

Zur Denaturirung des Spiritus.

Von

G. Lunge.

Meine kurze thatsächliche Berichtigung (S. 71 d. Z.) einer irrigen Angabe über das in der Schweiz amtlich eingeführte Denaturierungsmittel für Spiritus, welche Angabe in einer längeren Abhandlung der Herren A. W. v. Hofmann, G. Krämer und L. Löwenherz enthalten war, hat diese Herren zu einigen Anfragen an mich veranlasst (Chem. Ind. 1890 S. 119), deren wichtigste auf einem Missverständniss beruht. Die genannten Verfasser hatten behauptet, dass die Schweiz das bis dahin gebrauchte Rohbenzol aufgegeben und durch „das Pyridingemisch“ ersetzt habe. Sie konnten unter diesem Ausdrucke, wie ich früher darlegte, nur das Gemisch aus Holzgeist und Pyridinbasen verstehen, und ich erklärte nun, nach amtlicher Quelle und unter ausdrücklicher Ermächtigung derselben, dass dem nicht so sei. Ich fügte hinzu, dass das von der eidgenössischen Alkoholverwaltung gegenwärtig angewandte Denaturierungsmittel keinen Holzgeist enthalte, und dass auch keine Rede von Einführung desselben sei. Dass dieses Denaturierungsmittel auch keine Pyridinbasen enthalte, habe ich nirgends gesagt und ist daher die Beweisführung der obengenannten drei Herren dafür, dass man von Seiten der eidgenössischen Alkoholverwaltung grössere Mengen von Pyridinbasen bezogen habe, in keiner Beziehung eine Widerlegung meiner kleinen Mittheilung, die eben durchaus begründet ist.

Die drei genannten Herren wünschen das Datum zu wissen, an welchem die schweizerische Commission das in Deutschland eingeführte Denaturierungsmittel verworfen habe. Es geschah dies im Juni 1888. Sie wünschen ferner zu wissen, ob man in der Schweiz schon vor oder erst nach der Veröffentlichung ihrer Aufsätze von der Verwendung des Pyridins Abstand genommen habe. Hierauf ist zu antworten, dass man sowohl vor wie nach Veröffentlichung des Aufsatzes jener Herren in der Chem. Ind. 1889 S. 521 Pyridinbasen versuchsweise als einen der Bestandtheile des Denaturierungsmittels angewendet hat und dies meines Wissens noch jetzt, wenn auch nur provisorisch thut. Endlich wünschen sie zu wissen, ob das von der Commission empfohlene Steinkohlentheeröl pyridinhaltig oder pyridinfrei sei. Die Antwort ist, dass das von uns empfohlene Öl pyridinfrei ist, im Gegensatz zu dem vorher und auch noch seither angewendeten Rohbenzol. Genauere

Angaben bin ich leider nicht in der Lage zu machen, da eine Veröffentlichung unserer im Auftrage der Behörden angestellten Arbeiten bisher noch nicht gestattet worden ist.

Ich muss um Verzeihung bitten, dass ich diese, ein grösseres Publikum kaum interessirenden und wohl mehr in einen Briefwechsel gehörigen Auskünfte an dieser Stelle gebe, kann aber nicht gut anders, da die drei genannten Herren es vorgezogen haben, jene Anfragen an ebenso öffentlicher Stelle, in der „Chem. Ind.“, an mich zu richten.

Zürich, 7. April 1890.

Zur Kenntniss des Natriumcarbonats.

Von

Dr. Richard Kissling.

In dieser Zeitschrift (1889 S. 323) habe ich die Ergebnisse einiger Versuche über das Verhalten des Natriumcarbonats bei höherer Temperatur veröffentlicht. Weitere diesbezügliche Untersuchungen veranlassen mich nun, jener Mittheilung noch einige ergänzende und berichtigende Bemerkungen nachzuführen.

Die von mir auf Grund der früheren Versuche aufgestellte Behauptung, dass das Natriumcarbonat schon bei einer Temperatur von etwa 400° nicht unerhebliche Mengen Kohlensäure abgibt, ist zunächst dahin zu berichtigen, dass diese Kohlensäureabgabe bei völlig reinem Natriumcarbonat eine wesentlich geringere ist, als früher angegeben wurde. Das zu den ersten Versuchen benutzte Mononatriumcarbonat ist ohne Zweifel nicht rein gewesen, und die verunreinigenden Stoffe (vielleicht Thonerde) haben die vermehrte Kohlensäureabgabe verursacht. Leider stand mir nichts mehr davon zu Gebote, um den Sachverhalt klarzustellen.

Ich habe nun verschiedene andere Mono- und Dinatriumcarbonate auf ihr Verhalten bei höheren Wärmegraden untersucht und dabei die in folgender Zusammenstellung enthaltenen Ergebnisse gewonnen: Die Zahlen unter I stellen die Gewichtsabnahme (in Procenten der angewandten Substanz) dar, welche beim Erhitzen im Trockenschrank auf 150° eintrat; die Zahlen unter II geben die Grösse der Gewichtsabnahme an, welche die Proben bei stärkerem Erhitzen (und zwar in der Weise, dass der die Substanz enthaltende Platintiegel in einen Porzellantiegel gestellt und letzterer der

vollen Flamme des Bunsenbrenners ausgesetzt wurde) erfahren hat; diese Zahlen sind procentisch auf die durch Erhitzen bei 150° erhaltene Trockensubstanzmenge berechnet. Die beim Schmelzen der Salze eintretende Gewichtsabnahme, ebenfalls procentisch auf die bei 150° getrocknete Substanzmenge berechnet, geben die unter III aufgeführten Zahlen wieder.

Handelsbezeichnung der Salze.	I.	II.	III.
Natrium bicarbonic. puriss. incrust.	a) 36,82	0,23	0,95
	b) 36,83	0,27	1,05
Natrium bicarbonic. puriss. pulv.	a) 36,84	0,10	1,04
	b) 36,84	0,11	0,79
Natrium carbonic. puriss.	—	0,03	0,71
Natrium carbonic. sicc. pulv. puriss. pro analysi (F. Merck).	—	0,05	0,86

Wie man sieht, ist der Gewichtsverlust, welchen reines Natriumcarbonat beim Erhitzen bis zur Sinterung nach dem oben angegebenen Verfahren erleidet, sehr gering. Man wäre versucht, anzunehmen, dass es sich hier nicht um eine Abgabe von Kohlensäure, sondern vielmehr von Spuren hartnäckig zurückgehaltenen Wassers handele, wenn nicht das gesinterte Salz eine zwar schwache, aber deutliche Reaction auf Alkalihydrat mit dem Dobbin'schen Reagens (ammoniakhaltiges Kaliumquecksilberjodid) gäbe, während das bei 150° getrocknete Natriumcarbonat nicht reagirt.

Bei dieser Gelegenheit sei ein zweckmässiges Verfahren zur Bereitung jenes Reagens angegeben: Man mischt eine Lösung von etwa 5 g Kaliumjodid mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, von welchem abfiltrirt wird. Hierauf gibt man 1 g Ammoniumchlorid hinzu und versetzt dann vorsichtig mit soviel einer verdünnten Natronlauge, bis abermals ein bleibender Niederschlag entsteht. Die von diesem abfiltrirte Lösung wird zum Liter verdünnt. Bei der Prüfung auf etwa vorhandene Spuren von Alkalihydrat verfährt man am zweckmässigsten in der Weise, dass man die betreffende Substanz auf ein Uhrgläschen schüttet und mit der wie angegeben bereiteten Lösung übergiesst. Bei Anwesenheit der geringsten Spuren Alkalihydrat tritt Gelbfärbung ein.

Beim längeren Schmelzen des Natriumcarbonats finden eigenthümliche Gewichtsschwankungen statt, welche den Eindruck erwecken, als fände ein in der Abgabe und Aufnahme von Kohlensäure bestehendes Oscilliren um eine Gleichgewichtslage statt. Die folgenden Zahlen (Milligramme, + =

Zunahme, — = Abnahme seit der ersten Wägung des geschmolzenen Natriumcarbonats) geben ein Bild dieser Schwankungen:

Angew.: a) 5,641 g b) 6,354 g c) 3,930 g d) 3,001 g

+ 2	— 5	+ 6	+ 4
+ 2,5	+ 1	— 4	— 3
+ 3,5	+ 4	+ 7	+ 3
— 2	— 3	— 4	— 7
— 6	± 0	+ 3	+ 4
+ 4	+ 3		— 1
+ 4			+ 1
— 2			
— 4			
+ 3			
— 3			

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass das reinste Natriumcarbonat, welches mir zu Gebote stand, das Natrium carbon. sicc. pulv. puriss. (pro analysi) von E. Merck in Darmstadt zwar nur aus Natrium, Kohlensäure und Wasser bestand, aber nicht der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechend zusammengesetzt war. Das Salz erlitt beim Erhitzen auf 150° einen Gewichtsverlust von 15,39 Proc., während die obige Formel einen Wassergehalt von nur 14,51 Proc. verlangt. Es zeigte sich nun, dass das Salz bei 150° 0,63 Proc. Kohlensäure und 14,76 Proc. Wasser verliert, demnach als ein Bicarbonat haltiges Natriumcarbonat anzusprechen ist.

Jedenfalls geht aus den vorstehenden Untersuchungen hervor, dass man bei der Verwendung des Natriumcarbonats als Grundlage für Gehaltsermittlung der Maassflüssigkeit leicht Irrthümern ausgesetzt ist, und dass es daher zweckmässiger erscheint, sich zu diesem Zwecke des Kaliumtetraoxalates zu bedienen.

Brennstoffe, Feuerungen.

Gasöfen mit freier Flammenentfaltung. Fr. Siemens beglückt das Journ. f. Gasbel. 1890 S. 220 mit einer „zweiten Abwehr“, in welcher er sich wegwerfend über wissenschaftliche Behandlung der Feuerungen ausspricht, sonst aber die thatsächlichen Verhältnisse möglichst zu verdunkeln sucht. Dieses zwingt mich, den Streitpunkt noch einmal kurz hervorzuheben:

Siemens stellte zur Begründung der Patentfähigkeit seiner Öfen mit grossen Verbrennungsräumen die Hypothese der „freien Flammenentfaltung“ auf, indem er behauptete (vgl. d. Z. 1889, 12), die brennenden Gasgemische dürften nicht mit festen Kör-