgebenen Behälter *D*. Die nicht verflüssigten Gase strömen sodann durch das in geschlossenem Gehäuse angeordnete Sicherheitsventil *g* in die Rohrleitung *n*.

In dem Behälter *D* (Abdampfer) wird durch äussere Erhitzung die verflüssigte Kohlensäure und das kohlensäurehaltige Wasser ohne Änderung der Spannung durch heisse Luft oder Dampf, welcher durch die Rohre *x* und *x*<sub>1</sub> zu- und abströmt, in dem den Behälter *D* umgebenden Ringraum erwärmt und dadurch die Kohlensäure ausgetrieben. Dieselbe strömt darauf durch das Rohr *f* in den Behälter *E*, welcher von aussen mittels Kühlwassers so gekühlt wird, dass bei entsprechend hoher Spannung die gasförmige Kohlensäure, wieder flüssig geworden, auf dem Boden des Behälters *E* sich ansammelt, um von hier durch das Rohr *g* und das Absperrventil *h* in die bekannten Kohlensäure-Flaschen abgelassen zu werden.

Die etwa der Kohlensäure noch beigemischte geringe Menge permanenter Gase strömt mit einem kleinen Theil gasförmiger Kohlensäure durch das Rohr *k* und entsprechend geöffneten Hahn *i* in die Saugleitung *l* des Druckcylinders *A*, um aufs Neue wieder comprimirt zu werden.

Aus dem Verdampfer *D* wird in bestimmter Höhe das heisse Wasser durch einen bekannten Condensationswassertopf *m* und das Rohr *n* selbstthätig abgeführt und im Verein mit den aus dem Behälter *C* entweichenden Gasen in einen Dampfkessel geführt, aus welchem die Betriebsmaschine mit heisser Luft und Dampf gespeist wird, welche zum Betriebe der Pumpe *A* dienen soll. Dieser Dampfkessel kann mit den Holzkohlen oder Koks geheizt werden, deren Verbrennungsgase nach zuvoriger Kühlung und Reinigung von der Pumpe *A* angesaugt werden sollen.

Die Behälter *C*, *D* und *E* enthalten innen je einen unten offenen concentrischen Blechmantel *o* und *o*<sub>1</sub> und innerhalb dieser Blechmäntel trichterförmige Bleche *p*, um bei den aufwärts strömenden Gasen das

Mitreissen von Wasser bez. Flüssigkeit möglichst zu verhindern.

Durch die Saugventile *q* und *q*<sub>1</sub> der Pumpe *A* werden die abgekühlten Verbrennungsgase zugleich mit entsprechend viel Wasser, welches durch den Hahn *a* zufließt, angesaugt und durch den Kolben *G* gepresst und gleichzeitig durch das Ventil *r* in die hohlcylindrische Kolbenstange *G*<sub>1</sub> verdrängt.

Beim Niedergang des Kolbens *G* schliesst sich das Ventil *r* und die Gase werden in den mit dem Kolben *G* concentrisch verbundenen Cylinder *G*<sub>1</sub> gepresst, durch das Ventil *s* in das mitten stehende, äusserlich genau cylindrisch gedrehte Rohr *H* abgestossen und durch die bei *t* einmündende Rohrleitung *t*<sub>1</sub> in den Behälter *C* verdrängt. Durch zwei Zugstangen *u* wird die Verbindung des Kolbens *G**G*<sub>1</sub> mit einem bekannten Kurbelmechanismus zur Bewegung des Kolbens hergestellt. Die Abkühlung der Gase während der Pressung geschieht einerseits durch das mitangesaugte Wasser, andererseits durch das im Cylinder *A* unterhalb des Kolbens befindliche Kühlwasser, welches durch die Kanäle *v* und *v*<sub>1</sub> zu- und abschliesst. (Für die Herstellung von Eis wird diese Kohlensäure rein genug sein.)

Verflüssigung von Kohlensäure. Duhem (Journ. de phys. Avril 1888) bestätigt, dass Kohlensäure in Gegenwart von Luft durch Zusammendrücken erst verflüssigt wird, bei weiterer Druckzunahme aber wieder gasförmig wird. (Vgl. Compt. r. 90 S. 210.)

### Brennstoffe.

Entfärbungsmittel für Paraffin ist nach Vehrighs (Dingl. 270 S. 182) getrockneter Thon. Feinstgebeuteltes Thonmehl hat, auf 300 bis 400° erhitzt, eine drei- bis sechsfache Wirkung als das sonst verwendete Entfärbungspulver. Das mit Thonmehl behandelte Paraffin filtrirt rascher, und aus dem Absatz lässt sich das mitgerissene Paraffin leichter gewinnen, als bei Verwendung von Entfärbungspulver.

Die Verwendung von Thonmehl ist seit einem halben Jahre bereits in zwei Fabriken eingeführt. Von Fabrik Aue wird der weisse Thon zur Zeit aus den Granaer Thongruben bezogen, auf Dampfleitungen u. s. w. gut getrocknet, in einem Stampfwerke möglichst fein zerstampft. Alsdann wird der Thon mittels eines Hebewerkes in einen mit Messingdrahtgaze Nr. 70 überzogenen Siebcylinder geschafft und gesiebt. Viel feineres Messinggewebe konnte bei der vorhandenen Einrichtung nicht mit Vortheil angewandt werden,

weil durch dieses Gewebe in der Zeiteinheit zu wenig Thonmehl durchfiel und dadurch das Material unverhältnissmässig theuer geworden wäre. Bei dem jetzigen Betriebe kosten in Aue 100 k feines Thonmehl etwa 2 M. 70 Pf. gegen 12 bis 14 M. für 100 k des geringer wirkenden Entfärbungspulvers.

Die Verwendung des Thonmehles geschieht im Betriebe in der Weise, das dasselbe ungefähr eine halbe Stunde vor dem Gebrauche in einem emailirten gusseisernen Kessel stark erhitzt wird, so dass es am Ende dieser halben Stunde eine Temperatur von etwa 400° hat. Das ursprünglich schwere, wasserhaltige Thonmehl lässt sich während dieser Behandlung eine Zeitlang ganz leicht und dünnflüssig im Kessel umrühren; dann wird es, wenn beim Umrühren keine Wasserdämpfe mehr ausgestossen werden, wenigstens noch 300° heiss mit dem zu entfärbenden Paraffin vermischt.

Für Ceresin wird sich der in oben beschriebener Weise vorbereitete Thon ebenfalls als das beste Entfärbungsmittel erweisen, während die Wirkung auf Stearin keine so kräftige zu sein scheint.

Bestimmung von Paraffin. Nach B. Pawlewski und J. Filemonowicz (Ber. deutsch. G. 1888 S. 2973) wird 1 g Ozokeritparaffin von 64° Schmelzp. gelöst in

|   |        |
|---|--------|
| Kohlenstoffbisulfid . . . . .                             | 7,6    |
| Benzin bis 75° = 0,7233 spec. G. . . . .                  | 8,5    |
| Terpentinöl = 0,857 spec. G. . . . .                      | 16,1   |
| Cumol, käuf. bis 160°, = 0,867 spec. G. . . . .           | 23,4   |
| Cumol, fract. 150 bis 160°, = 0,847 spec. G. . . . .      | 25,0   |
| Xylol, käuf. 135 bis 143°, = 0,866 spec. G. . . . .       | 25,1   |
| Xylol, fract. 136 bis 138°, = 0,864 spec. G. . . . .      | 22,7   |
| Toluol, käuf. 108 bis 110°, = 0,866 spec. G. . . . .      | 26,1   |
| Toluol, fract. 108,5 bis 109,5°, = 0,866 spec. G. . . . . | 25,5   |
| Chloroform . . . . .                                      | 41,3   |
| Benzol . . . . .  | 50,3   |
| Äthyläther . . . . .                                      | 50,8   |
| Äthylacetat . . . . .                                     | 419,0  |
| Äthylalkohol von 99,5° Tr. . . . .                        | 453,6  |
| Amylalkohol, käuf., Siedepunkt 127 bis 129° . . . . .     | 495,3  |
| Propylalkohol . . . . .                                   | 709,4  |
| Methylalkohol, Sdp. 65,5 bis 66,5° . . . . .              | 1447,5 |
| Eisessig . . . . .  | 1668,6 |
| Äthylalkohol von 94,5° Tr. . . . .                        | 2149,5 |

Hiervon eignet sich der Eisessig zur Trennung des festen (sog. Gesamtparaffins) von flüssigen Kohlenwasserstoffen in verschiedenen Producten der Erdöl- und Ozokeritindustrie, wie z. B. Erdöl, Leucht-, Blau-, Grün- und Schmieröle, Vaseline u. s. w. Es hat sich nämlich ergeben, dass zum vollständigen Lösen von 1 Volum der unten angegebenen flüssigen Producte folgende Volume von Eisessig erforderlich sind:

|   |             |
|---|-------------|
| 1 Vol. Handelserdölsort. erford. 8 bis 16 Vol. Eisessig |             |
| 1 - Erdöle . . . . .                                    | 15 - 30 - - |
| 1 - Blauöle . . . . .                                   | 25 - 50 - - |
| 1 - Grünöle . . . . .                                   | 30 - 60 - - |
| 1 - Erdölrückstände . . . . .                           | 20 - 50 - - |

Dagegen ist Vaseline, Ceresin, Ozokerit und Paraffin im Eisessig fast unlöslich. Schüttelt man ein flüssiges Erdölproduct, in welchem feste Kohlenwasserstoffe (Weichparaffin oder Gesamtparaffin) vorhanden sind, gut mit genügender Menge von Eisessig, so gehen die flüssigen Kohlenwasserstoffe in Lösung, das vorhandene Paraffin wird ausgeschieden und kann auf übliche Weise bestimmt werden.

Will man in einer Flüssigkeit, wie Erdöl, Schmieröle, Rückstände u. s. w. das Gesamtparaffin bestimmen, so nimmt man 5 bis 20 cc derselben und schüttelt gut mit 100 bis 200 cc Eisessig und sammelt das ausgeschiedene Paraffin auf dem gewogenen Filter, wäscht 2 bis 3 mal mit Eisessig, dann 2 bis 3 mal mit Alkohol von 75° Tr., trocknet und wägt; oder man löst das auf dem ungewogenen Filter gewaschene Paraffin in Benzin oder Äther, dampft den Äther ab und wägt das Paraffin. Klebt sich das ausgeschiedene, harzhaltige Paraffin, wie dies bei manchen Erdölen der Fall ist, an den Wänden des Mischcylinders an, so nimmt man nach dem Auswaschen mit Eisessig zum Loslösen des Paraffins Äther oder Benzin. (Vgl. S. 323.)

Die Untersuchungen über die Wirkungen des Wassergases auf den thierischen Organismus, über welche bereits Wyss S. 465 d. Z. berichtete, bespricht H. Schiller ausführlich (Zft. Hyg. 1888 S. 440).

Cyanbildung bei der Verbrennung. Wenn man nach Ch. Lüdeking (Lieb. Ann. 247 S. 122) etwas Titansäure in der Öse eines Platindrahtes in einer kleinen Menge Soda auflöst und in der wenig leuchtend gemachten inneren Flamme eines Bunsen'schen Brenners verweilen lässt bis zur völligen Verflüchtigung des Natriums, so entsteht die charakteristische kupferrothe Verbindung  $3 \text{Ti}_3 \text{N}_2 + \text{Ti Cy}_2$ . Diese Probe kann zum Nachweis des Titans, wie auch zur Prüfung verschiedener Flammen, auf Cyan dienen. In Flammen von Talg- und Paraffinkerzen, Erdöl und Alkohol, wurde so Cyan gefunden. Da auch die Flamme von Methan Cyan und Cyanwasserstoff enthält, so ergibt sich, dass der Stickstoff der Atmosphäre allgemein sich chemisch betheiligt in der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen unter vorübergehender Bildung von Cyan oder Cyanwasserstoff; Stickstoff und Kohlen-

stoff können sich also bei hoher Temperatur mit einander verbinden, wie Morren (Lieb. Ann. 103 S. 231) behauptete.

Das Flammenschutzmittel „Cyanit“ ist nach C. E. Helbig (Arch. Hyg. 1888 S. 111) Wasserglas. (Vgl. Jahresb. 1885. 1337.) Es fragte sich, ob nicht wenigstens dem Wasserglase noch ein (vielleicht dessen Wirksamkeit erhöhender) Bestandtheil zugefügt sei. Mehrere Gründe schienen diese Annahme zu stützen. Zunächst der zehnfache Preis des Cyanits gegenüber dem rohen Wasserglase, sodann der Umstand, dass die Erzeugerin des Cyanits: The Patent Liquid Fire-Proof Cyanite Co. London vorzügliche Zeugnisse englischer Bauverständiger und Feuerwehrvorstände beibrachte und angab, ihr Erzeugniss werde im Arsenal zu Woolwich, ferner im englischen Kriegsministerium und von der kgl. Eisenbahnbauinspection in Hameln angewandt. Es liess sich doch kaum annehmen, dass solche Stellen das Opfer eines plumpen Schwindels geworden oder die Zeugnisse derselben gefälscht seien. Dennoch ergab die Analyse, dass das „Cyanit“ lediglich Wasserglas und zwar der rohesten, billigsten Art war.

Bei der Bestimmung von Wasserstoff in Gegenwart von Stickstoff durch Explodirenlassen mit überschüssigem Sauerstoff im Eudiometer verbindet sich nach A. Veith (Mitth. chem. Inst. Budapest) ein kleiner Theil des Stickstoffes mit 2 Vol. Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd. (Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 253.)

Die Benzolbestimmung in Gasgemengen mit rauchender Salpetersäure, wie Berthelot vorgeschlagen hat, ist nach F. P. Treadwell und H. N. Stokes (Ber. deutsch. G. 1888 S. 3131) fehlerhaft. Ein Leuchtgas, welches nach Entfernung der Kohlensäure (durch Kali) und der schweren Kohlenwasserstoffe (durch rauchende Schwefelsäure) 12 Proc. Kohlenoxyd enthielt, verlor beim Schütteln mit rauchender Salpetersäure in 25 Minuten 10,1 Proc. Besondere Versuche zeigten, dass thatsächlich Kohlenoxyd durch rauchende Salpetersäure leicht aufgenommen wird. Auch Bromwasser ist nicht zur Trennung des Benzoldampfes von Gasen der Äthylenreihe geeignet.

Dissociation der Kohlensäure. H. Le Chatelier (Zft. physik. Ch. 1888 S. 783) berechnet auf Grund früherer Versuche die Grösse des Zerfalles der Kohlensäure unter verschiedenen Bedingungen. Er findet, dass

unter dem Druck von 0,001 Atm. der Dissociationsvorgang sich wesentlich zwischen 1600 und 2800° vollzieht, wie folgende Zusammenstellung der Werthe des Dissociationscoefficienten  $x$  bei verschiedenen Temperaturen und Drucken zeigt:

| Temp. | P = 0,001 At | P = 0,01 At | P = 0,1 At | P = 1 At | P = 10 At |
|-------|--------------|-------------|------------|----------|-----------|
| 1000  | 0,007        | 0,003       | 0,0013     | 0,0006   | 0,0003    |
| 1500  | 0,07         | 0,035       | 0,017      | 0,008    | 0,004     |
| 2000  | 0,40         | 0,125       | 0,08       | 0,04     | 0,03      |
| 2500  | 0,81         | 0,60        | 0,40       | 0,19     | 0,09      |
| 3000  | 0,94         | 0,80        | 0,60       | 0,40     | 0,21      |
| 3500  | 0,96         | 0,85        | 0,70       | 0,53     | 0,32      |
| 4000  | 0,97         | 0,90        | 0,80       | 0,63     | 0,45      |

Mit dem Druck steigt auch die Dissociationstemperatur, und je höher die Temperatur ist, um so langsamer werden die Änderungen des Coefficienten  $x$ . Die Dissociationswärme  $L$  nimmt immer mehr ab und nähert sich dem Werthe Null, während der Nenner schnell anwächst. Wenn man somit die Rechnung bis zu der Temperatur verfolgt, wo  $L = 0$  wird, so wird die Tangente der Kurve horizontal, d. h. der Dissociationscoefficient erreicht ein Maximum, welches er nicht überschreiten kann. Dies Maximum ist um so kleiner, je höher der Druck wird, unter welchem man arbeitet.

Dies Resultat steht im Widerspruch mit einer allgemein verbreiteten Ansicht, dass bei genügend hoher Temperatur alle Stoffe eine vollständige Dissociation erleiden würden. Bei der Kohlensäure kann man offenbar nicht daran denken, diese Voraussage der Theorie zu bewahrheiten, es gibt aber andere Fälle, in welchen man bereits das Vorhandensein eines Dissociationsmaximums beobachtet hat, so von Troost und Hautefeuille über die Dissociation des Chlorsiliciums, und von Ditte über Selenwasserstoff. Das Maximum muss der Temperatur entsprechen, bei welcher die Reactionswärme Null wird.

In Schmelzöfen erreicht die Temperatur nie 2000° und der Partialdruck der Kohlensäure ist etwa 0,2 Atm. Daraus folgt, dass der Dissociationscoefficient der Kohlensäure keinenfalls 5 Proc. übersteigen kann. Der Einfluss der Dissociation auf die Begrenzung der Temperatur ist zwar nicht gleich Null, aber immerhin sehr klein (vgl. Z. 1887 2 S. 155).

Die glänzende Zone, in welcher die Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs in Leuchtflammen erfolgt, scheint bei den gewöhnlichen Flammen eine Temperatur von nahe 2000°, und eine noch höhere in den Regenerativbrennern zu haben. Dagegen fällt der Partialdruck der Kohlensäure unter 0,1 Atm. wegen der grossen Menge des Wasserstoffs in den gewöhnlichen Beleuchtungstoffen. Der Dissociationscoefficient

kann demgemäss 10 Proc. übersteigen. Die Flammentemperatur sinkt um ebensoviel und die Leuchtkraft noch viel mehr, weil diese nach einer Exponentialfunction der Temperatur sich ändert.

Die Verbrennungstemperatur der Sprengstoffe übersteigt nur selten  $2500^{\circ}$  und erreicht niemals  $3000^{\circ}$ . Der Druck der Kohlen-säure beträgt mehrere Tausend Atmosphären. Man kann daraus schliessen, dass unter diesen Bedingungen die Dissociation vollständig vernachlässigt werden kann. Dies gestattet, den von einem Sprengstoff hervorgebrachten Druck zu berechnen, wenn man seine Bildungswärme kennt.

### Hüttenwesen.

Zum Niederschlagen des Flugstaubes von Hüttenwerken werden nach L. Eisenhuth (D.R.P. No. 44 925) in dem Rauchkanale hohle Körper *a* (Fig. 267 u. 268) aus dünnem Eisenblech lothrecht so

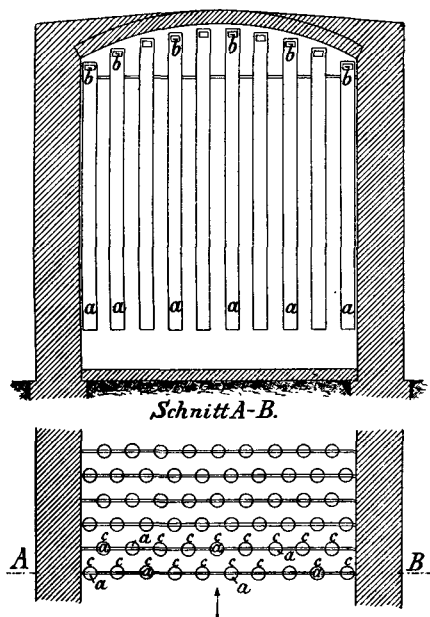


Fig. 267 u. 268.

angebracht, dass sie nach oben der Decke möglichst nahe kommen, nach unten aber in einer genügenden Entfernung von der Sohle bleiben, um eine reichliche Ablagerung von Flugstaub zu gestatten, ohne dass sie selbst in die abgelagerte Masse hineinragen; die Grenzen dieser Entfernung mögen zwischen 30 und 40 cm liegen. Der Längeneinrichtung nach sind die Körper unten offen, oben geschlossen, jedoch am obersten Theile des Mantels mit einer dem Strome des Hüttenrauches zugewendeten Seitenöffnung

*b* von solcher Grösse versehen, dass der Hüttenrauch durch dieselbe bequem in das Innere des Hohlkörpers gelangen kann. Die einzelnen Reihen werden hintereinander so angeordnet, wie Schnitt Fig. 266 zeigt, so dass die in der Pfeilrichtung zuströmenden Gase durch jede Rohrreihe besonders abgelenkt werden. Dabei soll der todte Winkel *c* hinter jedem Hohlkörper das Niederfallen des Flugstaubes besonders begünstigen.

Bei der Bestimmung des Silbergehaltes in Silber-Kupferlegirungen ist nach H. Rössler (Dingl. 267 S. 570) die Entmischung (Liquation) derselben zu berücksichtigen, welche nur bei der Legirung von 718 Th. Silber und 282 Th. Kupfer nicht eintritt.

Bei einem Gehalt von 800, der ja jetzt für die deutsche Silberwaarenindustrie vorzugsweise wichtig ist, wird also der Durchschnittsgehalt eines Barrens, Zaines oder einer Stange immer etwas höher sein, als die Aushiebproben zeigen, was sich beim Umschmelzen und Tiegelprobennehmen jedesmal herausstellen muss. Bei den bei den Silberarbeiten am meisten vorkommenden Grössenverhältnissen ist die grösste Differenz 3 bis 4 Tausendtheile.

Ganz besonders lehrreich sind die Resultate einer grossen Reihe von Untersuchungen, welche in jüngster Zeit von der Berliner Münze an Münzzainen und Münzen aus dem Verkehr aller Länder ausgeführt worden sind. Münzzaine, d. h. lange dünne Platten vom Gehalt 833 wurden auf ihrer ganze Länge an den beiden Seiten, Kanten und in der Mitte der Fläche ausgehauen. Dabei zeigten sich die Gehalte in der Mitte 835 bis 836, an den Kanten aber 830 bis 831. Der berechnete Durchschnitt kam genau auf 833 wie die Tiegelprobe. Ebenso waren die Gehalte, welche von den verschiedenen Stellen je eines Münzstückes französischen, englischen und deutschen Ursprunges gefunden wurden, verschieden, und zwar waren immer die Aushiebe aus der Mitte höher, die vom Rande zum Theil höher, zum Theil geringer als der Durchschnitt. Die grössten Differenzen betrugen 6 Tausendtheile in ein und demselben Münzstücke.

Die Bestimmung des Kupfers geschieht nach F. Rüdorff (Ber. deutsch. G. 1888 S. 3050) am besten elektrolytisch aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung. Ein Zusatz von Salpetersäure hat aber seine Bedenken, wenn die Lösung Chloride enthält. Um aber das zeitraubende Zersetzen der Chloride durch Eindampfen mit Schwefel-

säure zu umgehen, wurde eine ammoniakalische Lösung der Elektrolyse unterworfen. Indessen scheidet sich das Kupfer aus einer solchen Lösung fast stets schwammig aus. Das Kupfer kann aber glänzend und dicht niedergeschlagen werden, wenn man der Kupferlösung 2 bis 3 g Kalium- oder Ammoniumnitrat zusetzt und dann etwa 10 cc Ammoniak auf ungefähr 100 cc Kupferlösung mit 0,1 bis 0,3 g Kupfer. Die Ausscheidung des Kupfers erfolgt dann an der zum negativen Pol gemachten Platinschale oder an dem Platinblech von tadelloser Beschaffenheit und zwar innerhalb ziemlich weiter Grenzen der Stromstärke. Die völlige Entfärbung der Lösung zeigt das Ende der Kupferausscheidung.

Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse empfehlen A. Classen und R. Schelle (Ber. deutsch. G. 1888 S. 2892) die Verwendung zweier Accumulatoren von Farbaky und Schenek in Schemnitz. Diese Accumulatoren enthalten 6 negative und 5 positive, 6 mm dicke Elektroden-Bleipplatten. Das Gesamtgewicht der Elektroden beträgt 15,5 k, das Volumen der 33 proc. Schwefelsäure 3,5 l und das Gesamtgewicht eines Accumulators 35 k. Die wirksame Fläche der Elektroden ist 3132 qc, in Folge dessen ist der innere Widerstand sehr klein und schwankt zwischen 0,0166 bis 0,017 Ohm. Die Accumulatoren können mit 20 bis 25 Amp. geladen werden und geben beim Entladen mit 25, 30, 40 und 60 Amp. = 150, 148, 140 und 125 Stunden-Amp., ohne dass die Polspannung um mehr als 10 Proc. abnimmt. Mit einer Ladung können 60 bis 70 Analysen ausgeführt werden.

Zur Prüfung, ob die im Gebrauche befindlichen Accumulatoren noch elektrische Energie aufgespeichert enthalten, dient das specifische Gewicht der Schwefelsäure, welches im geladenen Zustande 1,240 und im ungeladenen 1,118 beträgt.

Hervorzuheben ist noch, dass die Schönheit der Metallniederschläge in Folge des sehr constanten Stromes bei weitem diejenige übertrifft, welche mit galvanischen Elementen oder directem Maschinenstrom erzielt werden. Im Aachener Laboratorium wird daher der Maschinenstrom nur noch zum Laden der Accumulatoren benutzt, besonders da letztere den grossen Vorzug bieten, eine beliebige Anzahl von Analysen zur Nachtzeit ausführen zu können.

So lange man zu elektrolytischen Analysen die Stromstärke in chemischem Maasse, d. h. in cc Knallgas ausdrücken will, ein Verfahren, welches der Einfachheit der Strom-

stärkemessung wegen allgemein angenommen wurde, ist man auch an Einhaltung bestimmter Verhältnisse gebunden. So sind vergleichende Angaben mit dem Knallgasvoltameter nur dann möglich, wenn die Platinplatten sowohl gleiche Grösse als gleichen Abstand von einander haben und die Concentration der Schwefelsäure stets die nämliche ist. Diesen Anforderungen entsprechen die Voltameter von Müncke (Chemzg. 1888 S. 458) und Wolff (S. 296 d. Z.) jedoch nicht.

Zur Trennung von Zinn und Antimon zersetzt man die Sulfosalze mit verdünnter Schwefelsäure, um einen grossen Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff zu entfernen, und oxydirt das ausgeschiedene Zinnsulfid mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, bis die gebildete Zinnsäure rein weiss erscheint. Man erhitzt zur Zersetzung des Überschusses des Wasserstoffsuperoxyds, lässt die Zinnsäure absitzen und filtrirt. Der Niederschlag wird vom Filter, mit Hülfe von Oxalsäurelösung, in ein Becherglas gespritzt, das Filter mit heisser Lösung derselben Säure ausgewaschen und die Zinnsäure unter Erwärmen gelöst. Bisweilen bleibt ein Rückstand von Schwefel, welcher durch Filtration zu trennen ist. Man sammelt die Flüssigkeit gleich in die gewogene, zur Ausführung der Elektrolyse bestimmte Platinschale, wäscht den Schwefel mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von saurem Ammoniumoxalat aus und trägt Sorge, dass die zu elektrolysirende Flüssigkeit mindestens 50 cc dieser Salzlösung enthält.

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers gelingt in kurzer Zeit, wenn man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit während der Zersetzung nicht alkalisch wird, sondern stets, und besonders gegen Ende, einen Überschuss von Oxalsäure enthält. Das Kupfersalz wird in einer, in der Kälte gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammonium in einer Platinschale gelöst und die Elektrolyse mit einem 3 bis 4 cc Knallgas in der Minute entsprechenden Strom eingeleitet. Ist die Ausscheidung des Kupfers im Gange und nimmt die ursprünglich tief blaue Färbung der Flüssigkeit ab, so fügt man eine in der Kälte gesättigte Lösung von Oxalsäure hinzu. Je kupferärmer die Lösung erscheint, um so reichlicher kann Oxalsäure, im Ganzen etwa 25 bis 30 cc, hinzugefügt werden. Bei der Analyse kupferarmer Stoffe kann man gleich bei Beginn der Elektrolyse die Flüssigkeit mit Oxalsäure versetzen; in concentrirteren Kupferlösungen dagegen muss die Elektrolyse in möglichst neutraler Flüssigkeit eingeleitet werden weil sonst durch die freie Oxalsäure, schwerlösliches Kupferoxalat ausgeschieden

wird. Nach beendeter Zersetzung giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht zuerst wiederholt mit Wasser, dann mit reinem Alkohol aus, trocknet im Luftbade und bestimmt die Gewichtszunahme der Schale. Der Kupferniederschlag besitzt eine lebhaft rothe Farbe, haftet äusserst fest und ist in keiner Weise dem aus salpetersaurer Lösung gebildeten nachstehend. Erwärmt man die Flüssigkeit auf 40 bis 50° und unterhält diese Temperatur während der Zersetzung, so gelingt es leicht, in 3 bis 4 Stunden etwa 2 g Kupfer als schöner festhaftender Niederschlag abzuscheiden. Die Fällung ist quantitativ, in der überstehenden Flüssigkeit lässt sich keine Spur von Kupfer mehr nachweisen.

Das Atomgewicht des Zinns bestimmten J. Bongartz und A. Classen (Ber. deutsch. G. 1888 S. 2900) zu 118,8, wenn Sauerstoff = 15,96 oder 119,1, wenn Sauerstoff = 16.

### Glas, Thon, Mörtel.

Altrömischer Mörtel, welcher einer kürzlich blosgelegten altrömischen Mauer in London entstammte, enthielt nach J. Spiller (Chem. N. 58 S. 189):

|                                 |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|
| Sand und Steine                 | 46,48 | Proc. |
| Kieselsäure in Säuren löslich   | 0,52  | -     |
| Kieselsäure in Alkalien löslich | 10,44 | -     |
| Thonerde                        | 3,00  | -     |
| Eisenoxyd                       | 0,48  | -     |
| Kalk                            | 20,02 | -     |
| Magnesia                        | 0,76  | -     |
| Kohlensäure                     | 13,03 | -     |
| Schwefelsäure                   | 0,37  | -     |
| Natriumchlorid                  | Spur  | -     |
| Wasser und Verlust              | 4,90  | -     |

Die wahrscheinliche Zusammensetzung war also:

|                    |       |       |
|--------------------|-------|-------|
| Sand               | 45,95 | Proc. |
| Steintheilchen     | 0,53  | -     |
| Thonerde           | 3,00  | -     |
| Eisenoxyd          | 0,48  | -     |
| Calciumcarbonat    | 27,73 | -     |
| Calciumsilicat     | 15,19 | -     |
| Calciumsulfat      | 0,63  | -     |
| Magnesiumcarbonat  | 1,59  | -     |
| Wasser und Verlust | 4,90  | -     |

Der Mörtel war der Analyse nach ursprünglich aus 3 Th. Sand und 1 Th. Kalk gemischt. (Vgl. Wagner - Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 13. Aufl. S. 801.)

Mörtel aus einem Bauwerke, welches aus dem 3. Jahrh. n. Chr. stammt, enthielt nach W. Fahrion (Gew. f. Hessen 1888 S. 362):

|                          | I     | II    | III.  | IV.   |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Feuchtigkeit . . .       | 0,97  | 1,32  | 2,41  | 1,55  |
| Chem. geb. Wasser        | 3,05  | 2,76  | 2,90  | 3,33  |
| Sand (in Salzs. unlosl.) | 73,62 | 77,02 | 64,17 | 76,71 |
| Kohlensauen Kalk .       | 12,18 | 8,41  | 15,68 | 5,78  |
| Kohlensäure Magnesia     | 0,38  | 0,42  | 1,24  | 1,14  |
| Schwefelsauren Kalk      | 0,07  | 0,32  | 0,37  | 0,37  |
| Kalk anderw. geb. .      | 1,21  | 0,97  | 2,27  | 1,39  |
| Loshche Kieselsäure      | 1,11  | 1,37  | 2,46  | 1,08  |
| Thonerde u. Eisenoxyd    | 7,44  | 7,35  | 8,33  | 8,17  |
| Chlor, Alkalien . .      | Spur  | Spur  | Spur  | Spur  |

Gyps aus dem Huy ergab, mit 42 Proc.

Wasser angemacht, nach Böhme (Mitth. techn. Versuchs. 1888 S. 61) nach 7 Tagen 6,5 bis 7,7 k/qc, nach 28 Tagen 10,3 bis 12 k/qc Zugfestigkeit und eine Druckfestigkeit von 35,6 bis 46,5 k/qc nach 7 Tagen, 58,9 bis 68,2 k/qc nach 28 Tagen.

Alte Mörtelproben vom Dome zu Halberstadt enthielten:

|  | I     | II    | III   | IV    |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Wasser                                     | 2,71  | 4,78  | 2,14  | 15,34 |
| In H Clf Si O <sub>2</sub>                 | 55,87 | 31,14 | 38,92 | 21,25 |
| unlosl. li. HF unl.                        | 8,70  | 4,48  | 4,93  | 2,72  |
| Kalk                                       | 14,99 | 29,73 | 27,61 | 24,59 |
| Magnesia                                   | 0,89  | 0,69  | 0,66  | 2,01  |
| Thonerde u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,96  | 2,70  | 3,01  | 2,27  |
| Schwefelsäure                              | 0,61  | 6,21  | 0,15  | 28,79 |
| Kohlensäure                                | 10,93 | 19,01 | 21,64 | 3,07  |
| Alkalien                                   | 0,94  | 1,25  | 1,01  | 0,61  |

Demnach

|                    |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| Ca SO <sub>4</sub> | 1,04  | 10,56 | 0,26  | 48,94 |
| Ca CO <sub>3</sub> | 22,61 | 41,48 | 47,52 | 1,95  |
| Mg CO <sub>3</sub> | 1,87  | 1,45  | 1,39  | 4,22  |
| Sonst CaO          | 1,90  | 2,15  | 0,89  | 3,35  |

### Apparate.

Versuche über die Standänderungen der Quecksilberthermometer nach Erhitzung auf höhere Temperaturen von H. F. Wiebe (Z. Instrum. 1888 S. 362 und 373) führten zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Crafts' Annahme, dass bei lang andauernder Erhitzung auf ein und dieselbe Temperatur die Eispunkterhebung schliesslich ein Maximum erreicht, scheint sich zu bestätigen.

2. Lang andauernde Erhitzungen auf höhere Temperaturen machen den Eispunkt der Thermometer für niedere Temperaturen nahezu beständig. Für chemische Thermometer aus Jenaer Normalglas durfte in den weitaus meisten Fällen eine etwa 24 stündige Erhitzung auf 300° vor Herstellung der Skale ausreichen, um die beim Gebrauch eintretenden Eispunkterhebungen auf unerhebliche Grossen einzuschränken.

3. Thermometer aus englischem Bleiglas und solche aus Thüringer Glas verhalten sich bei Erhitzungen auf höhere Temperaturen ungünstiger als Thermometer aus den Jenaer Gläsern und aus dem bei älteren deutschen Thermometern angewandten Kaliglas.

4. Das Jenaer Normalglas verhält sich in dieser Beziehung mehr als dreimal so günstig wie das gewöhnliche Thüringer Glas.

5. Zwischen den durch andauernde Erhitzun-



gen hervorgerufenen Eispunktsanstiegen und den durch kurze Erwärmung auf  $100^{\circ}$  erzeugten vorübergehenden Erniedrigungen des Eispunktes besteht für die hier untersuchten Gläser die Beziehung, dass einem grösseren Abstieg auch ein höherer Anstieg entspricht

Schliesslich ist zu erwähnen, dass die durch andauernde Erhitzungen bewirkten Eispunktserhebungen meistens von einer Gasabscheidung begleitet sind, welche sich durch kleine Blasen im Thermometergefäss zu erkennen gibt. Der Annahme, dass das abgeschiedene Gas aus dem Quecksilber herühre, steht der Umstand entgegen, dass die kleinen Bläschen selbst nach tagelangem Liegen von dem umgebenden Quecksilber nicht wieder aufgenommen werden. Es dürfte demnach die Annahme gerechtfertigt sein, dass das durch Erhitzen abgeschiedene Gas aus der Glasmasse des Thermometers herührt. Übrigens nöthigen die Gasabscheidungen nach starken Erhitzungen dazu, die Capillaren von Thermometern für hohe Temperaturen oben mit einer Erweiterung zu versehen, da es sonst häufig nicht möglich ist, das abgeschiedene Gas in den leeren Theil der Capillare über das Quecksilber zu schaffen, so dass das Thermometer in der Regel unbrauchbar wird.

Mit der Eispunktserhebung geht auch eine Änderung des Ausdehnungscoefficienten des Glases Hand in Hand. Es ist daher zu empfehlen, Thermometer für höhere Temperaturen vor der Herstellung der Skale längeren Erhitzungen auszusetzen.

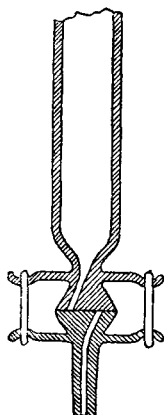


Fig. 269.

Die Bürette von C. Gerhardt endet nach unten in einen Kegel, auf welchen ein anderer genau aufgeschliffen ist. Beide tragen an den Seiten angeschmolzen zwei Glasarme, von denen je ein oberer und ein unterer durch Gummibänder mit einander verbunden sind. Die Kegel sind so durchbohrt, dass die Flüssigkeit nur dann ausfliessen kann, wenn der untere entsprechend verschoben wird.

Grauer vulkanisirter Kautschuk, aus welchen Stopfen u. dgl. gefertigt werden, nimmt nach Versuchen von G. Hüfner (Ann. Phys. 34 S. 1), über Phosphorsäure getrocknet, keine merklichen Mengen von Stickstoff oder von Wasserstoff auf. Für Kohlensäure ergab sich eine mit der Temperatur wechselnde Aufnahme (Abs. Coefficient bei

$-2,2 = 1,0109$ , bei  $+13,9 = 0,6898$ ). Sauerstoff wird dauernd aufgenommen, wahrscheinlich in Folge eines Oxydationsprocesses. Ein Stopfen von 40,8 g nahm z. B. während 6 Monaten täglich im Durchschnitt 0,074 cc Sauerstoff auf.

### Unorganische Stoffe.

Zur Herstellung von Magnesia, welche in Kalifornien von Sprengstofffabriken als Aufsaugstoff für Nitroglycerin verwendet wird, fällt F. Gutzkow (Dingl. 270 S. 30) die Mutterlauge der dortigen Seesalzwerke mit Kalkmilch und führt das gefällte Magnesiumhydrat durch Eintreiben der Verbrennungsgase einer Dampfkesselfeuerung in Magnesiumcarbonat über.

Ultramarinblau verdankt nach F. Knapp (J. pr. Ch. 38 S. 48) die blaue Farbe dem Vorhandensein des sog. schwarzen Schwefels. Derselbe bildet sich dadurch, dass beim Schmelzen der Schwefelleber gewöhnlicher Schwefel beim Weggehen rasch mit sehr heissen Theilen des Tiegels, namentlich den Wänden, oder mit sehr heissen schon geschmolzenen Theilen des Inhaltes in Berührung kommt. Der weggehende gewöhnliche Schwefel kann zum Theil der als Überschuss vorhandene sein, ist aber ganz vorzugsweise jener aus dem Schwefelnatrium mit steigender Hitze frei werdende, weil dieser bei seinem Austritt eine der Bildung von schwarzem Schwefel schon naheliegende Temperatur bei seinem Austritt mitbringt. Bei den Bestimmungen der quantitativen Ausbeute an Schwefelleber ist die Bildung von schwarzem Schwefel schon schwer und nur durch Arbeiten mit sehr kleinen Mengen und vorsichtigstem Erhitzen zu vermeiden. Beim gewöhnlichen Schmelzen von Leber im Tiegel ist die Wand und die unmittelbar daranliegende Masse jedoch viel heisser, als das Innere; Theile der Schmelze werden bereits fertig und hoch erhitzt sein, während andere erst zum Fluss kommen. Beim Umrühren kommen dann beide rasch mit einander in Berührung, und der entweichende Schwefel findet an vielen Stellen Gelegenheit, in schwarzen überzugehen. Seine Menge kann natürlich nur gering sein, wie es ja in der That der Fall, zunächst schon wegen der lediglich gelegentlichen Bildung, aber auch weil stets ein Theil an der Oberfläche der schmelzenden Leber immer wieder verbrennt. Der schwarze Schwefel findet andererseits in dem feurigflüssigen Schwefelnatrium ein gutes Lösungsmittel, welches ihn sofort aufnimmt. Kommt die Lösung

dieser Schwefelleber mit Calciumphosphat in Berührung, so setzt sie schwarzen Schwefel unter Entwicklung blauer Farbe als dünnen Anflug auf die Oberfläche desselben ab; auf Kieselsäure- und Thonerdegallert oder aufgeschlossenen Kaolin erst nach vorherigem Erhitzen mit Schwefelnatrium.

### Organische Stoffe.

Der sog. freie Kohlenstoff im Steinkohlentheer hat nach H. Köhler (Dingl. 270 S. 233) nur etwa 0,4 Proc. Asche, besteht daher nicht nur aus Kohlenstaub, sondern grösstentheils aus durch Überhitzung des Gases abgeschiedenem Kohlenstoff.

Zur Bestimmung desselben erhitzt man 10 g Theer mit je 25 g Eisessig und Toluol, filtrirt, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Benzol nach, trocknet und wiegt. Folgende Tabelle zeigt, dass das spec. Gew. des Theeres zusammenhängt mit dem Gehalte desselben an freiem Kohlenstoff:

| Theer des Gaswerks                 | Spec. Gew. | Fr. Kohlenst. Proc. |
|------------------------------------|------------|---------------------|
| Heidelberg . . . . .               | 1,220      | 23,75               |
| Darmstadt . . . . .                | 1,205      | 20,93               |
| Baden-Baden . . . . .              | 1,195      | 19,92               |
| Bockenheim . . . . .               | 1,190      | 18,24               |
| Frankfurt (Ost) . . . . .          | 1,180      | 15,70               |
| Bamberg . . . . .                  | 1,175      | 15,15               |
| Neustadt a. H. . . . .             | 1,172      | 15,07               |
| Cannstadt . . . . .                | 1,164      | 14,05               |
| Rottweil (Pulverfabrik) . . . . .  | 1,161      | 14,00               |
| Karlsruhe . . . . .                | 1,155      | 13,50               |
| Ulm . . . . .                      | 1,150      | 12,44               |
| Heilbronn (Zuckerfabrik) . . . . . | 1,150      | 12,42               |
| Oos (Bahnhof) . . . . .            | 1,115      | 5,00                |

Der Theer ist ferner um so zähflüssiger, je mehr Kohlenstoff er enthält. Das Steigen des Theeres bei der Destillation wird wesentlich durch den freien Kohlenstoff veranlasst. Die Kenntniß des Kohlengehaltes eines Gastheeres gestattet bis zu einem gewissen Grade die Beurtheilung seines Verarbeitungswerthes. Es ist im Allgemeinen richtig, dass Theere von geringem Kohlengehalte, also auch geringem specifischen Gewichte, reicher an Benzol und leichten Kohlenwasserstoffen sind, als solche von hohem Kohlengehalte. Aber dieser Satz ist nur bis zu einer gewissen Grenze zulässig, die schon unterhalb der „Kohlezahl“ für einen normalen Gastheer liegt. Von hier ab können Theere von ganz gleicher „Kohlezahl“ entweder mehr Anthracen und schwere, oder mehr Benzol und leichte Kohlenwasserstoffe liefern, wahrscheinlich je nach der Art ihrer Erzeugung oder der Natur der angewandten Kohle. Steigt jedoch die Kohlezahl um ein Beträchtliches über die normale, so ist unter allen Umständen auf eine schlechte Ausbeute an werthvollen Producten, so-

wohl hoch- als niedrigsiedenden, zu rechnen; desto grösser wird dagegen der Destillationsrückstand, d. h. die Ausbeute an Pech, dem geringwerthigsten Nebenproducte der Theerdestillation. Man kann also wohl mit einigem Rechte behaupten, dass die Pechausbeute eines Theeres gewissermassen dessen Verarbeitungswerth bestimmt.

Man kann dasselbe indessen aus der Kohlezahl des zu verarbeitenden Theeres mit ziemlicher Sicherheit berechnen, vorausgesetzt, dass man den Gehalt des Peches vom gewünschten Härtegrade an freiem Kohlenstoff kennt. Ist K der Kohlegehalt des Peches und k derjenige des betreffenden Theeres, so hat man die einfache Gleichung:

$$K : 100 = k : x.$$

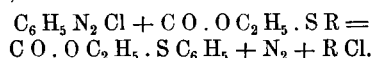
Gutes, mittelhartes Pech, wie es wohl die meisten unserer Theerdestillationen durchschnittlich erzeugen, enthält etwa 28 Proc. freie Kohle. Nehmen wir die aus oben stehender Tabelle sich ergebende Durchschnittskohlezahl von etwa 16 Proc. als normal an, so ergibt sich für ein Pech im Gehalte von 28 Proc. freien Kohlenstoffes bei normalen Theeren die Ausbeute

$$x = (100 \times 16) : 28 = 57 \text{ Proc.}$$

Atropin ist nach A. Ladenburg (Ber. deutsch. G. 1888 S. 3065) eine inactive Base, welche sich zum Hyoscyamin verhält wie Traubensäure zu Linkswinsäure; die Umwandlung von Atropin in Hyoscyamin ist noch nicht ausgeführt, sondern es beruhen alle bisherigen Beobachtungen auf der Unreinheit des angewendeten Atropins. Dennoch wird diese Umwandlung möglich sein.

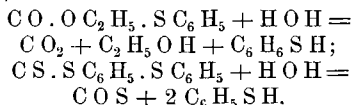
Die Darstellung von Thiophenolen bez. Thiophenetolen von R. Leuckardt (D.R.P. No. 45 120) besteht in der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Salze der Thiokohlensäure und Thioschwefelsäure. Die Salze der Monothiokohlensäure  $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{SR}$  entstehen beim Einleiten von COS in alkoholische Lösungen von Kalium- oder Natriumhydrat, die Salze der Dithiokohlensäure oder Xanthogenate,  $\text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{SR}$  in entsprechender Weise mit Schwefelkohlenstoff, die Salze der Trithiokohlensäure  $\text{CS}(\text{SR})_2$  aus Sulfiden und Schwefelkohlenstoff.

Bei Einwirkung von Diazoverbindungen auf Lösungen derartiger Salze entstehen unter Stickstoffentwicklung als Hauptproducte aromatische Äther der geschwefelten Kohlen-säuren; mit Diazobenzolchlorid z. B.:

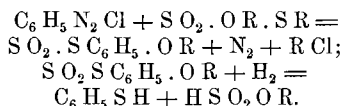


Diese Äther können durch die gewöhn-

lichen Mittel leicht zu Thiophenolen verseift werden; z. B.:



Ähnlich können Thiophenole gewonnen werden, wenn man, an Stelle der erwähnten Thiocarbonate, Salze der Thioschwefelsäure in Anwendung bringt. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid, z. B. auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, scheidet sich ein schweres Öl ab, vermuthlich der Phenyläther dieser Säure, welcher ohne weitere Reinigung beim Behandeln mit Schwefelsäure und Zinkstaub der Hauptsache nach in Thiophenol und schwefligsaures Salz zerfällt.



Die Darstellung aromatischer Thiophenole gründet sich auf die Beobachtung, dass die aromatischen Äther der erwähnten Thio-kohlensäuren beim Erhitzen für sich zerfallen. Am besten eignen sich hierzu die Äther der Xanthogensäuren. Auf etwa 200° erhitzt, zerfällt z. B.  $\text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$  in  $\text{COS}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Man lässt z. B. eine 30procentige Diazobenzolchloridlösung zu einer warmen wässrigen Lösung von etwas mehr als 1 Mol. eines der oben erwähnten Salze der Mono-, Di- oder Tri-Thio-kohlensäure fliessen. In allen Fällen scheiden sich Öle ab, welche ohne weitere Reinigung in Thiophenol übergeführt werden. Zu diesem Zwecke eignen sich die bekannten alkalischen oder sauren Verseifungsmittel, namentlich auch alkoholisches Schwefelnatrium. Die Öle werden mit einer solchen Lösung mehrere Stunden gekocht, bis der Geruch nach dem Äther verschwunden ist. Aus der alsdann sauer gemachten Lösung wird das gebildete Thiophenol am besten unter Zusatz von etwas Zinkstaub mit Wasserdampf abgetrieben und rectificirt.

An Stelle von Diazobenzol in Gestalt der Lösungen der verschiedenen Salze können auch folgende Diazoverbindungen verwendet werden: Diazotoluole, -Xylole, -Cumole und -Naphtaline bez. deren Nitroderivate, ferner diazotirtes Dimethyl-p-phenylen-diamin, diazotirte Amidophenole und Anisidine.

Nach dem gleichen Verfahren lassen sich auch Diazosulfosäuren in Thiophenolsulfosäuren überführen. Eine wässrige Lösung von Diazobenzolsulfosäure gibt man z. B.

langsam zu einer warmen wässrigen Lösung äquivalenter Mengen Xanthogenat. Es scheidet sich unter Stickstoffentwicklung eine krystallinische Masse, das Salz der Sulfosäure des Phenylxanthogensäureäthers, ab:

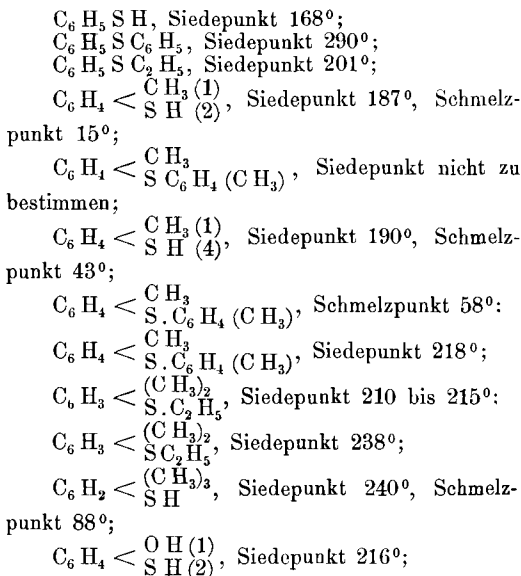


welches abgesaugt und durch Kochen mit überschüssigem Alkali zu der Thiophenolsulfosäure verseift wird. Zu seiner Verwendung genügt die Darstellung dieser wässrig-alkalischen Lösung. — Ebenso verhalten sich die Sulfosäuren der Diazo-naphtaline.

Bei Verwendung von Natriumthiosulfat versetzt man eine warme wässrige Lösung desselben mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid. Es scheidet sich auch hier unter Stickstoffentwicklung ein Öl ab, welches ohne weitere Reinigung mit Zinkstaub und Schwefelsäure gekocht wird. Nach mehrstündigem Kochen wird das gebildete Thiophenol mit Wasserdampf abgetrieben, gesammelt und rectificirt.

Zur Darstellung von Thiophenetolen wird Phenylxanthogensäureäther auf etwa 200° erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das rückständige Öl wird mit Wasserdampf abgetrieben, aus den übergehenden Reactionsproducten aber Thiophenol durch fractionirte Destillation gewonnen. Dasselbe ist in Fraction 190 bis 220° enthalten. — Ebenso verhalten sich die Xanthogensäureäther des Toluols, der Xylole, Cumole und des Naphtalins.

Die so dargestellten Verbindungen sind fast alle schon auf andere Weise erhalten und beschrieben worden. Ihre Eigenschaften wurden meist den älteren Angaben entsprechend gefunden:



$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH(1) \\ SH(4) \end{smallmatrix}$ , Siedepunkt 250°, Schmelzpunkt 28°;

$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2(1) \\ SH(4) \end{smallmatrix}$ , Siedep. 260°, Schmelzpunkt 28°;

$C_{10}H_7.SH(\alpha)$ , Siedepunkt 280°;

$C_{10}H_7.S.C_{10}H_7$ , Schmelzpunkt 99°;

$C_{10}H_7.SH(\beta)$ , Schmelzpunkt 71°;

$C_{10}H_7.S.C_{10}H_7$ , Schmelzpunkt 128°.

Sämmtliche Sulfosäuren wurden nur in wässeriger Lösung dargestellt; dieselben sind durch eine gelbe Fällung ausgezeichnet, welche durch lösliche Bleisalze hervorgerufen wird.

*Patent-Ansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Thiophenolen durch Einwirkung des Diazobenzols, der Diazotoluole, Diazoxylöle, Diazocumole und Diazonaphtaline bez. deren Sulfosäuren, ferner diazotirter Amidophenole, Anisidin und Dimethyl-p-phenyldiamin auf die Kalium-, Natrium- und Calcium-Salze der Mono-, Di- und Trithiokohlensäure und Thioschwefelsäure (unterschweflige Säure) und Verseifen der erhaltenen Ester.

2. Überführung der nach Anspruch 1. erhaltenen aromatischen Xanthogenate in Thiophenetole durch Erhitzen.

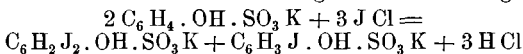
Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen. Nach J. Schramm (Monat. Chem. 1888 S. 842) übt bei der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe völlige Finsterniss etwa dieselbe Wirkung aus als Abkühlung auf 0° und directes Sonnenlicht wie Erwärmen auf Siedetemperatur. In völliger Finsterniss und in niederer Temperatur erfolgt nämlich eine Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkern der Kohlenwasserstoffe, im directen Sonnenlichte dagegen werden Wasserstoffatome in den Seitenketten substituiert, ebenso wie in der Siedetemperatur. Freilich muss man Sorge tragen, dass bei der Einwirkung nicht zugleich zwei Ursachen entgegengesetzte Einflüsse ausüben. Wie nämlich bei der Einwirkung in der Finsterniss auch eine theilweise Substitution in der Seitenkette der Kohlenwasserstoffe erfolgen kann, wenn sich das Product zu stark erwärmt, und dies in höherem oder geringerem Grade, je nach der Natur des entsprechenden Kohlenwasserstoffes, so kann auch bei der Einwirkung am Lichte eine theilweise Substitution im Benzolkern erfolgen, wenn man nicht im directen Sonnenlichte, sondern etwa im zerstreuten Tageslichte arbeitet. Zur praktischen Darstellung der Substitutionsproducte im Benzolkern ist deshalb das Arbeiten in absoluter Finsterniss etwas umständlich, zumal unter diesen Bedingungen die Einwirkung ziemlich langsam erfolgt. Hier leistet das ältere Verfahren, nämlich ein Zusatz von Jod, gute

Dienste. Nur bei der Darstellung der Brommesitilene ist ein Zusatz von Jod überflüssig, weil hier die Substitution rasch und vollständig im Benzolkern erfolgt. Dagegen ist zur praktischen Darstellung der Bromderivate der Kohlenwasserstoffe das Arbeiten in directem Sonnenlichte sehr zu empfehlen. Die Einwirkung erfolgt hier so rasch, dass man sich in kurzer Zeit beliebige Mengen der Verbindungen darstellen kann, und man erhält so reine Producte, wie man sie in der Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe niemals im Stande ist, darzustellen.

Darstellung jodirter Sulfosäuren der Phenole. Nach H. Trommsdorff in Erfurt (D. R. P. No. 45 226) werden zur Herstellung von dijod- und monojodparaphenolsulfosaurem Kali 5 k Jod in 20 k Salzsäure (1,24 sp. G.) eingetragen, dann wird so lange Untersalpetersäure eingeleitet, bis alles Jod gelöst ist. Diese Lösung, welche nun Chlorjodsäure enthält, wird vor dem Jodiren mit kohlensaurem Kalk, kohlensauren Alkalien o. dgl. so lange versetzt, bis sich freies Jod abzuschcheiden beginnt.

Andererseits werden 4,25 k paraphenolsulfosaures Kalium in 15 k Wasser gelöst, diese Lösung wird zunächst mit der Hälfte obiger, in diesem Falle mit kohlensaurem Kali neutralisirter Jodlösung versetzt. Es scheiden sich jetzt schwere nadelförmige Krystalle ab. Die hierbei frei werdende Salzsäure wird mit kohlensaurem Alkali nahezu neutralisirt und darauf die andere Hälfte der Jodlösung zugesetzt, wonach sich eine neue Menge Krystalle abscheidet. Dieselben bestehen aus dem sauren Kaliumsalz einer Dijodparaphenolsulfosäure, das Filtrat ergibt nach dem Verdunsten das Kaliumsalz einer Monojodparaphenolsulfosäure.

Wahrscheinlich verläuft die Umsetzung im Wesentlichen nach folgender Gleichung:



Das neutrale Kaliumsalz zersetzt sich in alkalischer wässeriger Lösung beim Erwärmen. Das saure Kaliumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, farblosen, säulenförmigen Nadeln; in Alkohol ist es schwer löslich. Das entsprechende Natriumsalz ist in Wasser leichter löslich.

Die freie Dijodparaphenolsulfosäure wird erhalten durch Zersetzen des schwer löslichen Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung und Eindampfen derselben. Sie krystallisirt in dicken, fast farblosen Nadeln oder Prismen und ist in Wasser

und Alkohol sehr leicht löslich. Die Dijodparaphenolsulfosäure bez. deren Salze sollen unter dem Namen Sozodol in den Handel kommen und können Farbstoffe daraus hergestellt werden.

Das bei dem Process sich nebenbei bildende Kaliumsalz der Monojodparasulfosäure ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus in dicken, derben Krystallen; auch in Alkohol ist es leicht löslich. Das Barytsalz ist leicht löslich.

Wird statt des erwähnten Kaliumsalzes der Paraverbindung in genau denselben Verhältnissen das Salz der Orthoverbindung angewendet, so erhält man ein in Wasser sehr schwer lösliches Kalisalz, welches in sehr schönen Blättchen krystallisiert, und ein in feinen Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches in weit grösserer Menge entsteht. Diese letztere Verbindung bez. die freie Säure, Dijodorthophenolsulfosäure und deren Salze, sollen unter dem Namen Jodaseptol in den Handel kommen. Die Dijodorthophenolsulfosäure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, sie kann in den Nadeln krystallisiert erhalten werden, jedoch schwierig.

Man kann auch die verschiedensten Salze der jodirten Phenolsulfosäuren direct erhalten, wenn die entsprechenden sulfosauren Salze auf die beschriebene Weise jodirt und zur Neutralisation vor bez. während der Jodirung solche Basen verwendet werden, welche den herzustellenden Salzen entsprechen.

Will man z. B. diiodphenolsulfosaures Zink direct herstellen, so geht man in der oben für das Kaliumsalz beschriebenen Weise von dem phenolsulfosauren Zink aus, und zwar wird in diesem Falle die Jodirungslösung mit kohlensaurem Zink nahezu neutralisiert und zum Abstumpfen der freiwerdenden Salzsäure ebenfalls kohlensaures Zink in Anwendung gebracht. Das Zinksalz der Dijodparaphenolsulfosäure krystallisiert in fast schneeweissen langen Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser.

Monojodparakresolsulfosäure bez. deren Salze werden erhalten, indem man das Parakresol in der doppelten Menge Schwefelsäure längere Zeit bei Wasserbadtemperatur erhitzt und in bekannter Weise das Kaliumsalz darstellt. Hiervon werden 4,5 k in 20 k warmen Wassers gelöst und dieser Lösung 5 k Jod in Form oben erwähnter Lösung und unter denselben Bedingungen zugesetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das gebildete saure Kaliumsalz ab, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und sich daraus in nadelförmigen Prismen abscheidet. Die freie

Monojodparakresolsulfosäure kann durch Zerlegen des Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure in Lösung erhalten werden.

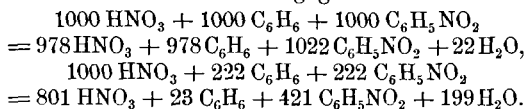
Jodorthokresolsulfosäure bez. deren Salze erhält man, wenn man 1 Th. Orthokresol mit 2 Th. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur behandelt und auf bekanntem Wege in das Kalisalz überführt. Man löst 4,4 k dieses Salzes in 10 k Wasser und versetzt die Lösung mit 2,5 k Jod in obiger Form. Nach dem Stehenlassen krystallisiert das monojodorthokresolsulfosaure Kali in kleinen Nadeln aus, die sehr leicht löslich in Wasser sind. Das Salz ist leicht zersetzlich. Die freie Säure kann in Lösung erhalten werden, wenn das Barytsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt wird.

Jodthymolsulfosäure bez. deren Salze erhält man, wenn 1 Th. Thymol mit gleichen Theilen Schwefelsäure, oder auch etwas mehr, auf dem Wasserbad einige Stunden behandelt wird. Man erhält alsdann nach dem Lösen in Wasser, Neutralisieren mit Baryt u. s. w. ein leicht lösliches Baryumsalz einer Thymolmonosulfosäure. Hiervon werden 5 k in 10 k Wasser gelöst und der Lösung 1,4 k Jod in obiger Form zugesetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich in sehr feinen Nadeln das monojodthymolsulfosaure Baryum ab, welches in das Kaliumsalz durch Zerlegen mit kohlensaurem Kali übergeführt wird. Es krystallisiert in feinen, gelblich weissen Nadelchen und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Durch Zerlegen des Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure kann die freie Jodthymolsulfosäure erhalten werden, welche jedoch leicht zersetzlich ist; sie krystallisiert in Nadeln.

Die Nitrirung des Benzols zeichnet sich nach Loth. Meyer (Zft. physik. Ch. 1888 S. 677) dadurch aus, dass bei gleichbleibender Menge der Salpetersäure in der ersten Stunde um so mehr Nitrobenzol gebildet wird, je weniger Benzol der Salpetersäure zugesetzt wurde. Das Benzol wirkt also hemmend, und zwar nicht nur, wenn es im Überschuss zugesetzt wird, sondern auch dann, wenn seine Menge bei weitem nicht ausreicht zum völligen Umsatze aller Salpetersäure. Erst in dem Maasse, wie das Benzol durch die Nitrirung verbraucht wird, tritt der Einfluss seiner Masse hervor, indem von dem grösseren Reste jetzt auch mehr nitriert wird.

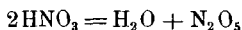
Es ist nicht auffallend, dass durch einen Überschuss von Säure das Benzol stärker nitriert wird, denn dies ist eine sehr alte

Laboratoriumserfahrung. Aber dass von einer gegebenen Menge Salpetersäure, mit der äquivalenten Menge Benzol (und Nitrobenzol) zusammengebracht, nur etwa 2 Proc. nitrirend wirken, dagegen 20 Proc., wenn man nur den vierten bis fünften Theil des äquivalenten Benzols hinzubringt, das dürfte doch überraschen. Es wächst also die absolute Menge des Nitroproductes um so mehr, je weiter man vom Äquivalenzverhältniss der wirkenden Stoffe abweicht. Es wird um so weniger Benzol nitriert, je mehr man hinzufügt. Drücken wir den in 15 Minuten bei 3° stattfindenden Vorgang in Gleichungen aus, so haben wir z. B. für den ersten und letzten der angegebenen Versuche:



Allerdings ist in ersterem Falle die Salpetersäure durch Nitrobenzol stärker verdünnt als im zweiten. Aber dies ist nicht die einzige Ursache des auffallenden Unterschiedes in der Wirkung, denn auch in den Versuchen, in denen kein Nitrobenzol zugesetzt wurde, zeigte sich ebenfalls der hemmende Einfluss des Benzols. Vermehrung der Säure vermehrt also den Umsatz, Vermehrung des Benzols vermindert ihn.

Vielleicht ist die einfachste Vorstellung, die man sich vom Wesen des Vorganges bilden kann, in der Annahme gegeben, dass nicht die Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , sondern nur das aus ihr durch Dissociation nach der Gleichung



entstehende Anhydrid nitrirend wirke. Die Bildung des letzteren wird aber unter sonst gleichen Umständen, weil zu einer Bildung je zwei Molekulargewichte zusammentreffen müssen, dem Quadrate der vorhandenen Salpetersäure proportional sein, die Nitrierung aber ihrerseits proportional der zur Zeit vorhandenen Anhydridmenge. Letztere wird aber wieder erheblich beeinflusst durch die Erzeugnisse der Nitrierung, das Wasser und das Nitrobenzol und zwar theils durch chemische Wirkung, theils durch die Vergrößerung des Volumens, welche die Zusammenstöße der Säuretheilchen seltener macht. In letzterem Sinne wirkt auch das Benzol hemmend statt fördernd auf die Nitrierung.

Zur Bestimmung von Paratoluidin löst G. A. Schön (Bull. Mulh. 1888 S. 365) 1 cc des (von Anilin und Xylidin freien) Toluidingemenges in 2 cc Salzsäure und 30 cc Wasser, setzt 1 cc kaltgesättigte Kaliumbichromatlösung zu und vergleicht nach

einer Stunde die neben einem braunen Niederschlag entstandene rothe Färbung der Flüssigkeit mit bekannten Gemischen. Enthält die Probe mehr als 8 Proc. Paratoluidin, so wird sie vorher mit Orthotoluidin entsprechend verdünnt.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes in organischen Stoffen bringt J. Mesinger (Ber. deutsch. G. 1888 S. 2910) in einen kleinen Kolben 5 bis 6 g gepulvertes Kaliumdichromat, dann das Röhrchen mit 0,15 bis 0,35 g der Probe. Zur Entfernung der im Apparate vorhandenen Kohlensäure leitet man nun Luft, die vorher durch Natronlauge und eine Natronkalkröhre gegangen, im langsamen Strom ein; während dieser Zeit kann die Wägung des Kaliapparates und der Natronkalkröhre vorgenommen werden. Die gewogenen Apparate werden mit der mit Glasperlen gefüllten Trockenröhre verbunden. An die Natronkalkröhre bringt man noch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre an, welche das Zurücksteigen von feuchter Luft verhindert. Ist in dieser Weise alles zur Verbrennung vorbereitet, so lässt man durch die Trichterröhre 30 cc concentrirte Schwefelsäure einfließen; während dieser Zeit unterbricht man den Luftstrom und sorgt für eine starke Kühlung. Zur Analyse flüssiger Verbindungen muss das Kügelchen mit Hilfe des Trichterrohres zersprengt werden. Das Kölbchen wird mit einer ganz kleinen Flamme erwärmt. Nach einigen Minuten tritt eine langsame Kohlensäureentwicklung ein, die an der Oberfläche des Oxydationsgemisches wahrnehmbar ist. In diesem Augenblicke muss die Flamme ganz entfernt werden und erst dann, wenn die Kohlensäureentwicklung beinahe zu Ende ist, wird bis zum Schlusse der ganzen Operation eine weitere Erwärmung vorgenommen.

### Faserstoffe, Färberei, Bleichen.

Zur Reinigung von Wolle, zum Entfetten oder Walken von wollenen Gespinnsten oder Geweben will F. Rohart (D.R.P. No. 44732) Kalium- oder Natriumsulphydrat verwenden.

Chemische Beschaffenheit des Nesselharzes. Nach Versuchen von A. Herzfeld (Verh. Gewerbff. 1888 S. 183) wird ein technisches Verfahren zur Entfernung des Nesselharzes, bez. zur Gewinnung der Nesselfaser aus *Urtica dioica* schwerlich durchführbar sein, weil den unzerkleinerten Pflanzen das Harz durch Petroleumäther,

Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol nicht entzogen werden kann.

Chromfluorid soll sich nach R. Köpp & Cp. (D.R.P. No. 44493), da sich aus seiner Lösung beim Erwärmen, ähnlich wie beim Chromacetat, Chromoxydhydrat abscheidet, sehr gut als Beize für die Färberei und den Zeugdruck eignen, und es soll anderen bisher benutzten Chromsalzen, z. B. dem Chromacetat, Chromnitrat, Chromchlorid, Chromsulfat, Chromalaun, Chromrhodanat, Chromchlorat sowie der Chromsäure und deren Kupfer-, Kalium- und Natriumsalzen, wegen seiner billigen Herstellung vorzuziehen sein. Das Chromfluorid zeigte nach drei Analysen die Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{F}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$  mit einem Gehalt von etwa 29 Proc. Chrom; die basischen Chromfluoride werden in bekannter Weise durch Auflösen von Chromoxydhydrat in weniger als der äquivalenten Menge Flusssäure dargestellt und sind nur in Lösung zu erhalten, da sie sich beim Eindampfen unter Abscheidung von Chromoxydhydrat zersetzen. Die Präparate sollen besonders in der Zeugfärberei statt des Chromacetats und Chromnitrats und in der Wollfärberei statt des Chromalauns, der Chromsäure und deren Kalium- oder Natriumsalze benutzt werden.

Nach H. Lange (Leipz. Monatsschr. 1888, Sonderabdr.) sind die auf Wolle mit Fluorchrom erhaltenen Farben sehr rein und satt; Blauholz wird schön blau, Gelbholz rein gelb. Alizarinorange und Alizarinroth werden schön braun fixirt; Alizarinblau wird etwas röther als bei Anwendung von chromsaurem Kali. Die mit Fluorchrom angesottene Wolle hat ein hellgrünliches Aussehen; es wird Chromoxyd direct auf der Faser niedergeschlagen. Mit chromsaurem Kali angesotten wird die Wolle je nach der Zeitdauer des Ansiedens gelb bis grünlich; ist sie grün, so hat hierbei jedenfalls eine Oxydation der Wollfaser bei gleichzeitiger Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd stattgefunden, und erklärt sich hieraus der Umstand, dass die Wolle hierbei stets etwas angegriffen, bez. rauher und härter wird.

Bei Anwendung von Fluorchrom scheint die Menge des fixirten Farbstoffes in solchem Verhältniss zu stehen zur Stärke des angewendeten Ansuds, dass je stärker der Ansud, desto mehr Farbstoff fixirt wird. Dies ist beim chromsauren Kali nicht immer der Fall, da die auf der Faser befindliche Chromsäure stark oxydirend wirkt und so grössere Mengen mancher Farbstoffe zerstört. So gibt z. B. ein Ansud mit 5 Proc. chromsau-

rem Kali vom Gewicht der Wolle mit Blauholz nur matte graue Färbungen.

Wollgarn mit Fluorchrom längere Zeit angesotten zeigt keine Neigung zum Filzen und bleibt sehr weich. Überhaupt konnte bis jetzt keinerlei ungünstige Einwirkung dieses Salzes auf Wollfaser und Farben beobachtet werden; auch zeigten sich letztere nach längerer Belichtung (im Winter) ebenso echt als die mit chromsaurem Kali hergestellten. Die mit Fluorchrom angesottene Wolle netzt sich leicht im Ausfärbebad; der Farbstoff wird mit steigender Temperatur langsam und gleichmässig fixirt und die Farbbäder werden gut ausgezogen. Tuche werden z. B. mit Alizarinblau gleichmässiger und besser durchgefärbt als bei einem Ansud mit chromsaurem Kali.

Kupfer wird durch Fluorchrom stark angegriffen; es ist daher das Ansieden in Holzgefässen auszuführen. Die in Kupferkesseln angesottene Wolle hat ein schmutzig-gelbliches Aussehen und die Farben sind nur von geringer Lebhaftigkeit.

Der Werth des Fluorchroms beruht auf seiner leichten Zersetzbarkeit und der unschädlichen Eigenschaft der frei werdenden Fluorwasserstoffsäure Faser und Farbstoffen gegenüber. Dazu kommt noch, dass auch in Fällen, bei denen uns das chromsaure Kali seiner oxydirenden Eigenschaften wegen im Stich lässt, das Fluorchrom gut zu gebrauchen ist. So war es bisher nicht möglich, mit Indigo vorgeblaute Wolle durch chromsauren Kali-Ansud ohne bedeutenden Verlust an Indigo zu überfärben; mit Fluorchrom lässt sich dies leicht ausführen, ohne den Indigogrund zu schädigen.

Garne wurden z. B. eine Stunde angesotten mit 4 Proc. Fluorchrom und 2,5 Proc. Weinstein für diese dunkeln Färbungen, gespült und ausgefärbt in gewöhnlicher Weise mit

|          |                  |
|----------|------------------|
| 20 Proc. | Alizarinorange   |
| 4 -      | Alizarinroth S   |
| 15 -     | Anthracenbraun   |
| 20 -     | Gallein          |
| 10 -     | Galloflavin      |
| 5 -      | Coerulein SW     |
| 5 -      | Alizarinblau SW. |

Um beim Zeugdruck Azofarbstoffe unmittelbar auf der Faser zu erzeugen, druckt man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. in Elberfeld (D.R.P. No. 43433) zuerst eine kalte concentrirte Lösung einer Diazo- oder Tetrazoverbindung mit einer üblichen Verdickung auf, lässt die Druckfarbe in einem kühlen Raume trocknen (man „verhängt kalt“) und lässt dann das Zeug durch eine alkalische Lösung einer aromatischen Oxyverbindung ziehen, wobei

sich die Azofarbstoffe direct innerhalb der Gewebefasern niederschlagen. Die Reihenfolge der Behandlungen ist umgekehrt, wie bei dem entsprechenden Verfahren der Färberei, welches aus dem Engl. P. 1880 No. 2757 von Holliday bekannt, für den Zeugdruck indessen praktisch nicht anwendbar ist. Bei dem neuen Verfahren werden mit Erfolg angewandt einerseits die Diazo- bez. Tetrazoverbindungen folgender Amine: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Alpha- oder Beta-Naphtylamin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenoläther und andererseits die aromatischen Oxyverbindungen: Phenol, Resorcin, Alpha- und Beta-Naphtol und Dioxynaphtalin.

Zur Prüfung der Vorgänge, welche beim Färben von Wolle und Seide mit basischen Theerfarbstoffen stattfinden, färbte E. Knecht (Ber. deutsch. G. 1888 S. 1557 u. 2804) Wolle und Seide mit Fuchsin und bestimmte die in Lösung gebliebene Salzsäure. Er schliesst aus den Versuchen, dass das Färben thierischer Fasern mit den basischen Theerfarben nicht eine einfache mechanische Absorption, sondern eine quantitative chemische Umsetzung ist. Erstens ist die Flüssigkeit neutral geblieben; die Salzsäure hat sich mit dem Ammoniak und wahrscheinlich auch mit anderen bei der theilweisen Zersetzung der Wolle sich bildenden basischen Stoffen verbunden. Zweitens lässt sich Wolle in der farblosen wässrigen Lösung von Rosanilin intensiv fuchsinroth färben ohne Gegenwart von Säure.

Gibt man nun zu, dass das Färben von Wolle mit diesen basischen Farbstoffen wenigstens ein chemischer und nicht ein mechanischer Vorgang ist, so erhebt sich zunächst die weitere Frage: Was für Verbindungen bilden sich auf der Faser beim Färben mit diesen Farbstoffen? Diese Frage lässt sich heute noch nicht entscheiden. Wolle und Seide sind höchst wahrscheinlich sehr zusammengesetzte (vielleicht nicht einmal einheitliche) Körper, über deren chemische Zusammensetzung wir gegenwärtig nichts weiteres wissen als die empirischen Formeln und diese auch nicht einmal mit Sicherheit. Wir wissen aber, dass sich unter ihren Zersetzungsproducten, welche sich z. B. beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure bilden, Amidosäuren vorfinden, die nicht nur der Fettreihe, sondern auch der aromatischen Reihe angehören. Es ist nun kaum denkbar, dass die Amido- sowohl als die Carboxylgruppen dieser Amidosäuren durch blosses

Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure aus diesen Faserstoffen ohne weiteres erzeugt werden könnten. Die Gruppen müssen wohl im ursprünglichen Material vorhanden sein, nur sind sie da wahrscheinlich an viel zusammengesetztere Atomgruppen gebunden. Wenn es gelingen sollte, diese Ansicht zu beweisen, so wird dadurch die chemische Theorie bedeutend verstärkt. Man könnte sich leicht vorstellen, dass sich die Farbbase beim Färben mit den im Keratin oder im Fibroin enthaltenen Carboxylgruppen zu einem unlöslichen oder schwerlöslichen Lacke vereinigt, während beim Färben mit sauren Farbstoffen sich die Farbsäure mit der Amidogruppe vereinigt und so eine andere Art von gefärbtem Lack bildet.

Kocht man ferner Wolle mit einem Gemenge von 2 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser, so beginnt dieselbe schon nach etwa 30 Minuten sich aufzulösen, und es hat sich nach 2 Stunden bis auf einen unbedeutenden Rückstand alles aufgelöst. Nach dem Verdünnen und Filtriren erhält man eine klare hellbraune Lösung, die, mit wässrigen Lösungen der sauren Theerfarbstoffe zusammengebracht, intensiv gefärbte Niederschläge bildet, welche in Wasser oder in verdünnten Säuren unlöslich sind, sich aber in Alkalien mit Leichtigkeit auflösen. Aus den alkalischen Lösungen wurden die Lacke durch Säuren wieder niedergeschlagen. Mit Gerbsäure erhält man einen voluminösen grauen Niederschlag, während Kaliumbichromat einen gelben, krystallinischen Niederschlag erzeugt. Beim sorgfältigen Neutralisiren der Lösung erhält man einen käsigen Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und getrocknet eine harte, braune, amorphe Substanz darstellt, die sich in Alkalien leicht, in Säuren schwer auflöst. Deren Lösung in verdünnter Schwefelsäure besitzt der ursprünglichen Lösung ähnliche Eigenschaften. Es lag nun sofort die Vermuthung nahe, es könnte der lackbildende Stoff aus Leucin, Tyrosin oder einer der andern aus Wolle erhaltenen Amidosäuren bestehen. Weder Leucin noch Tyrosin erzeugten aber in saurer Lösung mit den sauren Theerfarbstoffen die geringste Trübung.

Von den Farblacken wurden bisher nur zwei dargestellt und näher untersucht. Der mit Krystallponceau 6 R (Cassella) erhaltene, dessen Menge ungefähr 10 Proc. des Gewichts der angewandten Wolle beträgt, bildet nach dem Eintrocknen eine glänzende bei auffallendem Lichte fast schwarz, bei durchgehendem Lichte aber tief roth erscheinende Substanz; die in verdünnter, kalter Schwefelsäure unlöslich ist, in kochendem



Wasser sich dagegen etwas auflöst; beim Erkalten scheidet sich dieselbe wieder in tief roth gefärbten, mikroskopischen Warzen aus. In Alkalien löst sich der Lack mit Leichtigkeit auf und wird auf Zusatz von Säure wieder abgeschieden. In Alkohol ist der Lack schwer, in Äther und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Der mit Löslichblau erhaltene Lack bildet eine poröse, metallisch glänzende Masse, welche in ihren Eigenschaften der vorhergehenden gleicht.

Beim Lösen von Wolle in verdünnter Natronlauge erhält man eine Lösung, welche mit Schwefelsäure angesäuert und von dem sich bildenden voluminösen Niederschlage abfiltrirt, mit den sauren Theerfarben ebenfalls unlösliche Lacke bildet. Eine Auflösung von Seide in mässig verdünnter Schwefelsäure erzeugte ebenfalls mit Kry stallponceau und mit Löslichblau unlösliche Farblacke.

Es ist nun hierdurch erwiesen, dass sich aus den thierischen Fasern eine Substanz darstellen lässt, welche mit den sauren, substantiven Theerfarbstoffen unlösliche Lacke bildet. Ob sich aber dieselbe in der ursprünglichen Fasersubstanz vorfindet, oder sich allmählich beim Färben (im sauren Bade) bildet, lässt sich nur durch weitere Versuche bestimmen. (Vgl. nächstes Heft.)

Die Verbesserungen beim Bleichen von L. Q. Brin (Eng. Pat. 1888 No. 5433) bestehen in der gemeinschaftlichen Anwendung von Luft oder Sauerstoff und Bleichpulver, oder anderer chlorhaltiger Bleichsalze oder Chlor selbst.

Statt der Bleiche mittels Chlorgas oder Chlorwasser soll Sauerstoff oder Luft unter dem nöthigen Druck in die Mischung der Bleichflüssigkeit und der zu bleichenden Stoffe geleitet werden, indem das Gemenge in Bewegung gehalten wird, oder es wird Sauerstoff bez. Luft durch das Bleichbad geleitet, worin die zu bleichenden Stoffe eingetaucht sind. Der Behälter kann offen oder geschlossen sein; im letzteren Falle kann der überschüssige Sauerstoff zur weiteren Verwendung abgeleitet werden. Um die Gasbleiche zu ersetzen, wird Luft oder Sauerstoff gemeinschaftlich mit Chlor in die Bleichkammer oder ein anderes Gefäss, worin sich die zu bleichenden Stoffe befinden, unter dem nöthigen Drucke eingeführt, oder besser noch kann Luft oder Sauerstoff gleich durch den Chlorentwickler geleitet werden.

Verbesserungen beim Färben von Baumwolle und anderen pflanzlichen Fasern. Um nach J. H. Gartside und

J. Barnes (Eng. Pat. 1887 No. 11394) echte Färbungen von schwarz-, rehbraunen oder ähnlichen unter dem Namen „Khakee“ bekannten Farben zu erhalten, werden folgende Bäder angewendet: 1) eine Lösung von Sumach oder anderen tanninhaltenen Stoffen; 2) eine Mischung von salpetersaurem Eisen und essigsäurem Chrom; 3) eine kochende Lösung von Kaliumbichromat; 4) eine kochende Lösung von Soda. Ausgenommen nach der ersten wird der Faserstoff nach jeder Behandlung gewaschen und zum Schluss der Einwirkung von Dampf ausgesetzt.

Verbessertes Bleichverfahren für Jute von der Actiengesellschaft für Papier- und Druck-Industrie in Wien (Eng. Pat. 1887 No. 14644). Jute als Rohstoff sowohl wie in den verschiedenen Fabrikaten soll mit gelöschem Kalk gekocht und dann mit Chlor behandelt werden, bis seine Farbe orange wird. Nach dem Waschen wird der durch Chlor bereits veränderte Farbstoff durch Behandlung mit einer schwachen Alkalilösung löslich gemacht und durch weiteres Waschen entfernt. Die Jute kann dann wie jede andere Pflanzenfaser auf dem gewöhnlichen Wege mit Chlorkalk u. dgl. leicht weiter gebleicht werden.

Arsenhaltige englische Kattune wurden nach L. Schmelck (Rev. fals. 1888 S. 128) nach Christiania in grossen Mengen eingeführt. Innerhalb 2 Monaten wurden vom Stadtphysicate 80 Stück derartiger Gewebe, welche auf 1 qc bis 0,7 g Arsenik enthielten, mit Beschlag belegt.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Arsen in Geweben und Tapeten wurden von R. Fresenius und E. Hintz (Z. anal. Ch. 1888 S. 179) 25 g (oder etwa 2000 qc) Zeug zerschnitten, in einer tubulirten etwa 500 cc fassenden Retorte mit 250 cc conc. Salzsäure von 1,19 sp. G. übergossen. Der Hals der Retorte war im stumpfen Winkel gebogen und dieselbe so aufgestellt, dass der an den Bauch stossende Theil des Halses schief aufwärts, der andere dagegen schräg abwärts gerichtet war. Dieser letztere war mit einem Kühler verbunden, dessen Kühlrohr luftdicht in eine tubulirte Vorlage von etwa 700 bis 800 cc Inhalt führte. Die Vorlage wurde mit etwa 200 cc Wasser beschickt und war, um sie abzukühlen, in ein grösseres, mit Wasser gefülltes Gefäss eingetaucht; mit der Vorlage war durch den Tubus derselben eine etwas Wasser enthaltende Péligot'sche Röhre verbunden.

Nach etwa einstündigem Digeriren des

Stoffes mit der concentrirten Salzsäure brachte man 5 cc einer kalt gesättigten, wässrigen Eisenchlorürlösung in die Retorte, setzte den Glasstopfen derselben unter Anwendung von Vaseline luftdicht schliessend in den Tubulus ein und erwärmte nun zunächst gelinde. Nachdem das überschüssige Chlorwasserstoffgas übergegangen war, steigerte man die Temperatur, so dass die Flüssigkeit in's Kochen kam und setzte dies fort, bis starkes Schäumen eine weitere Destillation unmöglich machte. Es gelingt so fast stets mehr als  $\frac{2}{3}$  der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit abzudestilliren. Nach dem Erkalten fügte man nochmals 100 cc Salzsäure von 1,19 spec. G. zu dem Inhalt der Retorte und destillirte in gleicher Weise möglichst weit ab. In diesem zweiten Destillat sind bei den kleinen zu bestimmenden Mengen nur noch sehr geringe Arsenmengen vorhanden.

Die beiden durch organische Stoffe braun gefärbten Destillate wurden mit dem Inhalt der Péligot'schen Röhre vereinigt und auf etwa 800 cc verdünnt. In diese Flüssigkeit leitete man dann anfangs unter gelindem Erwärmen, zuletzt in der Kälte, Schwefelwasserstoff und liess etwa 12 Stunden stehen.

Der Niederschlag wurde zur Zerstörung der mitgefällten organischen Stoffe auf Asbest in einem mit Hahn versehenen Trichter gesammelt, etwas ausgewaschen und nach Schliessen des Hahnes mit Bromsalzsäure übergossen. Die erhaltene Lösung liess man in den Fällungskolben abfliessen, um das an den Wandungen haftende Arsen zu lösen, dann wurde nochmals mit Eisenchlorür destillirt, und gelang es jetzt bis auf einen ganz kleinen Rest abzudestilliren, so dass in der Regel mit einer einmaligen Destillation alles Arsen in das Destillat übergeführt wird.

Der Inhalt der Vorlage und des Péligot'schen Rohres lieferten nun, wie zuvor mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, reines Arsentrisulfid. Letzteres wurde auf einem bei 110° getrockneten Filter gesammelt, zunächst vollständig mit Wasser und schliesslich, zur Entfernung beigemengten Schwefels, auf einander folgend wiederholt mit absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 110° gewogen. Versuche zeigten, dass das Verfahren genaue Ergebnisse liefert. (Vgl. S. 309 und 426.)

**Papierprüfung.** Nach A. Martens (Mitth. techn. Versuch. 1888 S. 35) wurde festgestellt, dass die Luftfeuchtigkeit von bemerkbarem Einfluss auf die Ergebnisse der Zerreiassversuche ist. Dieser Einfluss ist zweierlei Art. Erstens nimmt das alle Zeit

hygroskopische Papier, je nach dem relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft, verschiedene Mengen Wasser in sich auf und ändert hierdurch sein Gewicht; zweitens ändert das aufgenommene Wasser die Festigkeit und Dehnbarkeit des Papiers an sich. Sowohl durch die Gewichtsänderung als auch durch die Festigkeitsänderung wird die Reisslänge beeinflusst. Den ersten Theil dieser Beeinflussung kann man unschädlich machen, indem man die Berechnung der Reisslänge auf einen ganz bestimmten Feuchtigkeitszustand des Papiers begründet und zwar am einfachsten auf denjenigen, welchen es hat, wenn man es in Luft von 100° solange erwärmt, bis die benutzten Proben bei zwei aufeinander folgenden Wägungen keine Gewichtsänderungen mehr zeigen. Diesen Zustand kann man kurz als „Trockenzustand“ bezeichnen. Der andere Theil des Feuchtigkeitseinflusses kann auf einfache Weise nicht unschädlich gemacht werden, weil derselbe noch unbekannt ist und erst durch eine in Aussicht genommene umfangreiche Untersuchung festgestellt werden muss.

Man wird also in Zukunft die zerrissenen Probestreifen in einem Trockenschränkchen bei 100° trocknen und in einem geschlossenen Gefäss (Uhrglas, Wiegefässchen u. s. w.) wägen müssen. Die mit Hülfe dieses Trockengewichts berechnete Reisslänge stellt sich nach den bisherigen Erfahrungen der Versuchs-Anstalt um etwa 5 bis 7 Proc. höher, als die nach dem alten Verfahren ermittelte. Die diesbezüglich gesammelten Beobachtungsergebnisse werden später ausführlich mitgetheilt werden.

Über inficirte Hadern wurde auf dem Congress für Gesundheitspflege in Wien verhandelt (V. öff. G. 1888 S. 404). Finkelnburg meint, durch Hadern würden nur Pocken und Krätze verschleppt, eine zwangsweise Desinfection, welche dem Handel empfindlich treffe, könne unterbleiben. Corfield will nur die Einfuhr von Lumpen aus Cholera-Gegenden verbieten. Es werden dann folgende Forderungen angenommen: Die Hadernballen dürfen nur in gepresstem, festgeschnürtem Zustande und in einer festen desinficirten Hülle in den Verkehr gebracht werden. In Epidemiezeiten ist die Ausfuhr von Hadern aus den inficirten Ländern zu untersagen.

### Dünger, Abfall.

**Phosphate.** Das im Mai 1886 in dem Gebiete der Gemeinde Beauval bei Doullens (Dep. Somme) von Merle aufgefundenen Phosphatlager soll bis 13 m mächtig sein. Von

verschiedenen Unternehmern sind bereits für 1 ha Land 600 000 Francs bezahlt. Nach einem Berichte von Breton (Bergh. Jahrb. 1888 S. 220) wird das ausgedehnte Lager bereits stark ausgebeutet. Proben von verschiedenen Fundorten hatten folgende Zusammensetzung:

|                               | Beauval | Orville | Beauval | Beauval |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Organisch                     | 3,05    | 2,20    | —       | —       |
| Kieselsäure                   | 1,24    | 1,80    | 0,42    | 0,57    |
| Phosphorsäure                 | 33,90   | 35,63   | 34,73   | 35,10   |
| Schwefelsäure                 | 0,71    | 0,98    | —       | —       |
| Kohlensäure                   | 3,85    | 3,35    | 4,70    | 4,85    |
| Eisenoxyd                     | 1,51    | 1,16    | 1,42    | 1,20    |
| Thonerde                      | 0,90    | 0,38    | 0,78    | 0,60    |
| Kalk                          | 48,27   | 49,67   | 45,36   | 46,12   |
| Magnesia                      | 0,28    | 0,48    | —       | —       |
| Alkalien u. dgl.              | 6,29    | 4,40    | —       | —       |
| Phosphors. Kalk,<br>berechnet | 74,01   | 77,78   | 75,80   | 76,89   |

Das Absorptionsvermögen der Ackererde ist nach J. M. van Bemmelen (Landw. Vers. 35 S. 69) abhängig von Absorptionsverbindungen, welche sich aus den Bestandtheilen nach unbeständigen Molecülverhältnissen bilden; dieselben können jedoch in chemische Verbindungen umgebildet werden. Die colloidalen Stoffe bilden solche Absorptionsverbindungen mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten; mit Basen, Säuren, Salzen, wenn sie mit deren Lösungen zusammen sind. Das Absorptionsvermögen eines Colloids ist von dem molecularen Aggregationszustande abhängig und auch für verschiedene absorbirbare Stoffe ein verschiedenes. Die Absorptionskraft nimmt ab, ja nachdem der Colloid schon mehr Substanz aufgenommen hält. Das Verhältniss zwischen der Concentration des Colloids und der Lösung im Gleichgewichtszustande hängt ab von der Temperatur. Die absorbirten Stoffe können mit anderen Substanzen in Lösung ausgewechselt werden; Basen werden dabei äquivalentweise gegen Basen aus Salzlösungen ausgewechselt. Colloide können oft durch ihr Absorptionsvermögen chemische Zersetzungen von Salzen verursachen.

Die Ackererde enthält als Colloide: colloidale Silicate, Eisenoxyd, Kieselsäure, Humusstoffe, welche alle die oben genannten Wirkungen hervorbringen können. Die Absorptionserscheinungen, welche bei der Behandlung von Ackererde mit Lösungen erhalten werden, sind hauptsächlich den colloidalen Silicaten zuzuschreiben, ihr Absorptionsvermögen für vollständige Salze ist ein geringes.

Stickstoff im Pflanzenboden. Umfassende Versuche von Berthelot<sup>1)</sup> ergaben,

<sup>1)</sup> C. r. 106 S. 569, 638, 801, 902, 1049 u. 1123;

dass namentlich thoniger Boden Stickstoff aus der Atmosphäre aufnimmt und in eine für die Pflanzenwurzel aufnehmbare Form überführt. Diese Bindung von Stickstoff findet in verschiedenen Bodenarten statt, mögen sie anfangs reich oder arm an Stickstoff sein, in bedeckten Gefässen oder an der Luft stehen, bepflanzt oder unbewachsen sein. Der mit Lupinen oder Wicken bepflanzen Boden nimmt anfangs an Stickstoffgehalt zu, wenn die Pflanzen aber grösser werden, so entnehmen diese dem Boden mehr Stickstoff als er aus der Atmosphäre aufnimmt.

Berthelot findet ferner, dass in mit Salpeter versetzten Bodenproben der Gehalt derselben an organischem unlöslichen Stickstoff zunimmt. Er schliesst daraus, dass wenn die Pflanzen den Stickstoff aus Nitraten in sich aufnehmen, der Stickstoff zuvor oder gleichzeitig im Erdboden in organische Stickstoffverbindungen übergeht. Diese Umwandlung soll wesentlich durch gewisse Mikroben bewirkt werden, vielleicht dieselben, welche die Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff seitens des Erdbodens bewirken, wenn keine Nitrate vorhanden sind. Diesen Organismen stehen die nitrificirenden Mikroben gegenüber, welche Ammoniak und die organischen Stickstoffverbindungen des Bodens in Salpetersäure überführen.

Th. Schlösing (C. r. 106 S. 805; 107 S. 290) bezweifelt dagegen, dass der Boden atmosphärischen Stickstoff binden kann.

Unbepflanzter Boden nimmt nach A. Gautier und R. Drouin (C. r. 106 S. 754, 944 u. 1174) Stickstoff nur dann aus der Atmosphäre auf, wenn er organische Stoffe enthält, der mit Pflanzen bewachsene Boden bindet aber stets atmosphärischen Stickstoff zu organischen Verbindungen. Einzellige Mikroorganismen sollen diese Bildung vermitteln.

Bodenuntersuchung. Nach Versuchen von B. Osborne (J. Anal. 1888 S. 254) gibt das Verfahren von Schöne genaue Resultate bei sandigem Boden, welcher wenig Thon und Stücke unter 0,01 mm enthält, wohingegen bei fettem Boden mit viel Humus und Thon die einzelnen Zahlen um 8 bis 15 Proc. von der Wahrheit abweichen.

Das Verfahren von Schöne hat hinsichtlich der Schnelligkeit und leichten Aus-

107 S. 372; Ann. chim. pys. 13 S. 5 u. 93; 14 S. 473; Bull. chim. 48 S. 678; 50 S. 2.

führung keinen Vorthail dem Beaker'schen gegenüber.

Bei dem Verfahren von Schlösing ergibt die mechanische Behandlung der Proben keine befriedigende Trennung der einzelnen Theile, während durch die chemische Behandlung eine Änderung in der Zusammensetzung der Proben hervorgerufen werden kann.

Die Bestimmung des Thones durch einfaches Absitzenlassen aus irgend welcher Flüssigkeitsmenge ist unbrauchbar, man erzielt nicht einmal eine annähernde Trennung der feinsten Quarztheilchen von dem wirklichen Thone.

Das Kochen der Proben vor der mechanischen Trennung ist durchaus zu verwerfen, weil die festen Stücke verkleinert und in der Menge verringert werden, ausserdem wird der Thon entwässert und zusammengebackt.

### Verschiedenes.

Vorkommen und Production von Gold auf der Erde. Nach einer Zusammenstellung von C. Blömeke (Bergh. Zg. 1888 S. 317) betrug die Goldproduction Deutschlands

|                   |                |                 |
|-------------------|----------------|-----------------|
| von 1860 bis 1880 | 3975,7 k i. W. | von 10996822 M. |
| 1882              | 376 - - -      | 1031155 -       |
| 1883              | 457 - - -      | 1278312 -       |
| 1884              | 554,9 - - -    | 1550858 -       |
| 1885              | 1378 - - -     | 3854912 -       |
| 1886              | 1065 - - -     | 2974000 -       |

Der grösste Theil dieses Goldes wird aus überseischen Silbererzen und aus Gekrätz gewonnen; nur der Rammelsberg bei Goslar liefert aus seinen Blei-, Kupfer- und Schwefelerzen nennenswerthe Mengen, 1885 47,63 k Gold, Mansfeld und Freiberg liefern dagegen wenig Gold aus ihren eigenen Erzen. — Der frühere Goldbergbau und die Goldwäschen Deutschlands sind längst nicht mehr in Betrieb. — Die Sand- und Kiesablagerungen des Rheines von Basel bis Mainz, aus welchen früher, namentlich oberhalb Kehl Gold ausgewaschen wurde, enthalten nach v. Dechen 0,0146 bis 1,011 g in 1 cbm Masse oder 0,008 bis 0,56 g Gold in 1 t. Die Gesamtgoldmenge im Rheinsande zwischen Rheinau und Philippsburg wird nach dem geringsten Gehalte auf 35 900 k berechnet.

Österreich-Ungarn. In Ungarn kommt Gold meistens in goldhaltigen Kiesen und im Silber, weniger als Freigold vor. Die bei Nemet-Bogsan in Südungarn auftretenden Gänge führen durchschnittlich 9,4 g, die schmalen Klüfte von Boicza 50 bis 70 g, ein 3 bis 5 cm mächtiger Kiesgang daselbst 500 g, der Bucsum-Concordia-Erzstock 30 g, die Gänge des Bergwerkes Vulkoy 30 g, und die der Bergwerke Anna und Michael zu Rota lieferten von 1876 bis 1884 ebenfalls etwa 30 g Silbergold in 1 t Erz, das Freigold nicht einbe-griffen (1 g Silbergold = 0,6 g Feingold). Das Freigold der beiden letzteren Bergwerke betrug

in genanntem Zeitraume 3 g in 1 t. Die Tellurklüfte von nur Messerrücken- bis 1,5 bis 2 cm Dicke zu Offenbánya und Nagyag halten 3000 bis 5000 und auch 8000 g Tellurgold in 1 t Erz. Der Schemnitz-Kremnitzer Bergbau auf einem meist werthvolle Gold- und Silbererze führenden Gänge war von Anfang an der bedeutendste von Ungarn und liefert derselbe heute noch etwa 400 k Gold und 9800 k Silber. Ungarn lieferte:

|      |             |
|------|-------------|
| 1869 | 1478 k Gold |
| 1875 | 1576,9 - -  |
| 1883 | 1620 - -    |

im Werthe von 4 500 000 M. — Im Salzburger-schen wurden 1884 18,6 k und zu Eule in Böhmen 0,048 k Gold gewonnen. Der Goldbergbau zu Eule war früher sehr berühmt und die Gänge daselbst sind noch nicht erschöpft. Nach neueren Analysen hielt der Quarz der letzteren 25 bis 40 g, der Kies 50 g und der eiserne Hut 105 g Gold in 1 t.

Schweden. In den Kupfergruben zu Falun findet sich Gold gediegen und in Verbindung mit Selen; dieselben lieferten 1884 16,355 und 1885 23,776 k Gold, letzteres aus 226 t Quarz oder 105 g in 1 t.

Italien. Bei San Benigno in der Provinz Turin, wo von den Römern schon viel Gold ausgewaschen wurde, hat anfangs 1886 eine Schweizer Gesellschaft die Goldwäscherei mittels einer Dampf-baggermaschine wieder aufgenommen, mit welcher stündlich etwa 100 cbm Sand verarbeitet werden. Italiens Goldproduction betrug:

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| von 1867 bis 1870 im Durchschnitt | 450 k |
| 1882                              | 218 - |
| 1884                              | 91 -  |

Spanien. In neuerer Zeit sind am oberen Sil bei Ponferrada in der Provinz Leon, wo ebenfalls schon die Römer Goldseifen bearbeitet haben, von einer westfälischen Gesellschaft neue Waschanlagen zur Gewinnung von Gold errichtet worden.

Russland lieferte:

|      |               |
|------|---------------|
| 1860 | 24 422 k Gold |
| 1870 | 39 312 - -    |
| 1880 | 43 311 - -    |
| 1884 | 32 829 - -    |

Das Ausbringen aus dem Sande Sibiriens verhält sich zu dem des Urals wie 4 : 1. — Die in den letzten Jahren in Gewinnung genommenen gold-führenden Gänge im Ural liefern nicht selten grössere Klumpen Gold: einer derselben von 35 k wird im Berginstitute zu Petersburg aufbewahrt. — Der Altai lieferte 1855 672,9 k und 1884 nur 97,67 k Gold. — Die 66 finnländischen Goldwäschen im Kirchspiel Enare lieferten 1882 19,13 k Gold bei einem Gehalte der Masse von 0,73 g in 1 t; in den Districten am Ural, Altai, Jenisei, Amur, Canasee u. s. w. betrug 1881 das Ausbringen im Durchschnitt ebenfalls wenig, nur 2,16 g in 1 t Sand.

China. Auf der chinesischen Seite des Amur hat man im Mai 1884 ebenfalls Gold entdeckt und waren anfangs 1885 auf dem Goldfelde etwa 15 000 Arbeiter beschäftigt.

Persien. Bei Zendjan, Teheran und Tiran wird etwas Gold gewonnen. Bei Mesched an der Grenze Persiens und Afghanistans ist in neuerer Zeit Gold gefunden worden.

Von den einzelnen Staaten Nordamerikas besitzt und liefert Californien das meiste Gold. Mit der Entdeckung bez. Gewinnung des Goldes in diesem Staate stieg der Werth der Goldproduction der ganzen Welt im Jahre 1848 von 120 auf 270 Millionen M. — Das Gold kommt in Californien in Sand- und Kiesablagerungen, sowie in bis zu 30 m mächtigen Schotter-Ablagerungen und in Quarzgängen, hauptsächlich an der Westseite der Sierra Nevada, vor. Im Staate Nevada ist Gold auf dem Comstock-Gange bei Virginia City in Verbindung mit Silber gewonnen worden, in neuerer Zeit aber immer weniger. Der Betrieb auf diesem Gange wurde 1860 eröffnet und lieferte derselbe bis 1875, also in 15 Jahren:

für etwa 352 Mill. M. Gold und 704 Mill. M. Silber.  
 1876                    82                    72  
 1879/80 nur        15                    12

Nach 1880 ist die Production auf 2 756 570 M. gesunken, während die Selbstkosten 3 086 900 M. ausmachten. — In Colorado kommt Gold in Seifen und auf Gängen vor (letztere in Leadville). Die Goldproduction der einzelnen Staaten Nordamerikas war:

|                    | 1882<br>M.     | 1885<br>M.  |
|--------------------|----------------|-------------|
| Californien        | 67 200 000     | 50 640 000  |
| Colorado           | 13 440 000     | 16 800 000  |
| Dakota             | 13 200 000     | 12 600 000  |
| Montana            | 10 000 000     | 13 600 000  |
| Nevada             | 8 000 000      | 12 330 000  |
| Idaho              | 6 000 000      | 7 340 000   |
| Arizona            | 4 260 000      | 3 540 000   |
| Oregon             | 3 320 000      | 3 000 000   |
| Alaska             | 600 000        | 1 120 000   |
| Neu-Mexico         | 600 000        | 3 220 000   |
| Einschl. d. Übrig. | 129 296 000    | 127 260 000 |
| Im Jahre 1873 etwa | 152 100 000 M. |             |
| - - 1869 -         | 204 960 000 -  |             |
| - - 1862 -         | 165 620 000 -  |             |

Canada. Im Jahre 1885 betrug der Goldgehalt im Montagn-Districte 116 g, im Oldham-Districte 66,7 in 1 t. — Ein neues grosses Goldfeld soll in neuerer Zeit im Alaska-Golddistricte am Salomon- oder Gold-Creek entdeckt worden sein. Die östlich von Juneau bekannten, 9 bis 12 m mächtigen Gänge sollen sehr reich an Gold sein. Die Gesamt-Goldproduction Canadas betrug:

1882 1885 k  
 1884 1435 -

Colombia lieferte im Jahre 1882 5802 k Gold.

Von Brasilien ist die Provinz Minas Geraes am reichsten an Gold; 1880 lieferte dieselbe etwa 2000 k. Die Goldgewinnung auf Kies- und Quarzgängen zu Ouro Preto ist sehr zurückgegangen; bei Morro-Velho werden Goldgruben mit mehr Erfolg bebaut.

Mexico. Die Golderze von Las Minas Jomele-

huacan im Staate Vera-Cruz halten 9,33 bis 24,88 g Gold in 1 t. 1883 lieferte Mexico 1438 k Gold.

Argentinien lieferte 1882 118 k Gold.

Chile lieferte im Jahre 1882 245 k Gold.

Feuerland. Auf der Ausstellung in Santiago waren aus Goldwäschereien Feuerlands Goldstücke bis zu 45,8 g Gewicht und viel feiner Goldstaub ausgestellt.

Australien. Die Goldproduction stieg durch Australiens Beitritt im Jahre 1851 auf 480 und im Jahre 1852 sogar auf 775 Mill. M. Von 1848 bis 1878 lieferte Californien für 4400 Mill. M. Gold, dagegen Australien ohne Neu-Seeland von 1851 bis 1878 etwa 1 866 000 k im Werthe von 4800 Mill. M. Im Jahre 1882 lieferte Californien für 67 200 000 M. und Australien einschl. Neu-Seeland für 111 360 000 M. Gold.

Von den Colonien Australiens hat die Colonie Victoria von 1851 bis 1881 1 570 723 k im Werthe von 4040 Mill. M. geliefert. Der Gesamtwert des in ganz Australien einschl. Neu-Seeland bis Ende 1881 gewonnenen Goldes wird auf 5660 Mill. M. geschätzt, so dass also Victoria allein etwa  $\frac{3}{4}$  dazu beitrug. Im Jahre 1885 hat Victoria 24 372 k im Werthe von 68 248 560 M. producirt, etwas mehr als im Jahre 1884 und 1883, aber bedeutend weniger als in den früheren Jahren, so dass diese Colonie schon ihren Glanzpunkt in der Goldproduction überschritten hat.

Neu-Südwaales hat bis Ende 1881 aus seinen Goldfeldern für 686 Mill. M. Gold gewonnen, im Jahre 1872 aber schon seine höchste Production gehabt.

In Queensland wurden 1871 5333 k Gold im Werthe von 12 383 200 M. gewonnen. — Ein bedeutendes Goldvorkommen in Queensland ist das des Mount Morgan, eines Berges von 375 m Meereshöhe, welcher 22 Meilen von Boekhampton am Dee Creek-Flusse liegt.

Neu Seeland ist ebenfalls reich an Gold. Von 1857 bis 1870 hat es 172 382 k Gold ausgeführt im Werthe von 431 309 600 M.,

1870 für 43 151 700 M.

1883 - 20 041 600 -

Afrika liefert gegenwärtig jährlich etwa 3000 k Gold.

Die Gesamt-Goldproduction der Erde, von etwa 200 000 k (700 Mill. M.) im Jahre 1862 ist auf etwa 177 000 k (473 Mill. M.) im Jahre 1882 gesunken. Gold ist von den wichtigsten Metallen das einzige, bei welchem eine Minderproduction in diesem Zeitraume zu verzeichnen ist, und dadurch, sowie durch Einführung der Goldwährung in Deutschland zum werthvollsten Metalle geworden, indem es im Preise die selteneren Metalle, Platin u. s. w., überstiegen hat.

## Angelegenheiten der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Als Mitglied wird vorgeschlagen:

Prof. Dr. H. Wichelhaus, technologisches Institut der Universität, Berlin NW., Schlachtgasse 1 (durch F. Fischer).

Der Vorstand.