

säure in 4 Fractionen ausgefällt. Die beiden äussersten Fractionen wurden analysirt.

|             | I. Fraction | IV. Fraction |
|-------------|-------------|--------------|
| Kohlenstoff | 68,20 Proc. | 65,64 Proc.  |
| Wasserstoff | 7,76 -      | 7,22 -       |

Ich unternahm noch einen weiteren Reinigungsversuch, indem ich gleiche Mengen dieses Körpers und Kaliumpermanganates in  $\frac{1}{2}$  proc. Lösung in der Kälte aufeinander wirken liess. Zu diesem Versuche wurden die vorher analysirten 2 äussersten Fractionen getrennt genommen.

Nach der Oxydation wurde filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure das Oxydationsproduct ausgefällt. Es erscheint dieses anfangs ganz weiss, ist aber nach dem Trocknen entschieden braun gefärbt, so dass es im Aussehen nur wenig vom ursprünglichen Körper verschieden ist. Aus den beiden ursprünglich etwas verschiedenen Fractionen erhielt ich auf diesem Wege zwei Körper von ganz gleicher Zusammensetzung.

|             | I.          | II.         |
|-------------|-------------|-------------|
| Kohlenstoff | 64,34 Proc. | 64,08 Proc. |
| Wasserstoff | 7,56 -      | 7,23 -      |
| Stickstoff  | 4,28 -      |             |

Die daraus berechnete Formel entspräche  $C_{18}H_{25}NO_5$ . Es mag wohl dieser Körper in einem Zustande grösserer Reinheit sich befinden, als der ursprüngliche.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass Fahrion gar nicht dieselbe Substanz in Händen hatte oder wenigstens nicht im reinen Zustande. Die Behauptung allein, dass sich über 20 Proc. von derselben in Äther lösten, deutet schon darauf hin, dass sie mindestens so viel an Fettsäuren enthielt, denn der oben beschriebene Körper ist in Äther vollständig unlöslich. Fahrion behauptet weiter, dass bisher von einem Stickstoffgehalt in Thranen nichts bekannt war. Das ist unrichtig, denn Gautier und Mourgues haben (C. r. 107 S. 110, 254, 626, 743) im Leberthran mehrere Stickstoffbasen nachgewiesen: Butylamin, Amylamin, Hexylamin, Dihydrolutidin, Morhuol und die Morhuinsäure von der Formel  $C_9H_{13}NO_3$  und noch andere mehrere. Freilich machen die Basen nur kleine Bruchtheile von Procenten aus, und es mag daher wenig bedeuten, wenn man im Thran selbst den Stickstoff nicht nachweisen kann.

Aus der Darstellung des beschriebenen stickstoffhaltigen Körpers aus dem Thran selbst, bei gleicher Zusammensetzung mit dem aus Dégras erhaltenen, entfällt von vornherein der Verdacht, dass mikroskopisch feine Theilchen der Haut als Verunreinigung den Stickstoffgehalt bedingen. Ausserdem würden dem Gewichte nach mehr als 50 Proc.

dieser Hautbestandtheile erforderlich sein, um den Stickstoffgehalt des fraglichen Körpers auf etwa 3 Proc. im Mittel zu bringen.

Über die Entstehung dieses Körpers können wir so lange nichts Bestimmtes sagen, als wir dessen chemische Natur nicht ergründet haben. Am wahrscheinlichsten ist die grössere Menge im Dégras auf eine Anreicherung dieser beim Sämischprocess, wie es scheint, unwesentlichen Substanz aus dem Thran zurückzuführen. Die Thrane enthalten alle mehr oder weniger davon; ich konnte aus einem Thunfischthran einmal sogar 15 Proc. abscheiden. Die von W. Eitner ausgesprochene Ansicht, dass sich der Körper aus Thran durch Berührung mit der Haut bilde, entbehrt jeder wissenschaftlichen Begründung. Dessen vorgeschlagene Bezeichnungweise „gerbende Substanz“ scheint mir auch unpassend, weil man demzufolge unwillkürlich in diesem Körper das gerbende Princip beim Sämischprocess vermuthen müsste, was in der That aber nicht der Fall ist.

## Zur Antimongewinnung in Portugal.

Von

Dr. J. H. Vogel.

Die in Portugal bergmännisch gewonnenen Erze werden in den seltensten Fällen einer hüttenmännischen Bearbeitung unterworfen; fast durchweg verkauft man sie je nach ihrer mehr oder weniger grossen Reinheit als 1., 2., 3. Product an das Ausland, in erster Linie nach England. — Die im Betriebe befindlichen Minen und die von ihnen zu Tage geförderten Producte sind nicht annähernd ein Ausdruck für den Erreichthum des Landes. Ungünstige politische Verhältnisse, Abhängigkeit vom Auslande, Unmöglichkeit der Verwerthung minderwerthiger Producte sind nicht selten Veranlassung, bekannte Muthungen unbenutzt liegen zu lassen oder auf den schon in Arbeit genommenen wohl gar den Betrieb einzustellen. Trotzdem ist im Verhältniss zur Grösse des Landes die Anzahl der im Betriebe befindlichen Minen eine nicht unbedeutende, wovon die Abtheilung der bergmännischen Producte auf der allgemeinen Ausstellung einheimischer Erzeugnisse in Lissabon i. J. 1888 ein beredtes Zeugnis ablegte. Es werden heute gewonnen Antimon, Aluminium, Wismuth, Cobalt, Kupfer, Chrom, Blei, Zinn, Eisen, Mangan, Quecksilber, Nickel, Gold, Platin, Silber und Zink.

Mit in erster Linie ist die Gewinnung des Antimons zu nennen. — Ich wurde i. J. 1889 verschiedentlich um Untersuchungen und Anstellung von Experimenten gebeten, welche die Beseitigung einiger der rentablen Ausbeute der Antimonlager entgegenstehenden Schwierigkeiten zum Zweck haben sollten. Es ist mir zum Theil auch gelungen, Mittel und Wege angeben zu können, welche diesen Zweck zu erfüllen im Stande sind. Weiter unten wird davon die Rede sein.

Antimonlager trifft man in allen Theilen Portugals an. Am bedeutendsten sind die im Norden des Landes gelegenen. Ausser den Gruben von Bragança sind hier in erster Linie diejenigen im Districte von Oporto zu nennen. Nördlich vom Douro auf einem Gebiete von etwa 10 km Breite und 60 km Länge, das vom Sousa und Ferreira, Nebenflüssen des Douro, durchflossen wird, trifft man wenige Meilen östlich von Oporto auf mächtige Lager von Antimon- und Bleierzen, gelegentlich auch von Zinn- und Wolfram-erzen. Ausserdem ist die Gegend reich an Braunkohle. Die hier gewonnenen Antimon-erze sind fast durchweg reich an Gold und Silber. Es war ein Deutscher, Ch. Hartis, der i. J. 1807 zum ersten Mal auf das Vorkommen von Antimon in dieser Gegend aufmerksam machte, und gleichfalls war es ein Deutscher, der Baron v. Eschwege, welcher 26 Jahre später zum ersten Male die bergmännische Gewinnung der fraglichen Antimon-erze in Angriff nahm. Noch heute sind es in erster Linie deutsche Ingenieure, welche allerdings wohl meist mit Hilfe von portugiesischem bez. englischem Capital die Leitung und den Betrieb der Antimongewinnung nicht nur hier, sondern im ganzen Lande in Händen haben, wie überhaupt deutsches Wissen und deutsche Kraft in Portugal überall da den ersten Rang einnehmen, wo es sich um Leitung oder Anlage industrieller Unternehmungen handelt.

Wie schon erwähnt, ist die Mehrzahl der hier in Frage kommenden Antimonerze — fast ausschliesslich Schwefelantimon — stark goldhaltig. Stellenweise findet man das Gold in Linsengrösse im reinen Zustande eingesprengt, so z. B. in den Minen von Ribeiro da Serra und Fontinha. Die Erze kommen in die Wäsche und werden hier in 4 Producte geschieden, deren Gehalt an Schwefelantimon zwischen 66 und 30 Proc. schwankt. Die ersten 3 Producte werden nach England verkauft. In mir übergebenen Mustern befanden sich:

|          |      |                       |
|----------|------|-----------------------|
| 1. Prod. | 65   | Proc. Schwefelantimon |
| 2. -     | 54,5 | -                     |
| 3. -     | 49   | -                     |

Das 4. Product, das zwischen 30 bis 45 Proc. Schwefelantimon enthält, trägt die Transportkosten nicht mehr, da wegen des geringen Gehaltes das Antimon nicht entsprechend bezahlt wird. So kostet allein der Transport von 1 t Erz aus fraglicher Gegend bis zum nächsten Hafen (Oporto) 6 bis 10 M. und mehr. In allen diesen Erzen wird nur das Antimon bezahlt, während Gold und Silber als nicht vorhanden betrachtet werden. Die Engländer haben auf wiederholte Anfragen erklärt, dass sie nicht im Stande wären, mit Aussicht auf Rentabilität die fraglichen Producte auf Antimon und Gold bez. Silber gleichzeitig zu verarbeiten. Der Gehalt an Gold und Silber ist ein nicht unbeträchtlicher. Ich bin nicht in der Lage, Maximalzahlen angeben zu können, habe indessen Stücke von Schwefelantimon gesehen, von der Grösse einer Kartoffel, auf deren Aussenfläche an 8 bis 10 Stellen reines Gold bis zur Linsengrösse sichtbar war.

Die obigen Muster wurden mir als ganz besonders arm an Gold bezeichnet und war mit blossem Auge nicht die geringste Spur von Gold an denselben zu entdecken. Es waren immerhin noch enthalten in 1 t:

|                |                 |          |
|----------------|-----------------|----------|
| im 2. Producte | 15 g Silber und | 5 g Gold |
| - 3. -         | 30 -            | - 16 -   |

Diese Zahlen dürften als Minimalzahlen zu betrachten sein.

Den Angaben der Engländer, dass sie die fraglichen Erze ausschliesslich auf Antimon verarbeiten und dass sie das Gold verloren geben, dürfte in der Mehrzahl der Fälle kaum Glauben beizumessen sein. Meine diesbezüglichen Versuche, das Gold auf elektrolytischem Wege vom Antimon zu trennen, sind als vollständig gescheitert zu betrachten. Im Jahre 1889 hat eine englische Gesellschaft die elektrolytische Verarbeitung in Lixa bei Oporto in folgender Weise vorgenommen: Die sog. Antimonbutter wird in einer mit Salzsäure angesäuerten, stark concentrirten Lauge von Kochsalz (bez. KCl oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) gelöst. Die so entstandene Antimonchloridlösung erweist sich gegen viel Wasser sehr beständig und dient als Elektrolyt. In dieselbe werden goldhaltige Antimonplatten als Anoden eingehängt. Beim Durchleiten des Stromes werden letztere allmählich aufgelöst. Das Antimon wird auf den Kathoden elektrolytisch niedergeschlagen, während die Goldtheilchen niedersinken. Letztere entfernt man, sobald sich eine genügende Menge angesammelt hat, aus den Bädern und schmilzt sie zusammen.

Das Verfahren hat sich indessen in Übereinstimmung mit den von mir angestellten Versuchen als viel zu kostspielig erwiesen

und wird, soweit mir bekannt ist, auch seit Anfang dieses Jahres nach demselben nicht mehr gearbeitet. Es bleibt für hiesige Verhältnisse eine offene Frage, wie es in rentabler Weise möglich ist, aus jenen Erzen ausser dem Antimon auch das Gold und Silber oder doch wenigstens das erstere zu gewinnen. Derjenige, der diese Frage in praktischer Weise löst, dürfte nicht nur ausserordentlich günstige pecuniäre Erfolge zu verzeichnen haben, er würde auch dadurch der Antimonerzindustrie und damit dem Bergbau in Portugal überhaupt einen neuen Aufschwung verleihen.

Eine andere Frage, die im Laufe der Zeit zu einer brennenden werden wird, ist diejenige der Verwerthung des 4. Productes. Sie wird nur durch Verhüttung desselben an Ort und Stelle zu lösen sein. Auf den weiter unten zu erwähnenden Antimongruben bei Coimbra hatte man schon, ehe ich der Frage näher trat, Versuche gemacht, durch Ausschmelzen in der bekannten Weise Spiessglanzasche (antimonsaures Antimonoxyd) zu gewinnen, deren weiterer Verarbeitung (Reduction) dann keinerlei Schwierigkeiten mehr in den Weg treten konnten. Diese Versuche waren indessen vollständig negativ verlaufen, und ist die Verarbeitung auch in dieser Weise nicht durchführbar, wie mir das die unter den verschiedensten Verhältnissen wiederholten Versuche alsbald zeigten. Indessen konnte es keine Schwierigkeiten mehr bieten, nach richtiger Erkenntniss der jener Methode des Ausschmelzens entgegenstehenden Übelstände, in den Besitz eines praktischen Verfahrens zur Gewinnung des Antimons aus jenen minderwerthigen Producten zu gelangen. Ich habe nicht nur auf einfache Weise das Antimon als solches ziemlich quantitativ gewonnen, sondern auch nach einer anderen Methode mit ganz anderem Principe das Antimon als Oxyd in der Weise erhalten, dass unter Umständen noch eine Verwerthung des Schwefels erfolgen kann.

In Bezug auf die Ausdehnung der Antimonlager sind in zweiter Linie die erwähnten Lager bei Coimbra zu nennen. In einer Entfernung von 8 bis 10 km in östlicher Richtung von genannter Stadt erhebt sich zu beiden Seiten des Mondego die Serra do Dianteiro. — Die auf der rechten Seite des Flusses gelegenen Berge sind reich an Blei, Silber und Zink und wird hier die Bleigewinnung eifrig betrieben. Die linksseitige Hügelkette birgt dagegen grosse Reichthümer an Antimon, und zwar gewinnt man hier ausser dem Schwefelantimon namentlich das viel seltenere Antimonoxyd mit einem Gehalt bis zu 70 Proc. Diese Gruben werden erst

seit 1884 (gleichfalls durch deutsche Ingenieure) ausgebeutet. Auch hier enthält das Schwefelantimon Gold und Silber, wenngleich nicht in jener Reinheit und Menge wie im Gebiete des Douro. Bislang stellten sich hier Transport und sonstige Verhältnisse derartig ungünstig, dass nur die Bearbeitung eines kleinen Theiles der vorhandenen Lager in Angriff genommen wurde.

Im Süden, bez. Südosten von Portugal in der Provinz Alemtejo gibt es im Bezirke von Evora nicht unbedeutende Antimonlager, wo in den sechziger Jahren zum Theil (Herdade da Ventosa und Defesa) mit ausserordentlich günstigem pecuniären Erfolge Schwefelantimon gewonnen wurde. Noch jetzt liegen grosse Reichthümer dort und sind auch die sonstigen Verhältnisse derart, dass einer mit Umsicht betriebenen Ausbeute von vornherein grosse Rentabilität zugesichert werden kann. In nicht allzu ferner Zeit, wenn das Land die politische Krisis glücklich überwunden hat, wird nicht nur die Ausbeutung der Antimonlager, sondern überhaupt der noch nicht zu Tage geförderten sonstigen bedeutenden Erzlager einem neuen Aufschwunge entgegen gehen, der allerdings nur dann von Bedeutung werden dürfte, wenn man sich entschliesst, neben dem bergmännischen Betriebe auch die hüttenmännische Verarbeitung der gewonnenen Erze in Angriff zu nehmen.

Coimbra (Portugal), im Mai 1891.

Mittheilungen aus dem agricultur-chemischen Laboratorium der Universität München.

## 8. Neue Methoden der quantitativen Analyse III.

Von

Dr. Anton Baumann.

Im 5. Heft dieser Zeitschrift wurden einige Methoden der quantitativen Analyse beschrieben, welchen die Thatsache zu Grunde liegt, dass 116,29 Gewichtstheile Chromsäure (1 Mol.  $\text{CrO}_3$ ) mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung 63,84 Gewichtstheile Sauerstoff (4 Atome O) entwickeln. Es soll nun gezeigt werden, wie die gleiche Thatsache sich zur exacten Bestimmung von Blei, Wismuth und Baryum verwerthen lässt.

Die drei genannten Metalle bilden bekanntlich mit Chromsäure Salze, welche in Wasser unlöslich sind, und es sind schon