

bestätigen können. Es hat diese Art der Gerbstofffällung vor der durch Hautpulver jedenfalls den Vortheil, dass sich in einigen Minuten ein gerbstofffreies Filtrat erhalten lässt, während die Ausfällung des Gerbstoffs durch Hautpulver immer längere Zeit in Anspruch nimmt. Bei den Schwierigkeiten, welche der Beschaffung guten Hautpulvers oft entgegenstehen, kann diese Art der Gerbstofffällung nur empfohlen werden.

Zum Schlusse sei der Gehalt von 40 zum Gerben dienender Stoffe an Gerbstoff tabellarisch zusammengestellt. Zur Ausführung der Analysen diente die erwähnte Nötzli'sche Abänderung des Löwenthal'schen Verfahrens. Das Jahr der Untersuchung ist angegeben worden, weil sich das Alter der Gerbmittel nur in einzelnen Fällen in Erfahrung bringen liess. Der Wassergehalt der Substanzen wurde durch 12-stündiges Trocknen derselben in feingepulvertem Zustande bei 100 bis 105° im

Lufttrockenschränk bestimmt. Von einem Trocknen bis zum constanten Gewicht sah ich ab, da sich auch bei wochenlang fortgesetztem Trocknen eine eigentliche Gewichtsconstanz nicht erreichen liess.

Von Einzelheiten, welche sich bei der Vergleichung vorstehender Zahlen ergeben, sei nur hervorgehoben, dass der Gerbstoffgehalt der Valoneaschuppen höher ist, wie der der inneren Theile der Valonea, sowie dass der schädliche Einfluss des Regens auf den Gerbstoffgehalt der Rinden, auf den F. Gantter<sup>8)</sup> aufmerksam machte, deutlich aus den Analysen 34 und 35 hervorgeht, nach welchen eine Fichtenrinde durch Beregnern über 36 Proc. ihres ursprünglichen Gerbstoffgehaltes verloren hat<sup>9)</sup>.

Darmstadt, December 1890.

## 2. Zusammensetzung eines Kesselsteines.

Von

Dr. A. Christ.

Vor längerer Zeit veröffentlichte G. Lunge<sup>1)</sup> die Analysen einiger fettsäurehaltigen Kesselsteinproben. Im Anschluss hieran sei das Ergebniss der Untersuchung eines Kesselsteines mitgetheilt, welcher sich im Inneren eines Cornwallkessels in etwa 2 cm dicken Krusten abgelagert hatte. Der Kesselstein bildete in lufttrockenem Zustande eine braune, fettige und zum Theil leichtverbrennliche Masse von folgender Zusammensetzung:

Ca O . . . . .	11,09	Proc.
Mg O . . . . .	9,79	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5,60	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,10	-
Pb O . . . . .	0,98	-
Cu O . . . . .	Spur	-
Si O <sub>2</sub> . . . . .	16,00	-
S O <sub>2</sub> . . . . .	1,71	-
Fettsäuren . . . . .	22,62	-
Neutralfett . . . . .	23,84	-
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,69	-
Chemisch gebundenes H <sub>2</sub> O	5,22	-
Anderweitige org. Subst., CO <sub>2</sub>		

<sup>1)</sup> Würtemb. 1887, 276.

<sup>2)</sup> Anmerkung: In einer früheren Mittheilung der Prüfungsstation (d. Z. 1888 S. 509) veröffentlichte P. Gaedt die Analyse des im Handel vorkommenden Kaliumantimonoxalats, für welches er die Formel Sb<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 3K<sub>2</sub>C<sub>6</sub>O<sub>4</sub> · 8H<sub>2</sub>O fand. Einige Monate darauf erschien in der Chem.-Ztg. 1888 S. 1726 eine Mittheilung von Dr. R. Wagner, in welcher ganz dieselben Resultate bez. der Zusammensetzung des obigen Salzes niedergelegt waren, ohne die früher erfolgte Veröffentlichung von P. Gaedt zu erwähnen.

<sup>3)</sup> Dingl. 259 S. 89.

Jahr der Unter- suchung	Bezeichnung der Probe	Gerbstoff- gehalt der getrock- neten Probe Proc.	Wasser- gehalt der Probe Proc.
1886	Knopfern von 1885	33,8	13,2
1886	Knopfern	35,5	14,0
1888	Knopfern	35,0	18,0
1888	Knopfern, gemahlen	31,3	19,0
1888	Mimosa	21,2	12,2
1889	Myrobalanen	29,6	13,5
1889	Myrobalanen	31,0	12,3
1886	Valonea von 1884	27,0	12,2
1886	Valonea von 1885	32,4	11,4
1887	Valonea	32,0	14,7
1887	Valonea	31,5	13,9
1887	Valonea	31,9	13,5
1888	Valonea	31,2	15,5
1888	Valoneaschuppen	31,8	12,8
1889	Valonea	25,1	15,6
1889	Valonea	31,7	14,3
1889	Valonea	28,9	14,5
1890	Valoneaschuppen	34,1	15,2
1886	Ungar. Eichenrinde	6,4	10,4
1887	Afrikan. Korseiche	10,8	11,0
1887	Toskanische Korseiche	12,0	11,9
1887	Grüneiche	11,8	11,0
1887	Junge Grüneiche	9,8	10,5
1887	Weisseiche	7,6	12,2
1887	Weisseiche	5,7	10,0
1887	Weisseiche	4,7	10,6
1888	Eichenrinde	7,1	13,3
1888	Odenwälder Eichenrinde	8,3	13,3
1888	Eichenrinde	8,2	12,6
1888	Ungar. Lohrinde	9,8	12,6
1888	Franz. Lohrinde	8,4	11,8
1888	Deutsche Lohrinde	8,2	11,8
1889	Eichenrinde	8,7	12,3
1888	Weisse Fichtenlohe	10,2	10,7
1888	Fichtenlohe, bereg.	6,5	14,8
1890	Eichenrinde	9,3	14,0
1890	Ungar. Eichenrinde	8,1	11,9
1890	Weisseiche, südl. Frankreich	9,0	11,7
1890	Eichenlohe aus Kissingen	5,9	11,0
1890	Bayerische Eichenlohe	7,4	12,0

Die Entstehung dieses Kesselsteines ist hauptsächlich auf die Benutzung eines thierischen oder pflanzlichen Fettes als Schmiermittel zurückzuführen. Die dabei eingetretenen chemischen Vorgänge habe ich bereits zum Gegenstand einer Mittheilung in dem hessischen Gewerbeblatt<sup>2)</sup> gemacht und sei deshalb auf diese Zeitschrift verwiesen<sup>3).</sup>

Darmstadt, December 1890.

### Gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffs mittels Stickoxyd.

Von

Prof. Dr. L. L. de Koninck.

(Unter Mitwirkung des Pharmazeuten Herrn Ennot.)

Als ich vor einigen Monaten Versuche über gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffs durch Absorption machte mit Hülfe von Metalllösungen und vornehmlich mit einer alkalischen, weinsauren Eisenoxydulösung (d. Z. 1890, 727), stellte ich gleichzeitig einige Versuche über das ursprünglich von Priestley gegebene Verfahren an, welches von Cl. Winkler unter den verlassenen Verfahren aufgeführt wird.

Die Resultate wurden, was dieselben nach den Arbeiten von Berthelot<sup>1)</sup> und denjenigen von Lunge<sup>2)</sup> sein mussten, d. h. sehr unregelmässig und wenig befriedigend. Meine Arbeiten bestätigten die Resultate derjenigen von Winkler<sup>3)</sup> welcher umgekehrt über die Bestimmung des Stickoxyds mit Luft oder Sauerstoff Versuche angestellt hat worüber er sagt: „Die eintretende Contraction, mit  $\frac{2}{3}$  multiplizirt, hätte dem vorhanden gewesenen Stickoxyd entsprechen müssen, doch war das Ergebniss stets ein abweichendes, wie denn auch die Constanz der erhaltenen Zahlen zu wünschen übrig liess.“

Kürzlich wurde meine Aufmerksamkeit von Neuem auf die Frage gelenkt durch zwei aufeinander folgende Notizen der Herren J. A. Wanklyn und W. J. Cooper<sup>4)</sup>; in

der ersten bezeichnen sie die gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffs durch Stickoxyd nicht nur als genau, sondern selbst als eine der am meisten befriedigenden der ganzen Analyse; in der zweiten Notiz werden die Resultate einiger spärlichen Versuche mitgetheilt, auf welche die Brauchbarkeit gestützt ist, und welche hier zusammengestellt sind.

A.

	I	II
Angewendet reiner Sauerstoff	30,0 cc	40,0 cc
Gefunden Sauerstoff	30,6 cc	39,27 cc
Differenz	+ 2,0 Proc.	- 1,8 Proc.

Ich enthalte mich jedes Commentars.

B.

	I	II	III
Angewendet Luft	80,0 cc	50,0 cc	70,0 cc
Gefunden Sauerstoff	16,47 cc	10,27 cc	14,47 cc
Procent Sauerstoff	20,59	20,54	20,67
Differenz Proc.	- 0,38	- 0,38	- 0,25

Hier ist die Differenz, auf 20,92 Proc. als Normal-Gehalt der Luft berechnet, relativ klein.

In Anbetracht dieser Veröffentlichungen und bevor den Schlussfolgerungen der Verfasser zu entgegnen, glaubte ich einige Versuche wieder anstellen zu müssen, umso mehr als ich die bei meinen früheren Untersuchungen erhaltenen Zahlen nicht aufbewahrt hatte.

Die Arbeitsweise, welche ich eingehalten habe, darf wohl annähernd identisch sein mit derjenigen der Herren Wanklyn und Cooper, soviel die äusserste Kürze ihrer Notizen zu beurtheilen erlaubt, und mit Ausnahme vielleicht von dem, was die Bildung von Stickoxyd betrifft. Die Ausführung der Versuche geschah folgendermaassen:

Eine Pipette von Hempel, Wasserstoffpipette altes Modell<sup>5)</sup>, enthält eine Kupferblechspirale, welche durch einen Glasstab mit Wulst gehalten wird und ist mit verdünnter Salpetersäure gefüllt (spec. Gew. 1,1). Wie der Wasserstoff in der sogenannten Wasserstoffpipette, welche mit Zink und Schwefelsäure beschickt ist, bildet sich das Stickoxyd nach Bedarf, obschon sehr langsam, und der Apparat enthält davon immer eine gewisse Menge. Aber selbst mit dieser verdünnten Säure ist das gebildete Stickoxyd nicht vollkommen farblos; ein sehr leichter gelblicher Schein zeigt die Anwesenheit von Spuren von NO<sub>2</sub>; um den Irrthum zu vermeiden, welcher daraus entstehen würde, wurde das Stickoxyd bei allen Versuchen in der Bürette mit Wasser behandelt, bevor zur Messung geschritten wurde.

<sup>2)</sup> Gew. Hessen 1890 S. 4.

<sup>3)</sup> Vgl. die Übersicht der älteren Arbeiten, Dingl. 230 S. 135; d. Red.

<sup>1)</sup> C. r. 77 S. 1448.

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. G. 1885 S. 1376.

<sup>3)</sup> Cl. Winkler, Anltg. z. ch. Unters. der Ind. Gase II. 813.

<sup>4)</sup> Chem. N. 62, S. 155 u. 179.

<sup>5)</sup> Neue Methode z. An. der Gase 1880, 68. Fig. 11.