

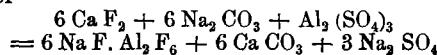
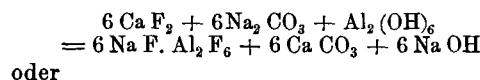
Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse) entsteht die schon erwähnte, dem Kryolith analoge Magnesiumverbindung:  $6 \text{NaF} \cdot \text{Mg}_3\text{F}_6$ , in der die 2 At. des dreiwertigen Aluminiums durch 3 At. des zweiwertigen Magnesiums vertreten sind.

Nach dem Befreien der Schmelze von gleichzeitig gebildetem schwefelsauren Natron durch Auswaschen mit Wasser erhält man dieses Doppelfluorid als ein weisses krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop deutlich die Würfelform erkennen lässt, nicht polarisiert und sonach dem tetraedrischen Krystallsystem zuzurechnen ist.

Zu seinem Verhalten den Säuren gegenüber ist es dem Kryolith ganz gleich, auch betreffs des Schmelzpunktes scheint Übereinstimmung zu herrschen; in Natronlauge löst es sich, allerdings unter Zurücklassung von Magnesiahydrat, während jener sich darin vollständig zu lösen vermag.

Dieser Magnesiumkryolith, wenn ich ihn einmal so nennen darf, wäre wohl im Stande für gewisse industrielle Zwecke den natürlichen Kryolith zu ersetzen, er würde deshalb wohlfeiler herzustellen sein als der künstliche Aluminiumkryolith, weil für ihn die billigere schwefelsaure Magnesia — Kieserit — oder auch Chlormagnesium anstatt des theueren Thonerdesulfates verwendbar wäre, nur müsste zugleich das Mittel gefunden sein, das Fluornatrium billiger zu gewinnen, als es zur Zeit möglich ist, wenngleich es sich aus dem Flussspath mittels kohlensauren Natrons direct gewinnen lässt. Ein Nachtheil, der mit der Gewinnung des Fluornatriums verbunden ist, ist seine geringe Löslichkeit in Wasser (etwa 10mal geringer als Kochsalz).

Auch die directe Darstellung von Kryolith nach der Formel:



ist möglich, aber die Reaction findet nur unvollkommen statt, weil die Schmelze in dem Maasse, als sich kohlensaurer Kalk bildet, strengflüssig wird.

Wenn es mit einer lohnenden „Kryolithfabrikation“ auch noch gute Wege hat, der hohe industrielle Werth dieses Minerals wird dann problematisch werden, wenn die früher oder später zu erwartende Umwälzung in der Soda-industrie erfolgreich vor sich gegangen sein wird.

(Newcastle-on-Tyne.)

### Brennstoffe, Feuerungen.

Die künstliche Benetzung des Kohlenstaubes auf der Königl. Steinkohlengrube Camphausen bei Saarbrücken bewährt sich nach P. Riedel (Z. Bergh. 1889 S. 392).

Über den Ersatz der Steinkohle durch Braunkohle macht Gutdeutsch (Z. Bergh. 1889 S. 364) Bemerkungen, welche theils nicht neu, theils nicht zutreffend (z. B. bez. Rauch) sind.

Die Gefährlichkeit der Carbon-Natron-Öfen bestätigen R. J. Petri (Z. Hyg. 6 S. 289) und B. Proskauer (Z. Hyg. 7 S. 235). Ref. hat schon vor einigen Jahren gezeigt, dass die Öfen durchaus verwerthlich sind (vgl. Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie 13. Aufl. S. 78).

Bei der Dampfkesselfeuerung von J. W. Oldroyd (\*D.R.P. No. 49 426) soll ein Theil der Verbrennungsgase mittels eines Gebläses aus den Feuerzügen angesaugt und unter den Rost zurückgeführt werden. (Der Vorschlag zeugt von einer fast beneidenswerthen Unkenntniss. F.)

Zur Betriebsaufsicht der Gasgeneratoren empfiehlt W. Thörner (Stahleisen 1890 S. \*33) die Kohlensäurebestimmung mit einer — wegen Fehlens des Manometers etwas unvollkommenen — Abart des Rüdorff'schen Apparates<sup>1)</sup>. (Das Verfahren kann hier zu schlimmen Irrthümern führen, so dass es keineswegs zu empfehlen ist. F.)

Luftfiltertuch sind nach R. J. Petri (Z. Hyg. 6 S. 233) für Pilzsporen und Bakterienstäubchen durchlässig. K. Möller (das. 7 S. 379) zeigt, dass die Petri'schen Versuche nicht sachgemäß ausgeführt sind. (Ref. ist mit dem Möller'schen Luftfilter noch nach vierjähriger Verwendung durchaus zufrieden (d. Z. 1887 S. 4; 1889 S. 313); selbstverständlich müssen die Filterflächen gross genug genommen werden. Die Angabe Ritschel's, dass solche Filter praktisch unausführbare Filterflächen erfordern, ist ganz falsch. F.)

Den Einfluss der Lüftung auf in der Luft schwebende Mikroorganismen untersuchte R. Stern (Z. Hyg. 7 S. 44). Da eine Loslösung der Bakterien von feuchten

<sup>1)</sup> Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg) S. 180 u. 271.

Oberflächen nicht geschieht, so können sie im lebensfähigen Zustande nur dann in die Luft gelangen, wenn sie das Eintrocknen vertragen. Die Keime haften meist an Staubtheilchen und setzen sich bei ruhiger Luft mehr oder minder rasch ab. Eine Vermehrung von Mikroorganismen findet in der Luft nicht statt, da es ihnen an der nöthigen Feuchtigkeit fehlt.

### Hüttenwesen.

Erzproben der Pariser Ausstellung bespricht F. Lafar (Bergh. Zg. 1889 S. 423).

Die „Mine de Fer de Bab M'Teurba“ in dem Dep. Oran stellte z. B. manganreiche Eisenerze aus, die zufolge einer beigegebenen — von A. Deros zu Marseille ausgeführten Analyse — folgende Zusammensetzung aufwiesen:

Eisenoxyd	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77,86	Proc. = Eisen	54,50 Proc.
Manganoxyd	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,50	= Mangan	8,70
Thonerde	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70	-	-
Kalkerde	CaO	1,10	-	-
Zinkoxyd	ZnO	-	-	-
Kupferoxyd	CuO	-	-	-
Kieseläsäure	SiO <sub>2</sub>	2,10	-	-
Phosphorsäure	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,014	-	-
Schwefel	-	-	-	-
Glühverlust	-	5,54	-	(Feuchtigkeit 2,44)
Verlust	-	0,186	-	-

Eine andere Probe dieses Eisenerzes von Fortier, Chemiker der École centrale in Lyon, untersucht, war folgendermassen zusammengesetzt:

Wasser u. Sauerstoff	9,88 Proc.
Silicate	3,25
Eisenoxyd Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,03
Manganoxydul MnO	10,40
Verlust	0,44
= Eisen	53,22 Proc.
= Mangan	8,06

Fortier erklärt, in diesen Erzen niemals Phosphorsäure gefunden zu haben.

Zur Untersuchung manganhaltiger Zinkblenden wird nach W. Stahl (Bergh. Zg. 1890 S. 5) die Probe (0,5 g) in concentrirter Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit möglichst eingekocht. Man fügt dann so lange Kaliumchlorat zu, bis durch das Ausbleiben der grünlichgelben Dämpfe die Ausscheidung des Mangans als Hyperoxyd angezeigt ist. Die gebildete Schwefelsäure bedingt einen Mehraufwand an Kaliumchlorat, verhindert aber nicht die vollständige Fällung des Mangans. Nach stattgehabter Reaction kocht man zur Zersetzung etwaigen im Überschuss angewandten Kaliumchlorats noch etliche Minuten, verdünnt mässig mit kaltem Wasser und versetzt die Probe, ohne zu filtriren, mit 20 bis 30 cc Ammoniak. Das aus salpetersaurer Lösung als Hyperoxyd ausgeschiedene Mangan ist in dem durch Ammoniak erfolgten Niederschlag enthalten, etwa vorhandenes Blei zum grössten

Theil in diesem und in geringen Mengen in ammoniakalischer Lösung. Man versetzt zur Fällung desselben die ammoniakalische Lösung mit Ammoniumphosphat, lässt 1 bis 2 Stunden in mässiger Wärme stehen und filtrirt vom Niederschlag die Lösung ab. Den auf dem Filter gesammelten Niederschlag spritzt man in das angewandte Glas zurück, kocht mit wenig concentrirter Salpetersäure und wiederholt die Behandlung nochmals, um noch rückständige Zinkmengen zu gewinnen. Zur Titerprobe wendet man ungefähr eben so viel Zink oder Zinkoxyd an, als die zu untersuchende Probe enthält, und behandelt dieselbe hinsichtlich der Säure- und Ammoniakmengen genau so, wie die Erzprobe. Ein erheblicher Ammoniaküberschuss verlangsamt die Sulfurirung und Abscheidung des Zinks, infolgedessen derselbe entweder durch Verdunsten oder Salzsäurezugabe in allen Proben gleichmässig zu vermindern ist. Die entsprechend hergestellten Lösungen verdünnt man auf 500 cc und versetzt dieselben mit Natriumsulfid (1 cc mit etwa 0,005 g Zink), gegen Ende in 0,1 cc, bis bei Anwendung von Bleipapier als Indicator soeben eine Gelbfärbung durch die aufgegebenen Probetropfchen, und zwar bei allen Proben in der gleichen Reactionszeit (etwa 15 Secunden), eintritt.

Geringer Kupfergehalt kann colorimetrisch bestimmt werden. Nennenswerthe Mengen Arsen und Antimon sind vor der Zinkbestimmung durch Schwefelwasserstoff zu entfernen.

Probiranstalt in Chester. Über die Arbeitsweise dieser Anstalt berichtet W. T. Lowe (J. Soc. Ind. 1889 S. 687). Die Cupellirung wird in Gasöfen vorgenommen, welche sich vortheilhaft vor denen mit Koksfuhrung auszeichnen. Die durch Absorption entstehenden Verluste sind bedeutend kleiner und vertheilen sich gleichmässig über die ganze Muffel bei Gasfeuerung, wogegen bei Koks die Verluste an der Rückseite grösser sind als vorn. Der Schornstein des Gasofens ist mit dem des Probirrahmens in Verbindung gesetzt; in das Verbindungsrohr ist ein verstellbarer, trichterförmiger Aufsatz eingeschaltet (Fig. 22), der zur Regelung des Zuges sehr gute Dienste leistet. Die Muffeln sind mit einigen kleinen Löchern in der Rückseite versehen, da die mit seitlichen Schlitten schnell springen. Wenn eine Muffel im Boden springt, soll sie sofort ersetzt werden, da die Proben, welche über dem Sprung zu stehen kommen, spritzen und somit verderben. Die abgewogene Silberprobe wird in eine kleine Düte aus silber-

freier Folie gebracht. Das käufliche Blei ist zu diesem Zwecke rein genug, da dessen Silbergehalt gegenwärtig nur etwa 0,08 auf's Tausend beträgt. Nach der Füllung wird die Düte geschlossen und zu einer Kugel zusammengerollt; 20 bis 30 solcher Kugeln werden gleichzeitig cupellirt und jedesmal einige Proben mit reinem Silber zur Bestimmung der Absorption mit eingesetzt. Bei richtiger Temperatur kommen Verluste nur durch Absorption vor, bei zu hoher Temperatur findet jedoch auch Verflüchtigung statt, wie bei dem Cupelliren der

Goldproben, welche bei einer höheren Temperatur erfolgt. In dem Flugstaub des Ofens ist immer etwas Silber mit Spuren von Gold zu finden. Bei der gewöhnlich benutzten Temperatur beträgt der Verlust bei einem Satz von 20 Proben nie mehr als 4 bis 6 auf's Tausend; bei 24 Proben beträgt er etwas mehr als 8 Th. auf's Tausend, bei 12 Stück vermindert er sich auf 2 Th. Die Abkühlung der Proben muss zur Vermeidung des Spratzens sehr langsam vor sich gehen.

Bei der Goldprobirung werden nur 2,5 Th. Silber zugesetzt. Die Probe wird in die Bleidüte, welche mit der nöthigen Menge Silber versehen ist, gebracht. Nach der Cupellirung wird das Metallkugelchen auf einem polirten Amboss mit einem polirten Hammer dünn ausgehämmt, aufgerollt und auf einem Draht über einer Flamme ausgeglüht. Zur Scheidung dient eine flache Schale mit Porzellandeckel, welcher 30 numerirte Löcher für das Probirrörchen hat (Fig. 23 u. 24). Um zu verhindern, dass die Probirröhren den Boden der Schale berühren, sind sie in der Mitte mit einem Wulst versehen. Am Boden haben sie drei kleine Löcher und etwa 2,5 cm vom Boden ein seitliches; über die Schale ist ein Helm mit Abzugsrohr gestülpt. Bei der Ausführung der Scheidung wird eine Schale mit schwacher, eine mit starker Säure gefüllt und auf der Flamme erhitzt; über der Schale mit schwacher Säure befindet sich der Deckel mit Probirrörchen, über der starken Säure ein gewöhnlicher Porzellanteller. Die gerollten Metallblättchen werden in die Rörchen gebracht, der Deckel wird auf die Schale gelegt und der Helm darüber gestülpt. Wenn die Reaction vorüber ist, wird die Platte abgehoben und zum Auswaschen der Proben über eine Schale mit heissem Wasser gelegt.

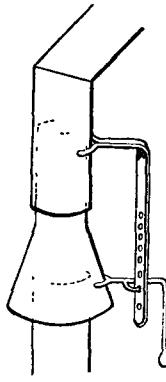


Fig. 22.

Hierauf werden die Proben genau 30 Minuten lang in der starken Säure (1,28) gekocht; es ist besonders darauf zu achten, dass ein lebhaftes Kochen stattfindet. Die Rörchen taucht man nun wieder in heisses Wasser und lässt sie abtropfen. Dann werden die

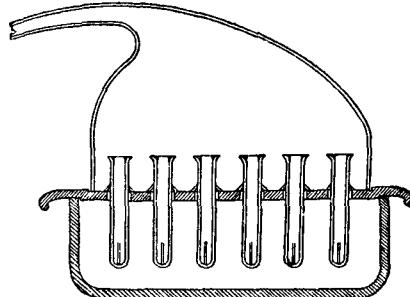


Fig. 23

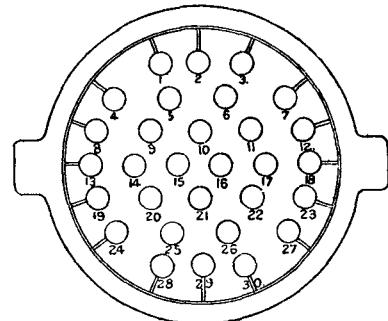


Fig. 24

einzelnen Rörchen in einem Gefäss mit destillirtem Wasser untergetaucht und umgestülpt, so dass die Probe durch das Wasser in einen auf dem Boden des Gefässes befindlichen porösen Tiegel fällt. Der Tiegel wird hierauf herausgenommen und in der Muffel geeglüht.

Lowe hat während 10 Jahren dieses Verfahren bei mehr als 90000 Proben gut bewährt gefunden; die einzigen beim Arbeiten nöthigen Vorsichtsmassregeln sind: 1. dass die schwache Säure genügend verdünnt wird und 2. die starke Säure lebhaft kocht; 3. darf das zweite Kochen nicht mehr und nicht weniger als 30 Minuten dauern. Bei jedem Satze wird auch eine Probe von reinem Golde mitbehandelt; denn bei der Scheidung geben die hochkarätigen immer etwas zu viel, die niedrigkarätigen etwas zu wenig. Das Zuviel beträgt bei 22 Karat =  $916,6 : 1000$ , 0,06 bis 0,07 auf's Tausend; bei 15 Karat =  $625 : 1000$  bis 18 Karat =  $750 : 1000$  gewöhnlich 0; bei 9 Karat oder  $325 : 1000$  beträgt der Verlust 0,06 bis 0,08 auf's Tausend. Das Zuviel beruht auf Zurückhaltung von etwas Silber; wird aber gleichmässig gearbeitet, so sind diese Fehler constant. Bei der Cupellirung des Goldes ent-

steht ein Verlust durch Absorption, der, wenn immer gleichviel Blei verwendet wird, bei den verschiedenen Feinheitsgraden nahezu gleich ist und 0,70 bis 0,75 auf's Tausend beträgt.

v. R.

Zur Bestimmung des Siliciums in Eisen erwärmt Clerc (C. r. industr. min. 1889 S. 107) 1 g der gepulverten Probe mit 15 bis 20 cc Wasser, 8 bis 10 cc Brom und 75 cc Salzsäure auf 100°. Nach beendetem Lösung verdünnt er mit 200 bis 300 cc heissem Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand, glüht und wiegt die Kieselsäure. Das Verfahren soll wenig Zeit in Anspruch nehmen und genau sein.

Zur Untersuchung von Chromeisen werden nach R. Fresenius und E. Hintz (Z. anal. 1890 S. 28) 5 g der Probe in einem Porzellanschiffchen in einem luftfreien getrockneten Chlorstrom allmählich erhitzt; der austretende Gasstrom wird durch zwei Pélidot'sche Röhren geführt, welche Wasser enthalten. Nach etwa 3 bis 4 Stunden ersetzt man die Vorlagen durch eine etwas Wasser enthaltende Pélidot'sche Röhre, verdrängt das in dem Glasrohr befindliche Chlor durch trockne Kohlensäure, leitet dann sauerstofffreien, trocknen Wasserstoff durch die Röhre und erhitzt das Schiffchen und die Stelle der Röhre, an welcher sich die grösste Menge des ansulmirten Chromchlorids befindet, andauernd zu gelindem Glühen, um einen Theil desselben in Chromchlorür überzuführen und dadurch das Chromchlorid in Wasser löslich zu machen. Das Schiffchen enthält dann ausgeschiedenen Kohlenstoff, Graphit, Schlacke, meist Anteile von Chromeisen, welche der Einwirkung des Chlors entgangen sind, ferner Manganchlorür und nicht selten auch noch geringe Mengen von Chlorverbindungen des Chroms und Eisens. Man behandelt seinen Inhalt mit Wasser, filtrirt, wäscht aus, trocknet, äschert das Filter ein, erhitzt den Rückstand in einem in ein Glasrohr geschobenen Porzellanschiffchen im trocknen Sauerstoff, um den Graphit vollständig zu verbrennen, erhitzt dann im Wasserstoffstrom, um etwaiges Eisenoxyd zu reduciren, schiebt das Schiffchen wieder in eine neue Glasröhre, fügt die früher benutzten Vorlagen wieder an und erhitzt auf's Neue im Chlorstrom, bis sich ein weiteres Sublimat nicht mehr bildet und der Inhalt des Schiffchens weiss erscheint. Den Inhalt des Schiffchens erhitzt man mit Wasser, filtrirt, wäscht die ungelöst gebliebene Schlacke mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht, wägt.

Den Inhalt der bei der zweiten Chlorbehandlung benutzten Glasröhre erhitzt man, wie angegeben, zunächst im Wasserstoffstrom, behandelt dann den Inhalt beider Glasröhren in demselben mit Wasser und einer gemessenen Menge Salzsäure von 1,1 spec. G., vereinigt die erhaltenen Lösungen mit dem Inhalte der Vorlagen und der beim Auswaschen der Schlacke erhaltenen Flüssigkeit. Sollte die Lösung auch nach längerem Stehen nicht klar sein, oder sollte sich in derselben ein Bodensatz finden, so filtrirt man sie, wäscht den Inhalt des Filters aus, spritzt denselben in eine Platinschale ab, fügt die Filterasche hinzu, verdampft bis auf einen kleinen Rest, trocknet diesen mit einer Mischung von gleichen Theilen Soda und Kaliumchlorat, erhitzt zum Schmelzen, weicht mit Wasser auf und verdampft in einer Porzellanschale unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne. Den Rückstand befeuchtet man mit einer gemessenen Menge Salzsäure von 1,1, fügt Wasser zu, filtrirt einen etwa gebliebenen Rückstand (a) ab, und wäscht ihn aus. Ein hier erhaltenes Filtrat wäre zur Hauptlösung zu setzen. — Man fügt allmählich eine berechnete Menge Soda zu, so dass in der Flüssigkeit noch etwa 4 Proc. der Salzsäure von 1,1 spec. G. frei bleiben und behandelt die Lösung andauernd mit Schwefelwasserstoffgas, lässt absitzen, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, behandelt ihn mit etwas Brom enthaltender Salzsäure, filtrirt, wäscht aus, nimmt den Bromüberschuss durch Ammon weg, säuert mit Salzsäure an und behandelt diese Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff. Entsteht hierdurch kein Niederschlag, so fügt man die Lösung zur Hauptlösung. Entsteht dagegen einer, so filtrirt man denselben ab und fügt das Filtrat zur Hauptlösung. Der Niederschlag enthält Kupfer, Blei, Arsen, Antimon; die Hauptlösung, welche Chromchlorid, Eisenchlorid und Chloralkalimetalle enthält, verdampft man zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne. Den Rückstand befeuchtet man mit Salzsäure, fügt nach längerem Stehen Wasser hinzu, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus, trocknet ihn und äschert das denselben enthaltende Filter zugleich mit dem den Niederschlag (a) enthaltenden Filter (wenn ein solches vorhanden ist) ein. Ist der Glührückstand weiss, so wägt man ihn und bestimmt die Kieselsäure durch Verflüchtigung mit Flusssäure. Ist der Glührückstand nicht weiss, so schmilzt man ihn im Platintiegel mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Salpeter, weicht die Schmelze mit Wasser auf, verdampft mit Salzsäure zur Trockne, behandelt mit Salz-

säure und Wasser, filtrirt, wäscht aus und fügt das Filtrat zur Hauptlösung, den Niederschlag glüht man, wägt und behandelt mit Flusssäure.

Die Hauptlösung behandelt man mit Chlorgas und erhitzt die Flüssigkeit in einer Porzellanschale, bis das freie Chlor vollständig ausgetrieben, und die Flüssigkeit soweit verdampft ist, dass sie etwa 1 l beträgt. Man bringt sie in eine Kochflasche, fügt eine Lösung von Natriumcarbonat zu, bis die freie Säure beinahe abgestumpft ist, dann zu der noch klaren Flüssigkeit reinen kohlensauren Baryt, bis ein Theil desselben ungelöst bleibt. Man schüttelt wiederholt um, lässt dann absitzen und wäscht den Niederschlag vollständig aus. Die abgezogenen Flüssigkeiten, welche Mangan, Nickel, Kobalt und Zink enthalten, filtrirt man, löst den Niederschlag in Salzsäure und bringt die Flüssigkeit genau auf 1 l. Man setzt Wasser zu, erhitzt fast zum Sieden, setzt vorsichtig verdünnte Schwefelsäure zu, um den Baryt eben vollständig auszufällen, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab, bringt denselben in eine Porzellanschale, übergiesst ihn mit Salzsäure, verdampft dieselbe bis auf einen kleinen Rest, setzt Wasser zu, filtrirt nach einigen Stunden, wäscht mit Wasser aus und wiederholt diese Behandlung mit Salzsäure in gleicher Weise noch zwei Mal, um alle Antheile von Eisen- und Chromoxyd, welche dem schwefelsauren Baryt anhaften, zu entfernen. Sämtliche von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeiten verdampft man zunächst in einer Porzellanschale, sodann in einer kleinen Platinschale bis auf einen geringen Rest, fügt vorsichtig Natriumcarbonat zu bis zum Vorwalten, dann 5 g einer Mischung von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Kaliumchlorat, trocknet und erhitzt allmählich zum Schmelzen. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht aus, trocknet das Filter, auf welchem sich ein Theil des Eisenoxyds befindet, äschert es in der den Rest desselben noch enthaltenden Platinschale ein, setzt wieder 4 g der Mischung aus Soda und Kaliumchlorat zu, schmilzt und behandelt die Schmelze wieder mit heissem Wasser. Die Glasgefässe werden durch die stark alkalischen Lösungen stark angegriffen und daher durch Platin- oder auch Porzellangefässe ersetzt. Den Rückstand löst man in Salzsäure, fällt mit Ammon und bestimmt das Eisenoxyd wie üblich. Die alles Chrom als Alkalichromat enthaltende Lösung säuert man mit Salzsäure an und fügt Ammon zu, bis die Flüssigkeit eben alkalisch ist. Entsteht dadurch so-

gleich oder nach längerem Stehen ein weisser, flockiger Niederschlag, so ist derselbe abzufiltriren, auszuwaschen und zu wägen; er kann Thonerde, phosphorsaure Thonerde, ein Rest von Kieselsäure oder Titansäure oder ein Gemenge dieser Stoffe sein. Die Chromlösung versetzt man mit einer genügenden Menge Salzsäure, fügt etwas Weingeist zu, erhitzt in einer Porzellanschale, bis alles Chrom in Chromchlorid übergeführt ist, fällt das Chrom mit Ammon als Oxydhydrat und bestimmt es wie üblich als Oxyd. Enthält das Chromeisen Phosphor und ist die daraus entstandene Phosphorsäure nicht, oder nicht vollständig, mit Thonerde abgeschieden worden, so fällt dieselbe mit dem Chromoxydhydrat nieder, muss daher vom Gewicht des geglühten Niederschlags abgezogen werden.

Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs, des Phosphors und des Schwefels behandelt man wiederum 5 g Chromeisen im Chlorstrom, digerirt den Inhalt des Schiffchens unter Zusatz von etwas Chromchlorürlösung andauernd mit Wasser und Salzsäure und giesst durch ein Asbestfilter. Sollten noch Antheile von Chromeisen vorhanden sein, so müsste das ungelöst Gebliebene nochmals im luftfreien Chlorstrom erhitzt werden, sonst wäscht man den Rückstand aus und behandelt den Filterinhalt wie üblich mit Chromsäure und Schwefelsäure, um die Gesamtmenge des Kohlenstoffs in Kohlensäure überzuführen und so zu bestimmen. Den Inhalt aller Vorrägen, welcher allen Schwefel und Phosphor des Chromeisens in Form von Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält, verdampft man zunächst unter Zusatz von etwas Chlornatrium zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden und bestimmt Schwefelsäure und Phosphorsäure wie gewöhnlich.

Bei Herstellung von Aluminium, Magnesium, Calcium oder Strontium aus dem Haloidsalze des zu gewinnenden Metalles durch den elektrischen Strom empfiehlt A. Feldmann (D.R.P. No. 50 370) Zusatz von Magnesia, Kalk, Strontian oder Baryt, und zwar von einem solchen dieser Oxyde, dessen Metall elektropositiver ist als das zu gewinnende Metall. (?)

Zur Untersuchung von Ferrochrom schmilzt A. Ziegler (Dingl. 274 S. 513) 0,5 g der gepulverten Probe mit a) Natriumnitrat, b) Mischung von 240 Th. Natriumcarbonat mit 160 Th. Kaliumnitrat oder c) Mischung von 4 Th. vorher geschmolzenem Chlornatrium, 1 Th. vorher geschmolzenem

Natriumcarbonat und 1 Th. chlorsaurem Kalium, oder er behandelt erst mit Salzsäure und bringt dann den Rückstand in Schmelze.

Bei Anwendung des Schmelzmittels c) darf man nur kurze Zeit über der Bunsenflamme erhitzten, bis eben ruhiger Fluss eingetreten ist, da bei längerem Schmelzen das gebildete chromsaure Alkali wieder zersetzt und die Schmelze weiss wird. Der Schmelzrückstand von der Wasserlösung der Schmelze wird dann mit concentrirter Salzsäure längere Zeit gekocht. Man erzielt in diesem Falle meist eine völlige Lösung der darin befindlichen, überhaupt in Salzsäure löslichen Bestandtheile.

Bei vorheriger Schmelzung mit Schmelze c) von Ferrochrom löste Salzsäure z. B. aus dem Schmelzrückstande 42 Proc. des vorhandenen Chroms. Ist dies nicht der Fall, so schmilzt man den in Salzsäure unlöslichen Rückstand noch so oft mit irgend einem der angegebenen Schmelzmittel, bis nachherige Lösung des Rückstandes in Salzsäure erzielt wird.

Man kann dann wässrige Schmelzlösung und salzaure Rückstandslösung vereinigt oder getrennt verarbeiten. Im ersten Falle vereinigt man die beiden Flüssigkeiten so, dass überschüssige Salzsäure vorhanden ist, dampft zur Trockne ein und erhitzt etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde zur Abscheidung der Kieselsäure auf etwa 120°, nimmt mit Wasser und Salzsäure auf und filtrirt. Der Rückstand wird geglättet und gewogen. Man behandelt nun mit Flusssäure, dann mit Schwefelsäure und Ammoniakwasser (oder nur mit  $\text{NH}_4\text{Fl}$ ), bis man sicher ist, dass alle Kieselsäure verjagt und man nur etwa vorhandene Oxyde von Eisen bez. Mangan und Chrom im Tiegel hat.

Der Gewichtsverlust, unter Berücksichtigung der verwandten Filter, gibt dann den Kieselsäuregehalt an. Hat man in dieser Weise gearbeitet und ist ein nennenswerther Rückstand geblieben, so ist derselbe in Salzsäure zu lösen, mit Natriumcarbonat zu fällen und nach dem Veraschen mit einem der drei genannten Schmelzmittel zu behandeln, um sicher zu sein, dass sich nun alles Chrom im Filtrate befindet. Erhält man eine gelbe Schmelze, so ist dieselbe in Wasser zu lösen und dem Filtrate von der Kieselsäureabscheidung zuzufügen.

Man bringt die Lösung zum Kochen, fügt soviel einer Lösung von unterphosphorigsaurem Natron in Wasser (200 g  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$  in 400 cc Wasser) zu, bis rein grüne Färbung ohne gelben Stich erzielt ist, versetzt noch heiss unter Umrühren mit in Wasser aufgeschlemmt Zinkoxyd in geringem Überschusse, filtrirt unter Absaugen möglichst rasch, wäscht mit heissem Wasser aus, löst

das alles Chrom enthaltende Zinkoxyd aus dem Filter mit heisser verdünnter Salzsäure, wiederholt Desoxydation und Fällung, löst in Salzsäure, fällt mit etwas überschüssigem Ammoniakwasser, filtrirt unter Absaugen, löst nochmals in heisser verdünnter Salzsäure und fällt wieder mit Ammoniak in geringem Überschusse. Nach Filtriren des Niederschlages und vorsichtigem Veraschen desselben hat man in der Regel fast eisenfreies Chromoxyd im Tiegel.

Chromstahl wird durch Kupferammoniumchlorid zersetzt.

Technisches Wolframmetall wird geröstet, dann mit Natronkali geschmolzen oder direct mit Natronalpeter oder Natriumbisulfat geschmolzen. Ferrowolfram wird mit Königswasser abgedampft. Wolframsäure bleibt fast völlig zurück.

Ueber die Herstellung schwer reducierbarer Metalle veröffentlicht A. J. Rogers (J. Frankl. 128 S. 486) seine Versuchsergebnisse. Mit dem Aufwande einer elektrischen Pferdekraft will er in 24 Stunden 2,5 bis 3 k Natrium herstellen, vorausgesetzt, die Apparate halten genügend, um ein ununterbrochenes Arbeiten zu ermöglichen. Dadurch, dass man bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium oder Chlorkalium in hessischen Tiegeln Blei oder Zinn als Kathoden benutzt, erhält man Legirungen der Alkalimetalle mit diesen Metallen. Dieselben zeichnen sich dadurch aus, dass sie die Tiegel wenig oder gar nicht angreifen, also auch kein Silicium aus der Kieselsäure aufnehmen.

Es wurden Legirungen von 1 Th. Natrium mit 9 Th. Blei bis zu dem Verhältnisse von 1 Th. Natrium mit 1,7 Th. Blei erhalten. Die natriumreicheren Legirungen lassen sich leicht mit dem Messer schneiden und wirken sehr energisch auf Wasser ein. Die Zinn-Natrium-Legirungen besitzen ähnliche Eigenschaften.

Bei einer Reihe von Versuchen wurde dem Chlornatrium Kryolith beigemischt, doch entstand nur eine geringe Menge Aluminium, im wesentlichen Bleinatrium oder Zinnnatrium, welche von dem Aluminium getrennt waren. Durch Umsetzung von geschmolzenem Kryolith mit den Bleinatrium- oder Zinnnatrium-Legirungen wurde dann reines (?) Aluminium erhalten.

In einem Falle wurden bei Benutzung eines Stromes von 24 Volt und 80 Amp. und vier hintereinander geschalteter Tiegel für die elektrische Pferdekraft in 24 Stunden 0,5 k Aluminium erhalten. (Vgl. d. Z. 1889 S. 39, 134, 163, 186, 415, 491, 587.) B.

Zur Herstellung galvanischer Niederschläge auf Eisen empfehlen A. Schaad und R. Falk (D.R.P. No. 49 826) ein Bad aus Zinksulfat oder Zinkchlorid, Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid, Quecksilberchlorid und Citronen-, Wein- oder Essigsäure in wässriger Lösung (vgl. d. Z. 1889 S. 415).

Zur Herstellung eines reinen Zinkniederschlages benutzt man ein Bad, welches erhalten wird durch Lösen von 5 k Zinksulfat oder 3 k Zinkchlorid oder 6 k Zinkacetat oder Zinkoxalat in 100 l Wasser, zu welcher Lösung man 10 g Citronen-, Wein- oder Essigsäure zusetzt. Die organische Säure muss während der Benutzung des Bades von Zeit zu Zeit wieder erneuert werden.

Für die Herstellung eines zinnhaltigen Zinkniederschlages benutzt man ein Bad, welches erhalten wird, wenn man in 100 l Wasser 3 k Zinkchlorid, darauf 150 g Citronen-, Wein- oder Essigsäure in 600 cc Wasser und hierin Zinnchlorid bis zur Sättigung löst, worauf beide Lösungen miteinander vereinigt werden. Die organische Säure wird von Zeit zu Zeit erneuert. Das Bad zur Herstellung eines quecksilberhaltigen Zinkniederschlages wird erhalten, indem man eine Lösung von 6 k Zinksulfat oder 4 k Zinkchlorid oder 8 k Zinkoxalat in 100 l Wasser bis zum Sieden erhitzt und unter stetem Umrühren 150 g Quecksilberchlorid zufügt; die so erhaltene Lösung kann nach dem Erkalten als elektrolytisches Bad ebenfalls unter zeitweisem Ersatz der organischen Säure benutzt werden.

Bei Verwendung dieser Bäder benutzt man eine der Grösse der Kathode angemessene Zinkplatte als Anode, ausgenommen bei der Anwendung des Zink-Zinnbades, für welches zweckmässig eine Anode aus 98 Proc. Zink und 2 Proc. Zinn zur Benutzung gelangt.

Um Eisen und Stahl gegen Rost zu schützen, werden die Gegenstände nach J. Ewart (D.R.P. No. 49 827) mit Schmirgel, dann mit verdünnter Salpetersäure abgerieben, mit Wasser gewaschen, rothwarm gemacht und in Castoröl abgekühlt.

### Glas, Thon, Cement.

Thonerdehaltiges Glas. R. Weber (Verh. Gewerbfl. Sitzb. 1889 S. 189) fand beim Schmelzen folgender Gemenge:

	I	II
Sand . . . . .	79,0	79,0
Kalkspath . . . . .	6,2	6,2
Potasche . . . . .	9,0	9,0
Soda . . . . .	19,3	19,3
Kaolin . . . . .	—	10,0

den thonerdehaltigen Satz (II) völlig blank verschmolzen, während der thonerdefreie Entglasung zeigte. Bei hohem Kalkgehalt hindert die Thonerde die Entglasung nicht. Von zwei Sätzen:

	I	II
Sand . . . . .	48,4	60,4
Kaolin . . . . .	25,0	—
Kalkspath . . . . .	36,0	36,0
Soda . . . . .	5,5	5,5

schmolz I bald zusammen, II blieb unverglast.

Kalkmörtel soll nach C. G. Reissert und M. Schmetz (D. R. P. No. 48946) durch Zusatz einer Lösung von unterschweflige sauren Alkalien und Glycerin bedeutend an Bindekraft, Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse gewinnen.

## Apparatus.

Correctionen der Thermometerablesungen für den herausragenden Faden bestimmte E. Rimbach. Zu den (etwas gekürzt wiedergegebenen) Tabellen (S. 53) ist zu bemerken, dass Stabthermometer, wohl in Folge der durch den massiven Stab leichter vor sich gehenden Wärmeableitung, im Allgemeinen grössere Depressionen zeigen als Einschlussthermometer, und dass diese Depressionen innerhalb der beiden Klassen von Instrumenten bis zu einer Temperatur von  $180^{\circ}$  mit der Gradlänge der Thermometer steigen. Bei höherer Temperatur als  $180^{\circ}$  verschwand der Einfluss der Gradlänge. Es konnten also nur Instrumente von annähernd gleichen Grössenverhältnissen mit einander verglichen werden, und man wählte hierzu von Einschlussthermometern eine Gruppe von etwa 1 mm, von Stabthermometern eine solche von 1 bis 1,5 mm Gradlänge.

Für die bis  $100^{\circ}$  gehenden sog. Normalthermometer mit einer Gradlänge von etwa 4 mm war ein Unterschied zwischen Stab- und Einschlussthermometer nicht bemerkbar:

Corrections für den herausragenden Faden bei  
sog. Normalthermometern aus Jenaer Glas  
(Stab- und Einschluss-) 0 bis 100° in  $\frac{1}{10}$  getheilt.  
Gradlänge etwa 4 mm.

Correctionen für den herausragenden Faden bei Einschlussthermometern aus Jenaer Glas  
(0 bis 360°), etwa 1 mm Gradlänge.

$t - t^0 =$	70	80	90	100	110	120	130	140	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220				
$n = 10$	0,01	0,01	0,03	0,04	0,06	0,07	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,19	0,20	0,21	0,21	0,21					
20	0,08	0,12	0,14	0,19	0,23	0,25	0,27	0,28	0,29	0,30	0,32	0,34	0,36	0,38	0,40	0,42	0,45	0,47	0,49	0,50	0,52	0,53	0,54				
30	0,25	0,28	0,32	0,36	0,39	0,42	0,45	0,48	0,50	0,52	0,54	0,57	0,60	0,63	0,66	0,70	0,73	0,76	0,78	0,80	0,82	0,84	0,87				
40	0,30	0,35	0,41	0,48	0,54	0,60	0,63	0,67	0,71	0,74	0,77	0,80	0,84	0,87	0,92	0,96	1,00	1,04	1,08	1,11	1,14	1,17	1,20				
50	0,41	0,46	0,52	0,59	0,70	0,79	0,84	0,89	0,93	0,96	0,98	1,01	1,05	1,10	1,16	1,22	1,28	1,33	1,38	1,42	1,45	1,49	1,53				
60	0,52	0,60	0,68	0,79	0,89	0,99	1,07	1,11	1,15	1,18	1,23	1,28	1,33	1,40	1,46	1,52	1,58	1,64	1,70	1,74	1,78	1,82	1,87				
70	0,63	0,74	0,85	0,98	1,11	1,20	1,28	1,32	1,38	1,41	1,45	1,50	1,56	1,63	1,70	1,77	1,84	1,92	1,99	2,06	2,11	2,17	2,21				
80	0,75	0,87	1,01	1,15	1,28	1,38	1,47	1,53	1,61	1,65	1,70	1,76	1,83	1,91	1,98	2,06	2,14	2,22	2,29	2,36	2,42	2,48	2,54				
90	0,87	0,99	1,13	1,28	1,45	1,62	1,75	1,82	1,86	1,89	1,94	2,00	2,08	2,16	2,25	2,34	2,43	2,52	2,60	2,68	2,75	2,82	2,89				
100	0,98	1,12	1,29	1,47	1,65	1,82	1,96	2,03	2,08	2,13	2,20	2,28	2,37	2,46	2,55	2,64	2,73	2,83	2,92	3,00	3,09	3,17	3,24				
110					1,70	1,90	2,05	2,19	2,29	2,34	2,38	2,43	2,50	2,58	2,67	2,77	2,87	3,00	3,13	3,25	3,36	3,44	3,52	3,60			
120						1,88	2,10	2,28	2,42	2,49	2,55	2,60	2,68	2,78	2,89	3,01	3,13	3,25	3,37	3,49	3,59	3,69	3,78	3,87	3,96		
130							2,90	2,52	2,67	2,75	2,81	2,86	2,95	3,03	3,17	3,30	3,44	3,58	3,70	3,81	3,92	4,02	4,12	4,23	4,33		
140								2,54	2,75	2,90	2,97	3,05	3,12	3,22	3,35	3,49	3,62	3,75	3,88	4,01	4,12	4,24	4,36	4,48	4,58	4,69	
150									3,17	3,32	3,43	3,55	3,67	3,80	3,94	4,07	4,20	4,33	4,46	4,58	4,71	4,83	4,95	5,06			
160										3,35	3,56	3,68	3,80	3,93	4,06	4,20	4,35	4,50	4,64	4,78	4,92	5,06	5,20	5,33	5,45		
170											3,88	3,96	4,08	4,21	4,36	4,51	4,66	4,81	4,96	5,11	5,26	5,40	5,54	5,68	5,82		
180												4,10	4,23	4,37	4,51	4,67	4,83	4,99	5,15	5,31	5,47	5,63	5,78	5,92	6,07	6,22	
190																5,19	5,35	5,51	5,67	5,83	5,99	6,15	6,31	6,46	6,61		
200																	5,68	5,85	6,01	6,18	6,34	6,50	6,66	6,82	6,98		
210																		6,22	6,35	6,54	6,70	6,87	7,04	7,21	7,37		
220																			6,65	6,85	7,05	7,24	7,44	7,62	7,82		

Correctionen für den herausragenden Faden bei Stabthermometern aus Jenaer Glas  
(0 bis 360°), 1 bis 1,6 mm Gradlänge.

$t - t^0 =$	70	80	90	100	110	120	130	140	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220
$n = 10$	0,02	0,03	0,05	0,07	0,09	0,11	0,13	0,17	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23	0,25	0,27	0,28	0,30	0,32	0,33	0,35	0,36	0,37	0,38
20	0,13	0,15	0,18	0,22	0,26	0,29	0,32	0,38	0,43	0,45	0,46	0,48	0,49	0,51	0,53	0,55	0,57	0,59	0,61	0,62	0,64	0,65	0,67
30	0,24	0,28	0,33	0,39	0,44	0,48	0,53	0,59	0,65	0,68	0,70	0,72	0,74	0,76	0,78	0,81	0,83	0,85	0,88	0,90	0,93	0,95	0,97
40	0,35	0,41	0,48	0,56	0,62	0,68	0,74	0,82	0,88	0,91	0,94	0,97	0,99	1,02	1,04	1,07	1,10	1,13	1,16	1,19	1,22	1,25	1,28
50	0,47	0,58	0,62	0,72	0,81	0,88	0,95	1,03	1,10	1,14	1,17	1,21	1,24	1,28	1,31	1,34	1,37	1,41	1,44	1,48	1,52	1,55	1,59
60	0,57	0,66	0,77	0,89	1,00	1,09	1,17	1,25	1,34	1,38	1,42	1,46	1,50	1,54	1,58	1,62	1,66	1,70	1,74	1,78	1,82	1,86	1,90
70	0,69	0,79	0,92	1,06	1,19	1,30	1,39	1,47	1,57	1,62	1,67	1,72	1,76	1,81	1,86	1,90	1,94	1,99	2,04	2,08	2,13	2,18	2,23
80	0,80	0,91	1,05	1,21	1,37	1,52	1,62	1,71	1,82	1,88	1,94	2,00	2,05	2,10	2,15	2,19	2,24	2,28	2,33	2,38	2,44	2,50	2,55
90	0,91	1,04	1,19	1,38	1,56	1,73	1,86	1,96	2,07	2,13	2,20	2,26	2,31	2,37	2,42	2,48	2,53	2,59	2,64	2,70	2,76	2,82	2,89
100	1,02	1,18	1,35	1,56	1,79	1,97	2,09	2,18	2,29	2,37	2,45	2,52	2,58	2,64	2,70	2,76	2,82	2,88	2,94	3,01	3,08	3,15	3,23
110																							
120																							
130																							
140																							
150																							
160																							
170																							
180																							
190																							
200																							
210																							
220																							

Auslaugeapparat. A. Vivien (Sucrer. 34 No. 5) füllt 100 g Rübenschnitzel in ein Metallsieb  $E$  (Fig. 26), welches in den Behälter  $G$  gesetzt wird, erwärmt das Wasserbad  $T$  auf 80°, füllt in das innere Gefäß etwa 250 cc Wasser von ebenfalls 80°, lässt dieses nach 3 Minuten ablaufen und wiederholt die Auslaugung, bis 1 l Lösung erzielt ist, welche in bekannter Weise untersucht wird.

Bei Ausführung vieler Untersuchungen stellt man mehrere solcher Auslaugegefässe in ein gemeinschaftliches Wasserbad  $C$  (Fig. 25), welches vom Kessel  $A$  aus warm gehalten wird. Cylinder mit ununterbrochen wirkenden Hebern  $F$  erhalten einen Einsatz von 50 g Schnitzel, auf welche man aus dem Behälter  $B$  durch Hähne  $v$  ununterbrochen erwärmtes Wasser fliessen lässt, bis

die erforderliche Menge Lösung in die Kolben unter den Abflussrohren  $P$  gesammelt ist.

Bei Versuchen über die passendste Ausführung der Diffusion verwendet man die erforderliche Anzahl Gefäße. Will man verschiedene Temperaturen anwenden, so erhält jedes Gefäß ein besonderes Wasserbad  $T$  (Fig. 26) mit Zufluss  $S$  und Abfluss  $V$ . Bei gleichartigen Temperaturen

diese zwei Zweige mit den beiden anderen vorher beschatteten vertauscht werden können. In der schematischen Fig. 27 mögen  $b_1, b_3$  die belichteten,  $b_2, b_4$  die beschatteten Bolometerzweige,  $K$  die Batterie,  $G$  das Galvanometer sein. Dann geben die Pfeile die Richtung des positiven Stroms an; derselbe nimmt in  $G$  die umgekehrte Richtung, wenn  $b_2, b_4$  bestrahlt,  $b_1, b_3$  bedeckt werden.

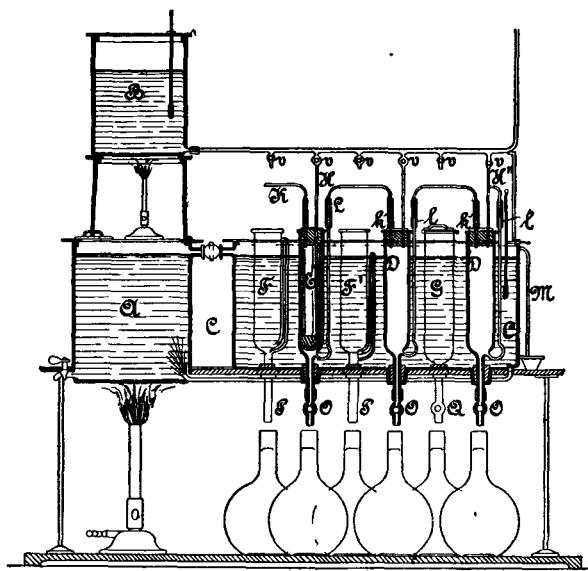


Fig. 25

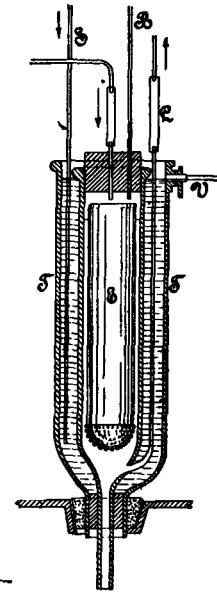


Fig. 26.

verwendet man das gemeinsame Wasserbad  $C$  mit Überlauf  $M$ . Die einzelnen Auslaugbehälter werden dann durch Rohre  $KL, k l$  verbunden, so dass die Flüssigkeit wie bei einer Diffusionsbatterie der Zuckerfabriken kreist.

Auf eine runde Ebonitscheibe mit etwas vorstehendem Rande und geeigneten Ausschnitten versehen, sind neben einander zwei kleine Ebonitrahmen von 1 qc lichter Weite mittels der Schräubchen  $s$  (Fig. 28) befestigt. Auf die Rähmchen sind je zwei Platindrähte

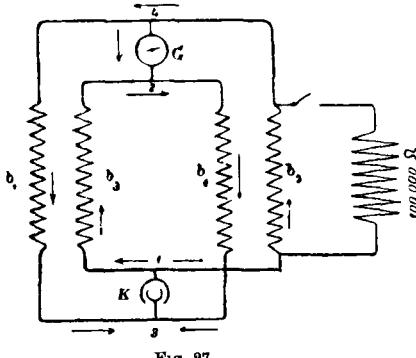


Fig. 27.

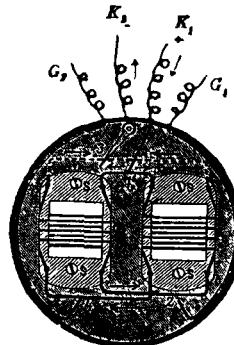


Fig. 28

Zur Messung der Wärmestrahlung brennender Gase verwandte R. v. Helmholtz (vgl. S. 17) das Bolometer. Das selbe unterscheidet sich von dem Langley'schen dadurch, dass statt eines Zweiges der Wheatstone'schen Brücke stets zu gleicher Zeit zwei diagonal gelegene bestrahlt werden, und dass durch eine Verschiebungsvorrichtung

von 0,06 mm Dicke und 20 cm Länge parallel aufgewickelt und zwar so, dass sie sich gegenseitig möglichst wenig verdecken. Die Enden der 4 Drähte sind durch die 8 Löcher in den Ecken der Rahmen gezogen und dann ganz nach dem Schema der Fig. 27 verbunden. Wie dort sind die Eckpunkte der Brücke, von welchen die

kupfernen Zuleitungsdrähte nach der Batterie und dem Galvanometer gehen, durch die Zahlen 1, 2, 3, 4 bezeichnet. Endpunkt 3 ist nicht wie die anderen gelöthet, sondern besteht in einem Schleifcontact, weil es unmöglich ist, den Widerstand der Drähte genau von vornherein so abzulegen, dass das Galvanometer die Null-Lage behält, wenn ein Strom durch die Brücke geht. Auf der Rückseite der Ebonitplatte ist daher ein kleiner Zeiger angebracht, der auf einem etwas dickeren Stück des Brückendrahtes gleiten kann. Nachdem Galvanometer und Batterie angeschlossen ist, wird dieser Zeiger so lange verschoben, bis kein Strom mehr durch das Galvanometer fliesst; diese Einstellung bleibt ein für allemal. Die Bolometerdrähte hatten z. B. bei 0,06 Amp.

Versuche, die so gefundenen Verhältniszahlen der Galvanometermessungen in Wärmeeinheiten auf 1 qc auszudrücken, sind nicht ganz zum Abschluss gekommen, die gefundenen Zahlen somit noch nicht endgültig (vgl. nächstes Heft.)

### Wasser und Eis.

Wasseruntersuchung. Nach einer Flugschrift von F. A. R. Müller & Cp. schickte der Magistrat von Waldenburg zwei Proben Schlachthausabwasser vor und nach der Reinigung nach Pat. 31 864 (Fischer's Jahresb. 1885 S. 1192: Kalk, Kieselsäurehydrat und Thonerdesalze) an Prof. J. König. Nach dem am 4. Dec. 1889 erstatteten Gutachten enthielt 1 l Wasser mg:

	Aussehen	Geruch	Reaktion	Suspendirte Stoffe:			Gelöste Stoffe:								
				Unorganische	Organische	Darwin-Stickstoff	Unorganische (Glühverlust)	Organische (Glühverlust)	Darwin-Stickstoff	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff		Kalk	Magnesia	Chlor	Schwefelsäure
										in alkalischer Lösung	in saurer Lösung				
Ungereinigt	Blutig-roth, trübe	Nach Schlacht-abgängen	Neutral	475,0	697,5	75,5	577,5	757,5	135,3	179,2	204,8	105,0	57,6	106,5	271,0
Gereinigt	Hell	Keinen	desgl.	Spur	Spur	—	95,0	45,0	21,5	16,8	16,8	24,0	18,5	35,5	34,3

„Hiernach ist die Wirkung des Reinigungsverfahrens unverkennbar; indess entspricht die gereinigte Probe nicht ganz der ungereinigten und scheint eine Verdünnung gegenüber dem ungereinigten Wasser erfahren zu haben.“ J. König.

Am 8. Dec. 1889 bescheinigt der Magistrat: „dass selbstverständlich unsererseits eine Verdünnung des gereinigten Wassers nicht vorgenommen ist“.

(Es ist doch recht schade, dass der Niederschlag nicht mit eingeschickt bez. untersucht ist, um festzustellen, ob denn wirklich diese bedeutenden Mengen Chlor und Schwefelsäure mit gefällt sind, d. h. ob die Proben überhaupt zusammengehören. Vgl. S. 64 F.).

Die Einwirkung von Sinkstoffen auf die im Wasser befindlichen Mikroorganismen untersuchte B. Krüger (Z. Hyg. 7 S. 87). Darnach werden zwar die Bakterien durch niedersinkende Stoffe mit in die Tiefe gerissen, die Wirkung ist aber viel bedeutender, wenn zu der mechanischen Wirkung noch die chemische hinzukommt. Bei Reinigung von Wässern verdienen daher die letzteren den Vorzug.

Zur Bestimmung des Stickstoffes im Wasser u. dergl. ist nach B. Proskauer und M. Zülzer (Z. Hyg. 7 S. 186) das Wanklyn'sche Verfahren mit alkalischem

8,8 Ohm Widerstand, welcher sich um 0,27 Proc. für jeden Grad C. änderte; sie waren elektrolytisch mit Platinschwarz überzogen. Die Ebonitplatte wird in die Mitte eines Messingrohres eingesetzt, durch welches hindurch die 4 Zuleitungen nach den auf derselben befindlichen 4 Klemmschrauben führen. Die hinten mit einem berussten Deckel geschlossene Röhre liegt in einem kleinen Kasten und kann von Aussen durch eine Schraube bewegt werden. Zwei Daniell'sche Elemente dienen als Stromerreger. Die durch die Bestrahlung der Drähte bewirkte Erwärmung derselben wird durch die Widerstandsänderung derselben bestimmt. Die Ausschläge des Galvanometers sollen dabei nur dadurch erfolgen, dass die Öffnung des vorderen festen Diaphragmas freigelegt wird, wodurch Strahlung von einem bestimmt umgrenzten Bezirk des äusseren Raums zu der einen Drahthälfte gelangen kann, während die andere Hälfte durch einen seitlichen Theil des festen Metallschirms verdeckt bleibt. Wirksam ist somit nur die Differenz zwischen der Strahlung dieses Stück Schirms und der durch das geöffnete Loch eindringenden Strahlung. Damit erstere = 0 gerechnet werden kann, muss also der vordere Schirm mit den Drähten gleiche Temperatur haben, darf also nicht seinerseits durch Strahlung erwärmt werden. Hiervor schützt ihn der Holzkasten in genügender Weise.

Permanganat wenig geeignet, da selbst die in faulenden Abwässern vorhandenen, leicht zersetzbaren organischen Stoffe nur einen Theil ihres Stickstoffes als Ammoniak abgeben. Zu empfehlen ist das Kjeldahl'sche Verfahren. Zu beachten ist, dass durch sachgemäßes Erhitzen einer Lösung von Ammoniumsulfat in concentrirter Schwefelsäure weder eine Zersetzung, noch Verflüchtigung dieses Salzes eintritt, dass dies jedoch geschieht, sobald nicht allein die zu erhitzen Flüssigkeit, sondern auch die Wände des Gefäßes an einer Stelle, wohin Theilchen der siedenden Flüssigkeit gespritzt sind, von der Flamme getroffen werden. Diese Gefahr ist aber auch bei der Digestion von organischen Stoffen mit dem Säuregemisch vorhanden, und ist daher auf das Erhitzen bei der Stickstoffbestimmung in denselben zu achten. Es hat sich ausserdem als höchst wahrscheinlich herausgestellt, dass Verluste an Stickstoff durch chemische Umsetzungen dann stattfinden können, wenn man die mit dem Schwefelsäuregemisch zusammengebrachte Probe gleich von Anfang an einer starken Erwärmung, indem schnell bis zum Sieden erhitzt wird, aussetzt. Am sichersten ist es, die Probe erst durch allmähliches Erwärmen in der Säure möglichst zu lösen, dann langsam die Temperatur zu steigern, bis ein gelindes Sieden erfolgt. Die organischen Stoffe müssen vollständig durch die Digestion mit dem Säuregemisch zerstört sein, ehe man zur Destillation schreitet. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führt Verluste herbei, die um so grösser sind, je heftiger dieselbe verläuft und je unvollendeter die Zerstörung der organischen Stoffe durch die Digestion war. Zur schnellen und sicheren Durchführung der Oxydation bei Proben, welche reich an organischen Stoffen sind, z. B. bei Nahrungsmitteln, Abwässern, und zur quantitativen Überführung ihres Stickstoffes in Ammoniak eignet sich für je 20 cc des Säuregemisches<sup>1)</sup> sehr gut die Verwendung von 0,5 g wasserfreiem Kupfersulfat oder -oxyd in Gemeinschaft mit 1 g Quecksilber. (Vgl. S. 64.)

Die Bestimmung der organischen Stoffe in Wasser mit Kaliumpermanganat gibt nach L. van Itallie (Arch. Pharm. 227 S. 1009) bei Gegenwart von Chloriden unrichtige Resultate; bestimmte Beziehungen konnten aber nicht festgestellt werden.

Der Gehalt des Bodens an Bakterien nimmt nach J. Reimers (Z. Hyg. 7

<sup>1)</sup> 800 cc reine Schwefelsäure, 200 cc rauchende Schwefelsäure und 100 g Phosphorsäureanhydrid.

S. 307) schon in geringer Tiefe bedeutend ab; schon in 2 m Tiefe kann der Boden keimfrei sein. Dementsprechend kann auch das Grundwasser schon in geringer Tiefe keimfrei sein.

Zur Herstellung von Krystalleis sollen nach G. Naville (D.R.P. No. 49 546) die Gefrierzellen in Umdrehung versetzt werden.

Die Pictet'sche Flüssigkeit für Eismaschinen soll nach Pictet eine Verbindung  $\text{CSO}_4$  sein. A. Blümke (Ann. Phys. 36 S. 911) widerlegt die Pictet'schen Behauptungen; die käufliche Pictet'sche Flüssigkeit enthält nur 1 Mol.  $\text{CO}_2$  auf 32 Mol.  $\text{SO}_2$ .

### Unorganische Stoffe.

Die Schwefelgewinnung bei Girenti beobachtete F. A. Flückiger (Arch. Pharm. 227 S. 1035). Den Grubenarbeitern (Picconieri) bietet das Gestein geringe Schwierigkeit, so dass nicht eben häufig gesprengt werden muss. Grössere Geschicklichkeit erheischt der Aufbau der Gesteinstücke, wenn es sich um das Ausschmelzen des Schwefels handelt. Der Arditore, Anzünder, beurtheilt mit richtigem Blicke den Gehalt der Blöcke, welcher häufig zwischen 20 und 40 Proc. liegt, ihre Form und Grösse, auch wohl die Festigkeit, und thürmt sie in der gleichen Weise auf, wie man aus Kalkstein den Calcarone baut, um gebrannten Kalk zu gewinnen. Der Arditore säubert ringsum eine Stelle, gibt seinem Schwefel-Calcarone einen geneigten Boden, stapelt die besten Blöcke über- und nebeneinander auf, so dass sie fest zusammenschliessen, bedeckt sie mit geringerem Gestein und bekleidet endlich den Calcarone mit noch schwefelärmeren Stücken oder taubem Gestein. Alles muss so berechnet werden, dass der in Brand gesteckte Calcarone bis zu Ende ruhig fortbrennt; die 200 cbm, welche die grössten Calcaroni ungefähr enthalten, müssen thunlichst gleichmässig durchwärmten werden, um allen Schwefel abzugeben. Der Mantel des Calcarone hat namentlich die Aufgabe, die Züge, welche sich durch das Aussickern des Schwefels in dem inneren Aufbau erweitern und neu bilden, in ihrer Wirksamkeit so zu beschränken, dass nicht mehr Schwefel verbrennt und verdampft, als unvermeidlich ist. Der Calcarone erhält keinen anderen Brennstoff; Sicilien besitzt allzu wenig Holz und die Kohle stellt sich immer noch allzu hoch, davon abgesehen, dass sie wohl zur Bildung

von Schwefelkohlenstoff führen müsste. Die zum Ausschmelzen des Schwefels erforderliche Wärme muss durch Verbrennung des Schwefels selbst entwickelt werden; 1 Th. würde genügen, um 4 Th. Schwefel auf 115° zu bringen. Ohne Zweifel wird es auch gut sein, die Hitze nicht wesentlich höher zu treiben, da ja der geschmolzene Schwefel von 200° an eine viel weniger bewegliche Flüssigkeit darstellt. Dass man mit der theoretischen Menge Schwefel, welche in  $\text{SO}_2$  übergeführt wird, auch das Gestein genügend erwärmen muss, welches den Schwefel enthält, versteht sich; man muss sich nur darüber wundern, dass der wirkliche Verlust an Schwefel nur  $\frac{1}{3}$  statt  $\frac{1}{4}$  betragen soll.

Das Vorkommen von Schwefelwasserstoff und Schwefel im Stassfurter Salz-lager erklärt E. Pfeiffer (Arch. Pharm. 227 S. 1134) durch Reduction von Gyps durch organische Stoffe. Der in der Richtung auf Güsten hin verlegte neue anhaltinische Schacht (III) traf die Anhydritdecke bei 105 bis 133 m Teufe in fester Beschaffenheit, ebenso auch den Salzthon regelmässig abgelagert an, doch war letzterer an der Berührungsfläche mit dem Steinsalz in 1 m Mächtigkeit mit fingerdicken Schnüren krystallirten Schwefels durchsetzt.

Durch das Ergebniss eines Bohrloches war man auf Begegnung von Schwefelwasserstoff vorbereitet und so hatte man eine gute Lüftung, Ersatz der Grubenlampen durch elektrische Beleuchtung und Maassregeln für eine rasche Ausfahrt angeordnet. Das Steinsalz, welches man bei 141 m in fester Beschaffenheit erreicht hatte, liess beim weiteren Abteufen nur durch geringes Vordringen von Salzlauge aus dem im Schachte stehenden Diamantbohrloch auf das Vorhandensein eines Hohlräumes schliessen, als einem am einfallenden Stosse mit dem Bohren eines 2 cm weiten Sprengbohrloches beschäftigten Häuer etwa aus der Tiefe von 157 m her Schwefelwasserstoffgas in solcher Menge entgegengdrang, dass er sofort betäubt umfiel. Die Rettungsversuche kosteten durch Verzögerung der Ausfahrt während dieser selbst noch weiteren 6 der 9 Mitarbeiter das Leben. Binnen 5 Tagen hatte das Ausströmen des Gases noch derart zugenommen, dass man auf weniger als 30 bis 40 m dem Schachte überhaupt nicht mehr nahe kommen konnte. Den in der Nähe beschäftigten Arbeitern dürfte in diesem Falle Vorbinden eines nicht zu kleinen, mit Eisenvitriollösung (3 bis 5 : 100) getränkten Schwammes vor Mund und Nase und vielleicht sogar hier und da

Gurgeln mit einer derartigen Lösung zu empfehlen sein.

Zur Herstellung von Sauerstoff empfiehlt G. Kassner (Dingl. 274 S. 226) Calciumplumbat,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . Durch Erwärmen mit Alkalicarbonat zerfällt dieses in Calciumcarbonat und Bleisuperoxyd; letzteres gibt beim weiteren Erhitzen freien Sauerstoff; das zurückbleibende Gemenge von Bleioxyd und Calciumcarbonat geht beim stärkeren Erhitzen und Überleiten von Luft wieder in Calciumplumbat über.

Sodaschmelzen. L. Jahne (Dingl. 273 S. 571) versuchte der Sodaschmelze statt Kohle Koks als Reductionsmittel zuzusetzen, in der Annahme, dass Koks stickstofffrei sei (nicht der Fall; d. Red.) und so die Bildung von Ferrocyanat vermieden würde. Der Eisengehalt der carbonisirten Lauge war tatsächlich sehr gering. Dennoch wird Koks kaum praktisch brauchbar sein, weil die Schmelzen viel länger dauern als bei Verwendung von Kohle.

Zur Herstellung von Salzsäure und Magnesia aus Chlormagnesium werden nach P. de Wilde (D.R.P. No. 50155) die Vorschläge von Eschellmann (D.R.P. No. 17058: Glühen äq. Mengen von  $\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$ ) und Konther (D.R.P. No. 41351: Glühen von  $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ ) benutzt. Statt aber das basische Magnesiumsulfat oder die Magnesia-Chlorcalcium-Mischung mit Wasser auszulaugen, pulverisiert man diese gebrannten Rückstände und führt sie in eine neue Lösung von Chlormagnesium, z. B. in die Endlaugen der Stassfurter Salzindustrie ein. Die Mischung wird verdampft, bis sie teigartig geworden ist, und dann in einem Soda-sulfatofen calcinirt.

Der Rückstand, welcher reicher an Magnesia ist wie der vorhergehende, kann ein zweites, selbst ein drittes Mal zur Zersetzung neuer Mengen von Chlormagnesium gebraucht werden. Es bleibt schliesslich ein an Magnesia reicher Rückstand, welcher mit siedendem Wasser ausgelaugt wird; die Lösung von Magnesiumsulfat bez. von Chlorcalcium kann wieder in die Fabrikation zurückgehen. Zurück bleibt ein unlöslicher Rest von Magnesiumhydrat, der durch Brennen in Magnesia umgewandelt werden kann. Angeblich gewinnt man mehr als 90 Proc. des gebundenen Chlors als Salzsäure.

Zur ununterbrochenen elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen dienen nach O. Knöfler, W. Spilker und

C. Löwe (D.R.P. No. 49 627) eiserne, verbleite Gefäße *K* (Fig. 29) als Elektroden, welche durch sog. Diaphragmen *D* aus porösem Thon von den anderen Elektroden *A* getrennt sind. Um durch treppenartige Aufstellung der Bäder einen Kreislauf der Flüssigkeiten zu bewerkstelligen, sind die Gefäße *k* durch Überlaufrohre *r* verbunden, durch welche auch die mit *D* verbundenen Gasrohre *u* gehen. Außerdem sind die Kathoden- und Anodenräume oben durch die Flüssigkeitsverschlüsse *k* gasdicht verschlossen. Das Diaphragma *D* trägt einen Deckel *o*, der so in den rinnenförmigen Rand *d* passt, dass man leicht Wasserverschluss herstellen kann. In den Deckel ist die Elektrode *A* gasdicht eingekittet, dass ein prismatisches Contactstück *a* über den Deckel hinausragt, welches beim Anschliessen an die Stromleitung von aussen so festgeklemmt wird, dass die Elektrode *A* nicht durch ihr eigenes Gewicht herabfallen kann. An den äusseren oberen Rand der Thonzelle ist ein ringförmiger Deckel *H* gasdicht eingekittet, der die äusseren Elektrodenräume *K* oben zu verschliessen hat und so auf den rinnenförmigen Rand von *K* gesetzt ist, dass auch hier Wasserverschluss erzielt wird. Dieser ringförmige Deckel *H* trägt das Gefäss *D* mit der Elektrode *A* so, dass sich dasselbe nicht verschieben kann. Dabei ist der durch Anbringung des Wasserverschlusses an *D* entstehende breitere rinnenförmige Rand *d* so angeordnet, dass sich der äussere Umfang des Gefässes *D* dadurch oben wesentlich erweitert. An diese Erweiterung lässt sich der Deckelring *H* leicht und sicher so festkitten, dass selbst Wasserstoff nicht durchdringen kann.

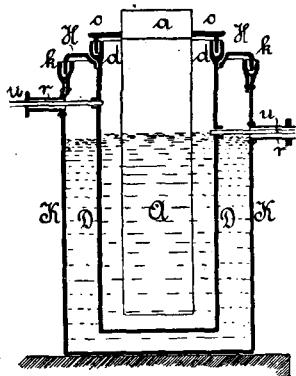
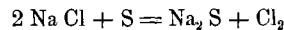


Fig. 29.

Ist die Temperatur nicht hoch genug, so soll freies Chlor entweichen:



Bei dem hierfür bestimmten Ofen (Fig. 30 bis 33) wird Chlornatrium und Schwefel in die eiserne Wanne *A* gebracht; die gebildeten Dämpfe entweichen bei *G* zu geeigneten Kühlern, das geschmolzene Schwefelnatrium fliesst bei *B* ab. Dünne Gewölbe begrenzen

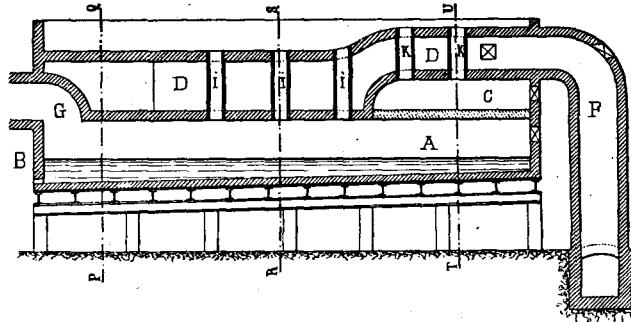
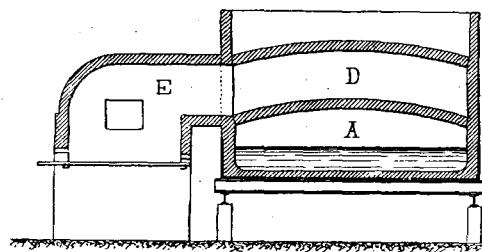
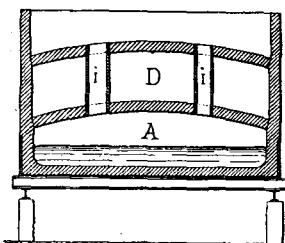


Fig. 30.



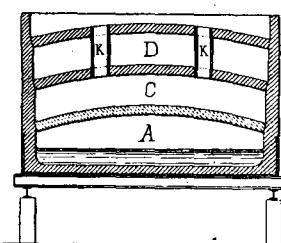
Schnitt P-Q.

Fig. 31.



Schnitt R-S.

Fig. 32.



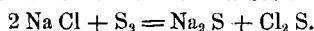
Schnitt T-U.

Fig. 33.

den Schmelzraum für Schwefel *C* und die Heizkanäle *D* mit Feuerung *E*; die Verbrennungsgase entweichen durch Kanal *F*. Rohre *i* dienen zum Nachfüllen von Salz, *k* zum Einbringen des Schwefels. Durch die Reaction soll so viel Wärme entstehen, dass die Schmelzwanne *A* mit äusserer Luftkühlung versehen ist.

Zur Herstellung einer neuen weissen Bleifarbe, deren Zusammensetzung der Formel  $3 \text{PbO} \cdot 2 \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht, wird nach A. G. Fell (D.R.P. No. 50134) durch eine Lösung von basischem Bleiacetat Schwefigsäure getrieben, das gefällte Bleisulfat wird

Zur Gewinnung von Chlorschwefel und Schwefelalkali will L. Bémelmans (D.R.P. No. 49 628) auf geschmolzenes Chlorkalium Schwefel einwirken lassen:



abgepresst, gewaschen und gedämpft. Zu diesem Behufe wird die im teigigen Zustande aus den Filterpressen kommende Masse in einen Bottich gebracht und Wasserdampf so hindurchgeleitet, dass er die ganze Masse gleichmässig durchfährt und zugleich erhitzt. Schliesslich wird getrocknet.

**Bestimmung von Kieselsäure und Aufschliessung von Silicaten.** G. Craig (Chem. N. 60 S. 227) hebt die verschiedenen, mit dem Aufschliessen von Kalinatroncarbonat und Eindampfen mit Salzsäure verbundenen Übelstände hervor und schlägt folgendes Verfahren vor: Zur Bestimmung der Kieselsäure wird mit Kalinatroncarbonat geschmolzen und die Auflösung der Schmelze mit Schwefelsäure eingedampft. Zur Bestimmung der Basen werden etwa 1,5 g der Probe fein gerieben, in einen tiefen Platinriegel gebracht und etwas mehr concentrirte Schwefelsäure zugefügt als nöthig ist, um alle Basen zu binden; hierzu werden etwa 3 g reine Flusssäure zugesetzt, gut gemischt und mit einer ganz kleinen Flamme so lange erhitzt, bis der Rückstand beinahe trocken ist. Nach kurzem Abkühlen wird der Zusatz von Flusssäure wiederholt und so lange erhitzt, bis Schwefelsäure zu entweichen beginnt. Da letzteres zum vollständigen Erschliessen des Silicates unbedingt nothwendig ist, so überzeugt man sich, dass die Dämpfe wirklich Schwefelsäure enthalten, indem man einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab über den Tiegel hält und in ein Probirrohr mit Chlorbaryum taucht. Nach Abkühlen des Tiegels wird mit Salzsäure aufgenommen und in ein Becherglas unter Zufügung eines Indicators eben ammoniakalisch gemacht; der Niederschlag wird nach dem Absetzen sofort filtrirt und mit ammoniumnitrathaltigem Wasser ausgewaschen. Die im Handel erhältliche Schwefelsäure ist rein genug, jedoch muss die Flusssäure nochmals destillirt werden.

**Gepresste Schiessbaumwolle.** Nach H. St. Maxim (D.R.P. No. 49154) wird die zerkleinerte, gewaschene und getrocknete Schiessbaumwolle in einen Cylinder gebracht, welcher luftleer gepumpt wird. Nun werden Dämpfe von Aceton allein oder in Mischung mit Äther oder Alkohol oder von Äthylacetat oder einem anderen Lösungsmittel eingeführt. Sobald die Schiesswolle genügend gelöst ist, wird sie in dem Cylinder einer Pressung unterworfen, deren Druckhöhe grösser als der in einer Feuerwaffe auf dieselbe ausgeübte Druck ist und hierauf aus einem feinen Mundstück des Cylinders in Form eines

dünnen Stranges herausgepresst. Der Strang wird schliesslich in Stücke von Würfel- oder anderer geeigneter Form zerschnitten.

Die Schiesswolle kann auch vorher in Würfel, Körner oder anders geformte Stücke zerheilt werden, worauf man diese Stücke dann in einer luftleeren Kammer der Einwirkung von Dämpfen von Aceton, Äthylacetat oder einem anderen Lösungsmittel ausgesetzt und sie schliesslich zu einer festen Masse zusammenpresst.

Nach einem anderen Vorschlage presst man die Schiesswolle, nachdem man sie in einer luftleeren Kammer der Einwirkung von Dämpfen von Aceton, Äthylacetat o. dgl. ausgesetzt hat, in eine feste Masse zusammen, anstatt sie in Form eines Stranges aus der Kammer herauszudrücken, und zerschneidet dann diese Masse, wenn nöthig, in Stücke von der verlangten Gestalt und Grösse.

**Sprengstoffherstellung.** Nach St. H. Emmens (D.R.P. No. 49904) wird rauchende Salpetersäure von etwa 1,52 spec. G. bis zur Übersättigung mit käuflicher Pikrine säure versetzt und gelinde erwärmt; roth-Dämpfe entwickeln sich, und beim Abkühlen soll eine neue Säure, Emmenssäure genannt, auskrystallisiren. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach einiger Zeit wiederum Krystalle und glänzende Flocken ab, welche beim Erhitzen mit Wasser unter Hinterlassung eines Rückstandes in Lösung gehen, aus welcher beim Abkühlen sich Krystalle abscheiden. Die Emmenssäure und diese aus der Mutterlauge gewonnenen Stoffe können zur Herstellung von Sprengmitteln mit Nitraten oder Chloraten gemischt bez. verschmolzen werden. Der Zusatz von flammenförmenden Stoffen, wie Strontiumnitrat, macht die Mischungen, welche an sich rauchlos verbrennen, für Buntfeuerzwecke geeignet. In pulverisirter Form können sie Nitroglycerin aufnehmen und so Sprengstoffe von äusserst rascher Wirkung liefern.

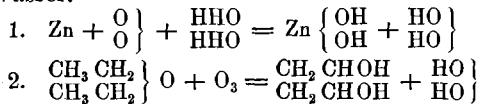
### Organische Verbindungen.

Der Brennwerth von Methylalkohol ist nach F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein (J. pr. Ch. 40 S. 341) 170 600 W. E. für constanten Druck oder 5331 W. E. für 1 k.

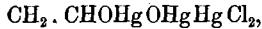
Äthyläther enthält nach Th. Poleck und K. Thümmel (Arch. Pharm. 227 S. 962) als ständigen Begleiter Vinylalkohol. Vinylalkohol entsteht schon bei der Bereitung des Äthers, er ist Product der Oxydation des reinen Äthers durch atmosphärischen Sauer-

stoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, er entsteht aber auch durch Einwirkung der letzteren Verbindung, durch ozonisierten Sauerstoff, durch Chromsäure.

Der Vorgang der Oxydation des reinen Äthyläthers unter Bildung von Vinylalkohol und Wasserstoffsuperoxyd entspricht der zuerst von Schönbein beobachteten Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Oxydation des Zinks bei Gegenwart von Luft und Wasser.



Vinylalkohol wird aus dem Äther abgeschieden durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, durch alkalische Quecksilbermonooxychloridlösung, durch Phenylhydrazin, durch Behandeln mit Brom und er wird zerstetzt durch Kaliumhydroxyd. Durch wiederholte Behandlung des Äthers und darauf folgende fractionirte Destillation der wässrigen Lösung gelingt es, kleine Mengen nicht völlig reinen Vinylalkohols abzuscheiden. Phenylhydrazin entzieht dem Äther den Vinylalkohol, indem sich ein symmetrisches secundäres Hydrazid bildet,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HN} \cdot \text{NHC}_2\text{H}_3$ , welches mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen primären Hydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HN} \cdot \text{NCHCH}_3$ , identisch oder vielleicht nur tautomer ist. Alkalische Quecksilbermonooxychloridlösung entzieht dem Äther vollständig den Vinylalkohol, indem es diesen in die Verbindung



Vinylquecksilberoxychlorid, überführt. Aus dieser Verbindung lässt sich die Vinylgruppe durch Säuren nicht unverändert abscheiden, es treten Polymerisationen mit stetig steigendem Siedepunkt ein. Diese in Wasser, Alkohol und Äther völlig unlösliche weisse Vinylquecksilberverbindung wird durch Kochen mit Kaliumhydrat zerlegt in dunkelgrünes, fast schwarzes, unlösliches Acetylenquecksilber,  $\text{HC} \equiv \text{CHgHg(OH)}_2 + \text{Hg}_2(\text{OH})_2$ , welches auf etwa  $160^\circ$  erhitzt auf das Häftigste explodirt, und in eine weisse, in Kalilauge lösliche und daraus mit Säuren fällbare Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{HC} \equiv \text{CHgOHgCl}_2$ , das Acetylenquecksilberoxychlorid. Die erstere schwarze Verbindung gibt ein krystallisiertes Acetat, aus welchem sie durch Kalilauge mit allen ihren und namentlich ihren explosiven Eigenschaften wieder unverändert abgeschieden wird.

Vinylquecksilberoxychlorid gibt beim Behandeln mit Brom Bromal und Bromoform, mit Jod Jodoform, sie scheidet aus Jodkalium Kaliumhydroxyd ab, gibt mit Schwei-

felwasserstoff wahrscheinlich zuerst Vinylsulhydrat, welches sich aber in Monothioaldehyd und  $\gamma$ -Trithioaldehyd umsetzt, durch Behandeln mit Schwefelammon entsteht Acetamid.

Bei ihrer Oxydation durch Chromsäure und Kaliumpermanganat entsteht neben Kohlensäure und geringen Mengen Ameisensäure als Hauptproduct Essigsäure.

Die Gelbfärbung bez. Bräunung des käuflichen Äthers durch Kaliumhydrat gehört dem Vinylalkohol an, während die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium nicht durch den Vinylalkohol, sondern lediglich durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd bedingt wird.

Die Denaturirung des Spiritus durch Zusatz von Holzgeist und Pyridin ist nach A. W. v. Hofmann, G. Krämer und L. Löwenherz (Chem. Ind. 1889 S. 521) noch heute durch kein besseres Mittel zu ersetzen (vgl. d. Z. 1889 S. 66 u. 500).

Die ätherischen Öle von Gaultheria procumbens und Betula lenta untersuchte F. B. Power (Pharm. Rundsch. 1889 S. 289). Das natürliche Wintergrünöl ist Methylsalicylat mit einem geringen Anteile (0,3 Proc. oder weniger) eines Terpens. Das letztere bildet eine hellgelbe etwas zähe Flüssigkeit, welche, wie schon von Cahours beobachtet, einen an schwarzen Pfeffer erinnernden Geruch und das spec. Gew. 0,940 hat. Bis zu  $-10^\circ$  abgekühlt, erstarrt dasselbe weder, noch scheidet es erstarrte Anteile aus. Es lenkt das polarisierte Licht nach links ab und kann nicht unzersetzt verdampft werden. Das natürliche reine Birkenöl besteht lediglich aus Methylsalicylat und verhält sich indifferent gegen polarisiertes Licht. Die Öle von Gaultheria und Betula lenta sind demnach weder in ihren physikalischen Eigenschaften noch ihrer chemischen Zusammensetzung identisch, wenngleich die Unterschiede geringfügig sind. Keines der beiden Öle enthielt Benzoësäure.

### Nahrungs- und Genussmittel.

Künstliche Verdauung der Proteinstoffe. Nach A. Stutzer (Landw. Vers. 36 S. 321) werden 2 g des gemahlenen Futtermittels in eine aus Filtrerpapier gefertigte Papierhülse geschüttet, welche unten mittels Bindfaden fest zusammengebunden ist. Man bringt die Papierhülse nebst Inhalt in den Äther-Extraktionsapparat und laugt 5 bis 6 Stunden lang aus. Unterlässt man das Entfetten, so bereitet bei der späteren Ver-

dauung mit alkalischem Bauchspeichel die Filtration grosse Schwierigkeiten, indem die theilweise verdauten, theilweise verseiften Fette der Probe das Filter verstopfen, und nimmt dann die Filtration eine übermässig lange Zeit in Anspruch. Nach geschehener Auslaugung wird die Papierhülse aus dem Apparat herausgenommen, getrocknet, geöffnet und kann der Inhalt der Hülse nun mit Hülfe eines Messers oder einer Federfahne ohne Verluste in ein Becherglas von 500 cc Rauminhalt entleert werden.

Zur Herstellung von Magensaft wird die abpräparierte Schleimhaut frischer Schweinemagen in kleine Stücke zerschnitten und in einer weithalsigen Flasche mit Wasser und Salzsäure übergossen. Für jeden Schweinemagen verwendet man 5 l Wasser und 100 cc Salzsäure (= 10 g HCl). Gleichzeitig werden, zur Conservirung der Flüssigkeit, für jeden Magen 2,5 g Salicylsäure hinzugefügt. Man lässt die Mischung unter bisweiligm Umschütteln 1 bis 2 Tage lang stehen, giesst sie dann durch ein Flanellsäckchen, ohne auszupressen, und filtrirt zunächst durch grobes, später nochmals durch dichtes Filtrirpapier. Der so zubereitete Magensaft bleibt monatelang unverändert wirksam. Es empfiehlt sich, die Schleimhaut mehrerer Magen gleichzeitig zu verarbeiten, da es vorkommen kann, dass bei der Verarbeitung eines einzelnen Magens dieser zufällig wenig Pepsin enthält.

Zur Herstellung des Pankreasauszuges wird vom Fett möglichst befreites Rinds-Pankreas gut zerkleinert, mit Sand verrieben, und dann 24 bis 36 Stunden lang an der Luft liegen gelassen. Sodann mischt man die zerriebene Masse in einer Reibschale mit Kalkwasser und Glycerin, setzt etwas Chloroform hinzu, lässt die Mischung unter bisweiligm Umrühren 4 bis 6 Tage lang stehen, presst das Unlösliche ab, filtrirt durch ein grobes Filter, erwärmt die Flüssigkeit 2 Stunden lang auf 37 bis 40° und filtrirt, wenn nöthig, nochmals. Auf je 1000 g des fettfreien Rinds-Pankreas nehme man 3 l Kalkwasser und 1 l Glycerin von 1,23 spec. G. Die nach dieser Vorschrift hergestellte Flüssigkeit bleibt lange Zeit unverändert wirksam, wenn man nach dem Filtriren noch soviel Chloroform hinzufügt, dass in der umgeschüttelten Flüssigkeit einige Tropfen des Chloroforms ungelöst am Boden des Gefässes liegen bleiben. Die früher bemängelte ungenügende Filtrirbarkeit des Pankreas-Auszuges wird durch Änderung des Verhältnisses zwischen Kalkwasser und Glycerin und Erwärmung der Flüssigkeit vor der zweiten Filtration auf + 40° beseitigt.

Die zu untersuchende Probe, welche in

der angegebenen Weise entfettet wurde, wird mit 250 cc Magensaft übergossen und 24 Stunden lang auf + 37 bis 40° erwärmt, indem man gleichzeitig in den ersten Stunden, und zwar in Zwischenräumen von ungefähr 1 Stunde, je 2,5 cc 10 proc. Salzsäure unter Umrühren hinzufügt (jedesmal also = 0,1 Proc. HCl), bis der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure auf 1 Proc. HCl gestiegen ist. Die Erwärmung der in Bechergläsern befindlichen Verdauungsflüssigkeiten geschieht in einfachen Wasserbädern aus starkem Eisenblech, 70 cm lang, 45 cm breit, 15 cm hoch, in welchen bequem 20 bis 25 Versuche gleichzeitig ausgeführt werden können. — Zur Filtration wird in der Regel ein Asbestfilter benutzt. In einen Glasstrichter legt man einen aus Messingdrahtgewebe hergestellten Kegel, darauf wenig grobfaserigen, und zuletzt geschlemmten, feinen Asbest. — Für gewisse Stoffe, z. B. Leinkuchenmehl, ist es zweckmässiger ein Faltenfilter von ausgewaschenem Filtrirpapier (Schleicher-Schüll 12,5 cm Durchmesser) zu verwenden, weil schleimige Stoffe durch Asbest schwer zu filtriren sind.

Zur Herstellung der alkalischen Pankreas-Flüssigkeit werden 250 cc des Pankreasauszuges mit 750 cc einer Sodalösung zusammengemischt, welche in den 750 cc 5 g wasserfreies kohlensaures Natron gelöst enthält. Man lässt diese Mischung im Wasserbade bei + 37 bis 40° 1 bis 2 Stunden lang stehen und entfernt die bisweilen erfolgende flockige Ausscheidung durch Filtration der Flüssigkeit. Will man die letztere, welche nun zum Gebrauch fertig ist und bei längerem Erwärmung auf Bluttemperatur völlig klar und unverändert bleibt, länger als 24 Stunden aufbewahren, so unterlasse man nicht, nochmals einige Tropfen Chloroform hinzuzusetzen.

Beim Verdauungsversuch bringt man von der verdünnten, alkalischen Verdauungsflüssigkeit 100 cc in eine kleine Spritzflasche und spült mit dieser Flüssigkeit die in der angegebenen Weise mit Magensaft behandelte, noch feuchte Probe sammt dem Asbestfilter in ein Becherglas. Die Erwärmung auf + 37 bis 40° dauert 6 Stunden, während welcher Zeit man die Flüssigkeit bisweilen umröhrt. Nun wird filtrirt; als Filter benutzt man ausgewaschenes Papier von Schleicher-Schüll (No. 589; 12,5 cm Durchmesser). Das Unlösliche wäscht man mit Wasser aus, trocknet das Filter nebst Inhalt und bestimmt den unlöslich gebliebenen Stickstoff nach Kjeldahl. Den Stickstoffgehalt des benutzten Filters, welcher 0,05 bis 0,10 mg zu betragen pflegt, bringt man in Abzug.

Die in pflanzlichen Futtermitteln enthaltenen organischen Säuren haben nach H. Weiske und E. Flechsig (J. Landw. 37 S. 199) nur unter Umständen eine den Kohlenhydraten ähnliche eiweissparende Wirkung. 4,3 g Essigsäure oder Milchsäure auf 1000 g Lebendgewicht vermehrten sogar den Eiweissumsatz; geringe Mengen Milchsäure scheinen den Eiweisszerfall zu vermindern. Milchsaures Calcium bewirkte Eiweissansatz, während essigsaures Natrium den Eiweissumsatz steigerte.

Die Bedeutung der Cellulose als Nährstoff untersuchte F. Lehmann (J. Landw. 37 S. 251). Er findet, dass 100 g stickstofffreie Extractstoffe 1,263 g Stickstoff, 100 g Rohfaser 0,77 g Stickstoff entsprechen, d. h. dass die eiweissparende Wirkung gleicher Mengen von stickstofffreien Extractstoffen und Rohfaser im Verhältniss von 100 : 61 steht. Die eiweissparende Wirkung des Rohrzuckers verhält sich zu denjenigen der Rohfaser des Haferstrohes wie 100 : 75,7.

Kefir, in Brünn gekauft, hatte nach J. Habermann (vgl. S. 33) folgende proc. Zusammensetzung:

Eiweissstoffe . . . . .	4,80
Butter . . . . .	2,88
Milchzucker . . . . .	3,38
Milchsäure . . . . .	1,00
Alkohol . . . . .	0,82
Salze . . . . .	0,48
Trockenrückstand . . . . .	11,62

**Eiweiss.** Nach E. Harnack (Ber. deutsch. G. 1889 S. 3046) ist reines, d. h. unverbundenes Eieralbumin, durch Siedhitze nicht coagulirbar und scheint überhaupt für sich der sogenannten geronnenen Modification nicht fähig zu sein. Reines Eieralbumin wird durch Alkohol, Äther, Phenol und Tannin nicht gefällt. Dasselbe bildet mit reinem kalten Wasser eine Quellung, die allmählich, namentlich beim Erhitzen bis zum Sieden, den Charakter einer „Lösung“ annimmt. Aus letzterer wird das Albumin gefällt durch Neutralsalzlösungen (wieder löslich durch sehr starke Verdünnung) und durch Säuren (unlöslich im Überschuss), nicht durch Alkalien. Wird der durch Neutralsalzlösung erzeugte Niederschlag zusammen mit der Lösung gekocht, so wird er mehr und mehr in die unlösliche Eiweissabart übergeführt. Das durch Eindampfen seiner Lösung bei 100° eingetrocknete Eiweiss hat seine Eigenschaften nicht verändert, quillt immer wieder in Wasser, löst sich beim Sieden u. s. w.

**Versammlung der Chemiker an deutschen Düngerfabriken und der Handelschemiker zur Berathung einer Verbesserung und Erweiterung der in Halle 1881 festgestellten einheitlichen Untersuchungsverfahren<sup>1)</sup>.**

*(Schluss von S. 694, 1889.)*

#### D. Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure.

Der Vorsitzende (Dr. O. Güssfeld) empfiehlt, diese Bestimmung immer nach dem Molybdänverfahren auszuführen. (Vgl. d. Z. 1889 S. 691.)

Dr. G. Weiss hält eine Veraschung der Proben für überflüssig; er kocht direct mit Salpetersäure von 1,25 sp. G.; Knochenmehle sind genau so zu behandeln wie Phosphate.

Dr. Payson empfiehlt, Fischguano und ähnliche Düngmittel in Salzsäure zu lösen, einzudampfen und mit Salpetersäure aufzunehmen.

Dr. T. E. Scheele hält das Veraschen der Proben ebenfalls für unthunlich; auch Fischguano kann einfach in Königswasser gelöst werden.

Dr. v. Gruber: Der einheitlichen Untersuchung wegen ist für sämtliche Rohphosphate Königswasser zu verwenden.

Dr. Weiss betont die Nothwendigkeit, Menge und Concentration der verwendeten Säuren genau festzustellen. Er empfiehlt ein Gemisch von 3 Th. Salzsäure von 1,12 und 1 Th. Salpetersäure von 1,25 sp. G. Hiervon werden 10 cc auf 1 g der Probe verwendet, was für alle Fälle genügt.

Satz D, 1 wird dann in der S. 691 angegebenen Fassung angenommen.

Vorsitzender: Die Aufschliessung von Schlackenmehl mit concentrirter Schwefelsäure, so wie sie von dem Verbande der Versuchsstationen angenommen ist (Prot. d. Verh. d. Verb. i. Bonn, 15. Sept. 1888), hat grosse Mängel, da der gebildete Gyps leicht Calciumphosphat einschliesst und dieses der Analyse entzieht. Das Schlackenmehl ist daher in Salpeter-Salzsäure zu lösen, die Kieselsäure abzuscheiden und die Phosphorsäure mit Molybdän zu fällen. Auch das Citratverfahren ist hier verwendbar.

Dr. v. Gruber empfiehlt, die Schlacke genau wie die anderen Rohphosphate zu behandeln.

Dr. H. Riemann: Die Schwefelsäure ist zum Lösen der Schlacke wohl gewählt, um die Abscheidung der Kieselsäure zu ersparen.

Dr. Weiss kocht, bis sich die Kieselsäure abscheidet; beim Molybdänverfahren ist dann die Abscheidung der Kieselsäure praktisch überflüssig.

Dr. Riemann hält die Abscheidung der Kieselsäure für nötig und lässt sie stets ausführen, wenn mit Citronensäure gearbeitet wird.

Dr. Scheele glaubt, dass die Versuchsstationen die Aufschliessung der Schlacke mit Schwefelsäure nicht aufrecht erhalten werden.

Dr. Hempel empfiehlt für die Lösung nur Salzsäure zu verwenden.

Dr. Weiss macht dagegen geltend, dass dann durch die Oxydulsalze recht hässliche Färbungen entstehen.

<sup>1)</sup> Vgl. Fischer's Jahresb. 1882 S. 399.

**Vorsitzender:** Die Schlacke wird in Salzsäure gelöst, Zusatz von Salpetersäure ist zulässig; dieses Verfahren ist besser als die Lösung mit Schwefelsäure. — Angenommen.

Dr. Begemann macht auf die massanalytische Bestimmung des Molybdänsäureniederschlages mit Gerbsäure als Indicator aufmerksam.

#### E. Bestimmung von Eisen und Thonerde in Phosphaten und Guano.

**Vorsitzender:** Die sog. conventionelle Methode mit doppelter Fällung von Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak ist unzureichend, da entweder Kalk ausfällt, oder Eisenoxyd und Thonerde gelöst wird, je nachdem man Essigsäure zusetzt. Das Verfahren liefert denn auch die verschiedenartigsten Resultate, namentlich bei Somme, Belgischem und Carolina-Phosphat. Statt dessen ist das „Alkohol-Verfahren“ (d. Z. 1889 S. 636) vielleicht zu empfehlen. Zunächst ist dasselbe einer Prüfung zu unterziehen. (Vgl. S. 43 d. Z.)

Dr. Weiss bestätigt, dass das bisherige Verfahren fehlerhaft ist; es ist wesentlich, dass ein genaues Verfahren allgemein eingeführt wird.

Dr. v. Gruber: Das Alkoholverfahren bedarf weiterer Bestätigung. Ist nicht mehr als 0,5 Proc. Sesquioxid vorhanden, so ist einmalige Fällung ausreichend; festzustellen ist die Concentration der Reagentien.

Dr. Tade: Die Fehler der sog. conventionellen Methode liegen in der unvollständigen Lösung und im Fluorgehalte der Phosphorite, weil Fluorcalcium mit niederfällt.

Dr. Begemann vermeidet diese Schwierigkeiten durch Fällen von Eisenoxyd und Thonerde als solche.

**Vorsitzender** beantragt die dann auch angemommene Fassung (d. Z. 1889 S. 691).

#### F. Stickstoffbestimmungen.

Der Vorsitzende empfiehlt für die Bestimmung des organischen Stickstoffes das Verfahren von Kjeldahl.

Dr. Weiss zieht das Verfahren mit Natronkalk vor.

Dr. Scheele verwirft die Verbrennungsverfahren völlig. Besonders für Perugano hat sich das Verfahren von Russle nicht bewährt; das Kjeldahl'sche Verfahren ist unter allen Umständen vorzuziehen.

Dr. A. Kühn hält für Blutmehl das Verbrennungsverfahren für genau.

Dr. C. Stalmann: Das Kjeldahl'sche Verfahren ist entschieden bequemer und genauer als die Verbrennungen, dabei völlig sicher, so dass es durchaus zu empfehlen ist.

Die vom Vorsitzenden vorgeschlagene Fassung für F. 1 u. 2 (S. 691, 1889 d. Z.) wird angenommen.

**Vorsitzender** gibt einen Überblick über die Bestimmungen des Salpeterstickstoffes.

Dr. v. Gruber empfiehlt Lunge's Nitrometer (vgl. S. 8 d. Z.).

Dr. R. Frühling empfiehlt das Verfahren von Schlösing-Grandéau; das von den landwirtschaftlichen Versuchsstationen angenommene Verfahren von Kjeldahl-Jodlbauer ist umständlicher.

**Vorsitzender:** Die Untersuchung des Salpeters durch die sog. Differenzmethode erscheint bedenklich.

Dr. Weiss hält die Differenzmethode für zulässig. — Albert verwirft dieselbe durchaus. — Weiss entgegnet, da für die Analyse nur 3 Mark gezahlt würden, so sei kein genaueres Verfahren möglich.

**Vorsitzender:** Das ist sehr traurig! Es ist doch zu unterscheiden zwischen den laufenden Analysen einer Entladung und der Schlussanalyse, nach welcher bezahlt wird: diese Endbestimmung sollte aber genau gemacht werden.

Dr. Frühling hält selbst für 3 Mark das Schlösing'sche Verfahren für empfehlenswerth.

Dr. Scheele hält das Kreussler'sche Verfahren für billiger.

Dr. Hempel hat kürzlich Abraumsalze als Salpeter erhalten; in solchen Fällen ist die Differenzmethode doch ganz unzulässig.

**Vorsitzender:** Bei jeder Salpeteranalyse sollte bemerkt werden, ob der Gehalt direct oder indirect bestimmt wurde.

Dr. Weiss bestimmt die Feuchtigkeit, titriert dann mit Silberlösung, versetzt nun mit einer bestimmten Chlorbaryumlösung, kocht auf und filtriert; ist dann noch Baryt in Lösung, so ist ein bestimmter Sulfatgehalt nicht überschritten.

Dr. Siermann: Für kalihaltigen Salpeter ist die Differenzmethode ganz unbrauchbar.

Dr. v. Gruber: Die Differenzmethode ist wissenschaftlich ungenau, sie ist daher entschieden zu verwerfen.

Dr. Frühling: Für die Bestimmung des Stickstoffes in Salpeter ist eine directe Methode anzustreben. Neben der von den Versuchsstationen allein als verbindlich angenommenen Methode Kjeldahl-Jodlbauer ist auch die Methode von Schlösing-Grandéau oder mit Lunge's Nitrometer zulässig. — Angenommen.

#### G. Allgemeine Bestimmungen.

Dieselben werden in der von Dr. v. Gruber vorgeschlagenen Fassung (S. d. Z. 1889 S. 691) angenommen.

F.

## Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Hannoverscher Bezirksverein.

Sitzung am 7. Dec. 1889. Anwesend 42 Mitglieder. Der Vorsitzende (Ferd. Fischer) teilt mit, dass der für die Bear-

beitung der Abwasserfrage gewählte Ausschuss (d. Z. 1889 S. 600) beschlossen habe, zunächst eine Einigung über genaue Untersuchungsverfahren der Abwässer anzustreben, da von den bis jetzt vorliegen-