

22. K. 10418. Darstellung von **Dialkylamidophenylnaphthylaminen**. — Kern & Sandoz in Basel. 2. Febr. 1893.

(R. A. 27. Juli 1893.)

12. K. 10432. Gewinnung von **Kohlensäure** aus Bicarbonatlaugen. — H. Kropff in Düsseldorf. 8. Febr. 1893.

22. B. 14561. **Rostschutz-Anstrichmassen**. — A. Buecher in Heidelberg. 6. April 1893.

— C. 4316. Darstellung der  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dioxynaphthalin- $\beta_1$ ,  $\beta_2$ -disulfosäure. — L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. 27. Oct. 1892.

— G. 7327. Darstellung blauer Farbstoffe der **Indulinreihe**. — Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. 9. März 1892.

— G. 8163. Darstellung von **Lackfarben**. — G. Grün in Prag. 2. Mai 1893.

— K. 8525. Darstellung von **Rosindonsulfosäuren**. — Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. 13. März 1891.

— M. 9110. Darstellung eines graublauen **Beizenfarbstoffes** aus  $\beta$ -Naphthochinon. — O. Manasse in München. 6. Aug. 1892.

— O. 1915. Darstellung von  $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäuren aus halogen-substituierten Naphthalinsulfosäuren. — K. Oehler in Offenbach a. M. 20. Mai 1893.

— S. 6658. Darstellung eines grünblauen basischen **Farbstoffes**. — Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis in Paris. 27. Mai 1892.

40. L. 6887. Gewinnung von reinem **Bleil-Chlor**. — F. M. Lyte in London. 5. August 1891.

75. K. 10380. Verminderung der bei gewissen **elektrolytischen Prozessen erforderlichen Energie**. — C. Kellner in Hallein. 17. August 1892.

(R. A. 31. Juli 1893.)

8. F. 6442. Erzeugung von **Farbstoffen** auf der Faser. (Z. z. P. No. 68381.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 16. Dec. 1892.

12. B. 14402. Darstellung von künstlichem **Moschus**. (Z. z. P. No. 47599.) — Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann. 3. März 1893.

— E. 3436. **Isoeugenol** aus Eugenol. — A. Einhorn in München. 4. April 1892.

— F. 6595. Darstellung von **Eegoninalkylester**. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. 21. Februar 1893.

— L. 7272. Darstellung einer Verbindung von **Oxychinoïn**, Schwefelsäure und Phenol. — Lembach & Schleicher in Biebrich a. Rh. 5. März 1892.

— V. 1929. Herstellung von Filterschichten in **Schleudermaschinen**. — F. Vanicek und G. Mosovsky in Kuttenberg. 14. Januar 1893.

22. C. 4591. Darstellung von **Sulfosäuren** des  $\alpha$ ,  $\alpha_2$ -Acet-naphthylendiamins. — L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. 20. Mai 1893.

— K. 10222. Darstellung von **Dinitrosostillbendisulfosäure**. — Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. 28. Nov. 1892.

— W. 8326. Darstellung von **Bleilweiss**. (Z. z. P.-A. W. 8070.) — E. Waller und Ch. A. Sniffin in New-York. 23. April 1892.

28. B. 13822. Reinigungsapparat für **Tropföle** und ähnliche Stoffe. (Z. z. P. No. 67758.) — H. Berk in Chemnitz i. S. 13. Oct. 1892.

31. K. 10555. **Elektrischer Schmelziegel**. — A. F. W. Kreinsen in Ottensen. 5. Jan. 1893.

## Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Hamburger Bezirksverein.

In der am 29. III. abgehaltenen geschäftlichen Sitzung wurden die Herren Dr. Enoch und Dr. Mehrländer & Bergmann als Mitglieder in den Bezirksverein aufgenommen. In der sich anschliessenden gemeinschaftlichen Sitzung mit dem Chemikerverein spricht Dr. C. Gilbert:

#### Über die Gehaltsgarantie im Chilisalpeter.

In der 2. Beilage zu No. 58 der Magdeburger Zeitung vom 1. Febr. d. J. erschien unter der Rubrik „Landwirtschaftliches, mitgetheilt durch Prof. Dr. Märker“ ein Artikel über dasselbe Thema, dessen wesentliche Gedanken wir hier auszugsweise und gedrängt anführen:

- Der Chilisalpeter enthielt bis vor Kurzem als werthbestimmenden Bestandtheil nur das salpetersaure Natron.
- Die Natur des Chilisalpeters hat sich aber seit einiger Zeit geändert; denn es kommen im Handel Chilisalpeter vor, welche „salpetersaures Kali“ enthalten. Dieser Gehalt an salpetersaurem Kali war früher unbekannt, oder ein äusserst seltenes Vorkommen, während dasselbe jetzt ein sehr häufiges ist.
- Da das salpetersaure Natron 16,47 Proc. Stickstoff enthält, das salpetersaure Kali aber nur 13,86 Proc., so ist es klar, dass der Chilisalpeter durch das Vorkommen des Kalisalpeters in demselben einen Mindergehalt an Stickstoff zeigt.

- Der Stickstoffgehalt allein ist der unbestrittene Werthmesser für den Chilisalpeter.
- Der Anspruch, dass der Landwirth das im neueren Chilisalpeter in Form von Kalisalpeter enthaltene Kali bezahle, ist ein ungerechtfertigter, da die Landwirthe den Chilisalpeter nicht kaufen, um mit Kali zu düngen, sondern um ihren Feldern wirksame Stickstoffformen zuzuführen; auch pflegt man die Bodenarten, in denen grösstentheils der Chilisalpeter angewendet wird, meistens nicht mit Kali zu düngen.
- Die in den Handelslaboratorien eingebürgerte, sogen. Differenzmethode stellt aber nicht den Stickstoffgehalt fest. Sie ermittelt den Gehalt an Feuchtigkeit und Verunreinigungen (Kochsalz, schwefelsaures Natrium und einige Zehntelprocente mechanischer Verunreinigungen), deren Summe im Allgemeinen 5 Proc. ausmacht, und nimmt den Rest als „salpetersaures Natron“ an. Dieser Rest ist aber kein salpetersaures Natron im wissenschaftlichen Sinne, sondern er enthält alles vorhandene salpetersaure Kali eingeschlossen. Aus diesem Gemisch nach unbekannten Verhältnissen lässt sich der richtige Stickstoffgehalt der Waare nicht ableiten. Die Differenzmethode ist deshalb werthlos und ihr Gebrauch (bisher nur aus Bequemlichkeitsrücksichten erklärlich) ist von nun an zu verwerfen, da sie blos eine Scheingarantie leistet, blos Stickstoff verrechnet, der in der Waare nicht geliefert wird; denn diese Methode schafft durch ihre falsche rechnerische

Grundlage Stickstoff aus Nichts, und das brauchen sich die Landwirthe nicht gefallen zu lassen.

7. Da der Chilisalpeter seinen Werth als Düngemittel nur durch seinen Stickstoffgehalt besitzt, so ist die einzige maassgebende Methode zur Ermittelung dieses Werthes die Stickstoffbestimmung.
8. Aus dem Stickstoffgehalte wird nach dem Verhältniss (16,47 Stickstoff = 100 salpetersaures Natron) der Gehalt an salpetersaurem Natron berechnet, denn eine directe Bestimmungsmethode des salpetersauren Natrons gibt es nicht.
9. Zur Bestätigung seiner Behauptung, dass seit einiger Zeit im Handel Chilisalpeter vorkommen, deren Stickstoffgehalt durch das Auftreten an salpetersaurem Kali neben dem salpetersauren Natron hinter der Mindestgarantie von 15,5 Proc. zurückbleibt, führt nun Prof. Märker die Stickstoffbefunde in 361 während des Jahres 1892 im Laboratorium der Versuchsstation Halle untersuchten Proben an, auf die wir später noch zurückkommen.

An diese ziffernmässigen Untersuchungsresultate knüpft Märker die Bemerkung: „Die Gefahr, dass dem Landwirth bei der jetzigen Lage der Salpeterproduktion eine geringwerthige Waare geliefert wird, ist somit keine kleine. Die Ursache dieser Erscheinung soll darin liegen, dass die Fabriken in den Salpeterdistrikten entweder ihre Fabrikationsweise geändert haben oder ihre alten Halden, in denen das salpetersaure Kali, welches man früher nicht gewann, enthalten sein soll, aufarbeiten, so dass jetzt kalihaltige Salpeter vorkommen, die früher unbekannt waren.“

Herr Prof. Märker war gewiss, als er seinen Artikel verfasste, von der Überzeugung durchdrungen, dass der niedrigere Stickstoffgehalt, welcher in etwa  $\frac{1}{5}$  der von ihm untersuchten Proben gefunden worden war, lediglich verursacht worden sei und seine Erklärung finde durch den Gehalt der Proben an salpetersaurem Kali; denn sonst wäre ihre Anführung im Zusammenhange mit dem Vorhergehenden und dem darauf Folgenden nicht gerechtfertigt. Ich beschränke mich darauf, die unter 1 bis 9 auszugsweise mitgetheilten Sätze zu prüfen. Sie bilden den Kern des Artikels. Die Berechtigung zu den daran geknüpften Betrachtungen und Schlussfolgerungen für die Praxis des Salpetergeschäfts, die Berechtigung zu dem Tadel, den der Verfasser den Händlern, Importeuren und Producenten öffentlich erheilt — sie steht und fällt mit denselben. Den Producenten in Südamerika wirft er vor, dass sie jetzt ein minderwertiges Fabrikat von ganz anderer Zusammensetzung als früher in den Handel bringen. Die Importeure und Grosshändler tadeln er, „dass sie nicht aufgepasst haben“ und durch ihre Unachtsamkeit daran Schuld seien, wenn unter einer Scheingarantie (denn mehr leiste die alte Differenzmethode hinsichtlich des Stickstoffgehaltes nicht) wissentlich ein geringwerthiges Product an die Landwirthe gelange. Prüfen wir also die Berechtigung der Grundlagen, auf welchen fussend, Herr

Geh.-Rath Märker sich zu diesem Tadel berechtigt glaubte.

1. Der Chilisalpeter des Handels enthielt bis vor Kurzem als Werthbestandtheil nur salpetersaures Natron; ein Gehalt an salpetersaurem Kali war unbekannt oder ein äusserst seltenes Vorkommen.

Hierin irrt Herr Märker; das salpetersaure Kali hat stets einen integrirenden Bestandtheil des Chilisalpeters ausgemacht — ja, in früheren Jahrzehnten, namentlich 1860 bis 1880, hat sich der Kalisalpeter reichlicher in der Handelsware gefunden als gegenwärtig. Das Vorkommen von Kalisalpeter im Chilisalpeter ist allerdings früher vielen Chemikern unbekannt geblieben. Aber doch nicht, weil das salpetersaure Kali in den Proben früherer Jahrgänge nicht ebenso wohl anzutreffen gewesen wäre, als in den neueren, sondern doch nur, weil sie nicht darauf geprüft haben und weil ihnen die bezüglichen Angaben in der Literatur entgangen sind. Wenn daher Herr Prof. Märker den Düngerhändlern vorwirft, dass sie nicht aufgepasst haben, so verdienten die Chemiker diesen Vorwurf mit grösserem Recht, die Jahrzehnte lang nicht auf das Kali aufgepasst haben. Ob es sich freilich der Mühe des Aufpassens gelohnt hätte, das ist eine Frage, der wir im Folgenden nähertragen werden.

Die erste Kenntniss vom constanten Vorkommen des Kalisalpeters im Chilisalpeter erhielt ich i. J. 1864 durch den verstorbenen Dr. Ulex und dieser war auf das Vorkommen von Kalisalpeter im Chilisalpeter durch Dr. Nöllner in Harburg aufmerksam gemacht worden, welcher diesen Nachweis unter dem Mikroskop zeigte. Von Ulex stammt auch die jetzt von Märker so angegriffene Differenzmethode, die er, schon 1864, mit folgenden Worten rechtfertigte: „Die Untersuchung des Chilisalpeters soll wesentlich eine Prüfung auf seine Verunreinigungen sein. Den Kalisalpeter aber betrachtet Niemand als eine Verunreinigung, deshalb bestimme ich ihn in der Differenzanalyse mit dem Natronsalpeter zusammen. Die Kaufleute wollen wissen, ob die Waare nicht zu feucht geliefert ist, wie viel Kochsalz, wie viel andere Verunreinigungen und Schmutz darin ist — vor Allem wollen sie wissen, ob die Waare nicht verfälscht ist, und darüber gibt die Differenzanalyse zuverlässige Auskunft. Einige Procente Kalisalpeter in der Waare sieht Niemand als Verunreinigung oder Verfälschung an; der höhere Preis des Kalisalpeters ist ja bekannt. So lange eine Separatbestimmung der geringen Menge Kali kein Interesse hat und von Niemand gefordert wird, ist es überflüssig, damit Zeit und Mühe zu verlieren.“

Dr. Nöllner, dem zugleich das Verdienst gebührt, den Conversionssalpeter zuerst dargestellt zu haben, hat Beobachtungen in der Fabrik und im Laboratorium verwerthet, um aus den That-sachen des Zusammenvorkommens von Stickstoff, Jod und Kali im Natronsalpeter eine Theorie der Salpeterbildung in Chile herzuleiten, die ich während eines zehnjährigen Aufenthalts in den Salpeterdistrikten mit allen beobachteten Thatsachen im Einklang gefunden habe (vgl. Journ. prakt. Chem. 102, 459 u. Wagner's Jahresbericht 1868, 264). Die Hinweise Nöllner's waren mir im

Gedächtniss geblieben, als ich 1875—1879 zum ersten Mal meinen Aufenthalt in den Salpeter-districten Südamerikas nahm. Beim ersten Rundgang durch ein Salpeterwerk wurde ich an den Krystallisirpfannen durch den Administrator aufmerksam gemacht auf das charakteristische Auftreten der langen prismatischen Krystalle des Kalisalpeters als Überzug auf den Rhomboëdern des Natronsalpeters, eine Erscheinung, die ich nun täglich vor Augen hatte, die jedem in der dortigen Industrie praktisch Thätigen bekannt ist und in allen Districten, wo man Salpeter gewinnt, beobachtet wird. Der Kalisalpeter scheidet sich reichlicher aus, wenn das derbere, härtere Rohmaterial (Caliche macizo), als wenn das weichere, locker krystallinische (Caliche poroso) verarbeitet wird.

Während der Caliche poroso wenig Kali enthält, finden sich im Caliche macizo 1 bis 2 Proc. Kali. Dieser Kaligehalt theilt sich je nach der Beschaffenheit des Rohmaterials und nach der Ausbeute, welche es liefert, je nach der Anreicherung der Laugen an Kali dem Producte in schwankender Menge mit, er fehlt nie gänzlich und wird für den sorgfältigen Analytiker immer nachweisbar und meistens bestimmbar sein. Nur in abnorm gestörten Krystallisationen, wie solche vorkommen in den warmen Nächten der Monate December, Januar und Februar, oder bei sehr forcirtem Arbeiten, wenn der Lauge in den Pfannen nicht genügend Zeit zum Abkühlen gelassen wird, kann er zeitweilig auf ein Minimum sinken, denn er scheidet sich zum grössten Theil erst nach dem Natronsalpeter aus. Je kühler die Nächte sind und je länger man die Laugen stehen lässt, um so reichlicher wird er sich dem krystallisirenden Producte beimengen. Unter den Fabrikanten gilt der Erfahrungssatz, dass hoher Kaligehalt und Reichthum an Jod stets Hand in Hand gehen. Da nun der Caliche macizo überhaupt eine recht gute Ausbeute an Salpeter zu geben pflegt, so wird er hochgeschätzt; man scheut die höheren Kosten der Förderung nicht, die er durch seine tiefe Lage unter sehr harter Decke (Costra) verursacht, und gewinnt ihn mit grossem Aufwand an Arbeit, an Sprengpulver und Dynamit. Dem Arbeiter an den Krystallisirpfannen ist der Kalisalpeter wohlbekannt. Sicherer als mit Thermometer und Aräometer beurtheilt er an dem sichtbaren Auftreten des Kalisalpeters, dass nun die Krystallisation zu Ende geht und die Mutterlauge abgelassen werden kann.

Die während der 60er und 70er Jahre sehr ergiebigen Districte von Yungay, La Noria und Cocina haben ein besonders jod- und kalireiches Rohmaterial geliefert. Da nun in diesen Districten in jener Zeit der meiste Salpeter producirt wurde, namentlich in dem grossen Werke der Tarapaca Nitrate Co. (Gibbs & Cie.) in La Noria, so ist ohne Zweifel in den Jahrgängen dieser Periode der exportirte Salpeter durchschnittlich reicher an Kalisalpeter gewesen als heute.

Hier sind auch einige Worte am Platze über die Ursache, weshalb — nach des Prof. Märker's Ansicht — jetzt dem Landwirthe eine durch ihren Kalisalpetergehalt „geringwerthige“ Waare geliefert werde. Sie soll nach ihm darin liegen, dass die Fabriken in den Salpeterdistricten ent-

weder ihre Fabrikationsweise geändert haben oder ihre alten Halden, in denen das salpetersaure Kali enthalten sein soll, aufarbeiten, so dass jetzt kalihaltige Salpeter vorkommen, die man früher nicht kannte.

Es sind in den letzten Jahren stets auf solchen Werken, deren Terrains erschöpft sind, geringe Mengen Salpeter gewonnen worden aus den reichen Rückständen (Ripios), welche einer Zeit entstammen, in der die Salpetergewinnung noch in ihren ersten, unbeholfenen Anfängen war. Der Procentsatz, den der so gewonnene Salpeter von der Gesammtproduktion ausmacht, ist heute geringer als je. Dieser Salpeter unterscheidet sich in nichts von dem aus frisch gefördertem Material gewonnenen, also auch nicht durch seinen Kaligehalt. Wenn ich Herrn Prof. Märker recht verstehe, so meint er, es müsse von dem schwerer löslichen Kalisalpeter in jenen Rückständen eine relativ grössere Menge zurückgeblieben sein. Dagegen gebe ich Folgendes zu erwägen:

Bekanntlich zeigen in Gemischen Kali- und Natronsalpeter vielfach andere Eigenschaften, als sie für sich zeigen. So schmilzt: Kalisalpeter bei 339°, Natronsalpeter bei 316°, ein Gemisch beider nach gleichen Äquivalenten bei 231°.

Auch in Betreff der Löslichkeit zeigen Kali- und Natronsalpeter in Gemischen ein anderes Verhalten als für sich allein. Der Kalisalpeter wird in Gegenwart von Natronsalpeter leichter löslich. Nach Carnelly und Thomson lösen:

100 Th. Wasser von 20°	87 Th. Natronsalpeter,
- - - - -	34 - Kalisalpeter,
- - - - -	138 - eines Gemisches, be- stehend aus 83 Th. Natronsalpeter und 55 Th. Kalisalpeter.

Die Löslichkeit des Kalisalpeters wird also durch die Gegenwart des Natronsalpeters wesentlich erhöht, ohne dass die Löslichkeit des letzteren erheblich beeinflusst wird.

Da nun Kalisalpeter nirgends rein vorkommt, sondern überall nur in kleinen Mengen (0,3 bis 2,5 Proc.) in innigster Mischung mit dem Natronsalpeter, so wird er mit diesem gleichzeitig aufgelöst, obwohl er sich bei der Krystallisation grösstenteils erst später als der Natronsalpeter wieder ausscheidet. Die Annahme, dass der aus diesen Rückständen gewonnene Salpeter kalireicher sei, als der sonst aus hartem Caliche gewonnene, ist ungerechtfertigt.

Dass die Fabriken in den Salpeterdistricten ihre Fabrikationsweise geändert haben, trifft nicht zu. Einer der neuesten Apparate zur Production von 7000 Centner täglich, welchen ich in Europa für die Herren J. Gildemeister & Co.-Iquique besorgt habe, unterscheidet sich weder im Prinzip, noch in der Handhabung von dem seit 10 Jahren ganz allgemein eingeführten Apparate Shanks' für systematische Laugerei, der überall im Betriebe ist.

Ich habe in den von mir auf Kalisalpeter untersuchten Partien im Allgemeinen zwischen  $\frac{3}{4}$  bis höchstens 5 Proc. Kalisalpeter gefunden; in dem Inhalte einzelner Krystallisirpfannen, die eine besonders starke Decke von Kalisalpeter wahrnehmen liessen, wohl auch ein wenig mehr, aber

nie ist mir normale<sup>1)</sup> Waare von einem Gehalt von 10 Proc. Kalisalpeter vorgekommen, noch habe ich bis jetzt von Anderen gehört, dass sie in den Durchschnittsmustern aus Schiffsladungen einen so hohen Kalisalpetergehalt gefunden hätten. Es ist immer misslich, Grenzwerte festzustellen, und beabsichtige ich nichts derartiges, wenn ich einstweilen, so lange wir noch keine Statistik über den Kaligehalt des importirten Chilisalpeters besitzen, nach bestem Wissen einen Durchschnittsgehalt von 10 Proc. Kalisalpeter als ein Extrem hinstelle, welches bisher noch nicht beobachtet worden ist. Ich will aber, um praktische Schlüsse ziehen zu können, eine solche imaginäre, nach der Differenzanalyse normale Waare, die also bestehen würde aus

5 Proc. Wasser u. Verunreinigungen (Nichtsalpeter),  
10 - salpeters. Kali } 95 Proc. Salpeter,  
85 - Natron } 95 Proc. Salpeter,

als ausnahmsweise vorkommend annehmen und untersuchen, welche Gefahr der Landwirth durch den Mindergehalt an Stickstoff laufen würde, der eine solche Waare empfinge. Vergleichen wir ihren Stickstoffgehalt

1. mit demjenigen einer Waare, welche neben 5 Proc. Nichtsalpeter 95 Proc. salpetersaures Natron enthält<sup>2)</sup>,
2. mit dem Stickstoffgehalt einer Waare, welche  $15\frac{1}{2}$  Proc. Stickstoff — das von den Händlern im Inlande den Landwirthen garantirte Minimum — enthält, so finden wir in

85 Th. salpeters. Natron	14.027	Stickstoff <sup>3)</sup> ,
10 - - - Kali	1.388	-
im Ganzen		15,415

theoret. Gehalt in 95 Th. salpeters. Natron 15,677  
Differenz 0,262

Ein Chilisalpeter, der nach der Differenzanalyse 95 Proc. Reingehalt zeigt, erleidet also durch die Gegenwart von 10 Proc. salpetersaurem Kali eine Depression im Stickstoffgehalt von 0,262 Proc., dem Stickstoffgehalt einer imaginären Waare gegenüber, die 95 Proc. reines salpetersaures Natron enthält.

Kostet 1 Centner Chilisalpeter (mit 15,5 Proc. garantirtem Stickstoffgehalt) 10 Mark, so berechnet sich der Minderwerth obiger Waare an 0,085 Proc. Stickstoff zu  $5\frac{1}{2}$  Pf. der Centner.

Nimmt man — wie Herr Prof. Märker — das Äquivalent des Stickstoffs = 14, Natrium = 23, Kalium = 39, so haben wir in

85 salpeters. Natron	14,000	Stickstoff,
10 - - - Kali	1,386	-
	15,386	-
Garantirt werden	15,500	-
folglich Mindergehalt	0,114	Proc. Stickstoff
Werthverminderung	= $7\frac{1}{3}$	Pf. der Centner.

<sup>1)</sup> Normale Waare nenne ich solchen Chilisalpeter, der nach der Differenzanalyse nicht über 5 Proc. Nichtsalpeter enthält.

<sup>2)</sup> Wir haben oben dargethan, dass solcher Chilisalpeter kaum vorkommt.

<sup>3)</sup> Zu obiger Berechnung dienten folgende Äquivalentzahlen: Stickstoff = 14,04, Natrium = 23,04, Kalium = 39,13, Sauerstoff = 8, Wasserstoff = 1. Salpetersaures Natron enthält 16,502 Proc. Stickstoff, salpetersaures Kali 13,878 Proc.

Der Mindergehalt an Stickstoff, den die Gegenwart von 10 Proc. salpetersaurem Kali verursacht, beträgt also gegenüber der von den Händlern geleisteten Garantie 0,085 Proc. bis 0,114 Proc. (je nach der Berechnung des Chemikers) und bedingt (auf Basis eines Preises von 10 Mark für  $15\frac{1}{2}$  Pf. Stickstoff) eine Werthverminderung von  $5\frac{1}{2}$  bis  $7\frac{1}{3}$  Pf. für den Centner. Man sieht, das Risico, welches der Landwirth läuft, wenn er nach der Differenzanalyse einen Chilisalpeter von abnorm hohem Kaligehalt kauft, ist kein grosses. Dass der Landwirth für das unbedeutende Stickstoffmanco über  $4\frac{1}{2}$  Pf. Kali in einem Centner solcher Waare umsonst erhielte, ist um so mehr zu betonen, als von einer Geringwerthigkeit oder Minderwerthigkeit des salpetersauren Kalis nicht die Rede sein kann. Selbst wenn wir den allerniedrigsten Kalipreis in dem billigsten Kalidünger, dem Kainit, zu Grunde legen und das Pfund Kali mit 8 Pf. berechnen, sind diese 4,66 Pf. Kali 37,3 Pf. werth — während die 0,085 bis 0,114 Proc. an der Garantie fohrender Stickstoff, wie oben dargelegt, sich mit  $5\frac{1}{2}$  bis  $7\frac{1}{3}$  Pf. berechnen.

Wenden wir uns nun zu den Vorwürfen, die Herr Prof. Märker gegen die Differenzmethode richtet. Er behauptet, dass sie dem Käufern nur eine Scheingarantie biete, dass sie Stickstoff vorrechnen, der in der Waare nicht geliefert wird. „Denn“, sagt er, „diese Methode schafft durch ihre falsche rechnerische Grundlage Stickstoff aus Nichts, und das brauchen sich die Landwirthe nicht gefallen zu lassen.“ Wäre das Alles so, wie Prof. Märker sagt, so müsste man ihm wenigstens prinzipiell recht geben, denn es ist eine im Prinzip falsche rechnerische Grundlage, aus einem Gemisch von Kali- und Natronsalpeter in unbekanntem Verhältniss Stickstoff zu berechnen. Aber Herr Prof. Märker befindet sich im Irrthume, wenn er glaubt, dass irgend einer der Fabrikanten oder Importeure oder der für diese arbeitenden Handelschemiker aus dem Gehalte der Differenzmethode Stickstoffgarantien oder Stickstoffgehalte ableite. Niemand leistet im Salpetergeschäfte eine Scheingarantie. Die Producenten an der Westküste verkaufen an die Importeure auf Basis des nach der Differenzmethode ermittelten Gehaltes an salpetersaurem Natron. Die Importeure verkaufen folgerichtig an die Düngerhändler auf genau der selben Basis, und die Düngerhändler würden auf der selben Basis an die Landwirthe verkaufen, wenn sie nicht durch landwirtschaftliche Versuchsstationen gezwungen würden, nach garantirten Stickstoffprozenten zu verkaufen, die aber die Versuchsstationen, nicht die Hamburger Handelschemiker feststellen. Niemand leistet also hier eine Scheingarantie; es existirt kein verstecktes oder auf Übervortheilung abgesehenes Vorgehen. Es kann auch bei Ansprüchen auf Entschädigung von einer Aussicht, „eine solche durch einen Rechtsstreit zur Geltung bringen zu müssen“, gar keine Rede sein, so lange jeder Verkäufer nur die von ihm geleistete Garantie erfüllt. Alle Geschäfte, so lange Chilisalpeter importirt wird, sind auf Basis des nach der Differenzmethode ermittelten Gehaltes an salpetersaurem Natron abgeschlossen worden und nie haben die Importeure Geschäfte nach dem Inlande auf Basis von garantirtem Stick-

stoff gemacht. Eine solche Erklärung ist in einer Versammlung, welche am 16. Jan. d. J. in Hamburg im Sitzungssaale der Handelskammer stattfand, in Gegenwart von Vertretern der bedeutendsten Salpeter-Import-Firmen und zahlreich erschienener Vertreter der deutschen Grosshändler in Dünger- und Kraftfuttermitteln ohne jeden Widerspruch öffentlich abgegeben worden. Hierüber ist gar nicht zu streiten, denn das Bestehen der Usance ist allen im Salpeterhandel beteiligten Kaufleuten wohlbekannt.

Es kommt hierbei gar nicht darauf an, ob das so bestimmte salpetersaure Natron die chemisch reine Verbindung in strengem Wortsinn ist, nur darauf kommt es an, ob die Methode, nach welcher dieser Gehalt festgestellt wird, die durch die Usance des Grosshandels anerkannte ist oder nicht, und darüber kann nicht der mindeste Zweifel bestehen. Nicht aus Bequemlichkeitsrücksichten hat sich bei den Handelschemikern die sog. Differenzmethode eingebürgert, sondern aus Rücksicht auf bestehende Usancen, die sich, so lange das Chilisalpetergeschäft besteht, als für die Bedürfnisse des Handels zweckdienliche erwiesen haben. Da die Usance im Salpetergeschäft den Stickstoff als Werthmesser der Waare nicht kennt, so wird in den Attesten Hamburger Chemiker auch Stickstoff nicht angeführt, und es ist wieder ein Irrthum des Herrn Prof. Märker, wenn er das Publicum glauben machen will, dass die Differenzanalyse als Grundlage bei Geschäften eine Scheingarantie böte, dass sie Stickstoff vorrechne, der in der Waare nicht geliefert wird. Der Welthandel weiss nichts von Stickstoffgarantie, und die Differenzanalyse weiss nichts von Stickstoffbestimmung, führt auch keine Stickstoffbefunde auf und rechnet keinen Stickstoff vor, den sie nicht bestimmt hat.

Beim Abschluss der Salpetergeschäfte zwischen Südamerika und Hamburg und zwischen Hamburg und dem Inlande kommt das Wort Stickstoff nie vor; es denkt auch Niemand daran, das salpetersaure Natron aus dem bestimmten Stickstoff zu berechnen, so wenig, als es Jemand einfällt, aus dem Salpetergehalt der Differenzanalyse Stickstoff zu berechnen, obwohl das Resultat nicht „grundfalsch“, sondern annähernd richtig sein würde, wie wir oben gezeigt haben.

Ist es denn nun wirklich etwas so Ungewöhnliches, Unzulässiges und Verwerfliches, wenn die Handelsusance in diesem Rohproducte in dem Ausdruck „salpetersaures Natron“ einige Procente salpetersaures Kali mit einschliesst? Diese Frage dürfen wir verneinen. Es gibt viele Beispiele dafür, dass man sich über die Anwendung analytischer Methoden geeinigt hat, welche in ihren Resultaten keinen streng adäquaten Ausdruck geben für die chemisch gleichartige Zusammensetzung der in Procenten aufgeführten Substanz. Es sind zahlreiche Methoden im Gebrauch, welche in ihren Ergebnissen kleinere Mengen chemisch ähnlicher, nach gleicher Richtung vergirender, homologer oder optisch in demselben Sinne wissamer Körper unter dem Namen des Hauptbestandtheils aufführen; namentlich bei der Handelswerthbestimmung von Rohstoffen und Rohproducten ist dieser Brauch ein viel verbreiteter, wie die Handbücher der technischen Chemie und die Praxis

lehren. Der Chilisalpeter ist auch ein solches, in primitiver Weise gereinigtes Rohproduct, bei welchem eine Trennung der zwei Werthbestandtheile durch die Analyse für den Grosshandel von keiner Bedeutung ist. Man muss seine Anforderungen billiger Weise nach dem bemessen, was der Fabrikant bei sorgfältiger Arbeit zu leisten im Stande ist, und nach dem, was er erfahrungsmässig bisher geleistet hat. Man muss zufrieden sein, wenn er der bisher durch die Usance gestellten Forderung, das Maximum von 5 Proc. „Nichtsalpeter“ in der gelieferten Waare nicht zu überschreiten, Genüge leistet. Die stets gelieferten, neuerdings aber erst „entdeckten“ Procente Kalisalpeter muss man mit in den Kauf nehmen. Es ist, wie ich gezeigt zu haben glaube, kein übler Kauf. Man darf nicht ausser Acht lassen, dass die Differenzanalyse eine nicht zu entbehrende Controle ist darüber, in wie weit es dem Fabrikanten gelungen ist, aus dem verarbeiteten Rohmaterial die Unreinigkeiten in sorgfältig geleiteter Laugerei bis zu dem Grade abzuscheiden, den der Grosshandel verlangt. Die Anforderungen des Grosshandels haben sich aber herausgebildet aus der Concurrenz des Angebotes unter den besseren Fabrikanten. Der Fabrikant kann, nach Maassgabe der Verhältnisse, unter denen er arbeitet, höchstens den Betrag an Nichtsalpeter durch sorgfältiges Arbeiten etwas herabdrücken, den Kalisalpeter zu entfernen steht nicht in seinem Vermögen.

Die Bedürfnisse des Grosshandels haben zur Darstellung von 3 Klassen Rohsalpeter geführt. Es werden geliefert:

1. Waare mit 95 Proc. Salpetergehalt und 5 Proc. Nichtsalpeter.
2. Waare mit 96 Proc. Salpetergehalt und 4 Proc. Nichtsalpeter.  
Kochsalz nicht über  $1\frac{1}{4}$  Proc.
3. Waare mit 96 Proc. Salpetergehalt und 4 Proc. Nichtsalpeter.  
Kochsalz unter 1 Proc., Farbe weiss, unlösliche Theile unter 0,1 Proc.

Alle diese Salpeter fallen erfahrungsmässig bei der Ablieferung aus den Schiffen gewöhnlich etwas besser aus als ausbedungen, und man bezahlt nicht das über die Garantie Gelieferte. Die Nachfrage nach 96 proc. Waare ist sehr schwankend. Zuweilen täuscht sich der Fabrikant in seiner Hoffnung auf Absatz derselben und ist dann gezwungen, das bessere Product als 95 proc. Waare abzugeben. Oft auch bleibt der Salpeter, wenn die Geschäftsverhältnisse eine baldige Abfuhr nach dem Hafen nicht gestatten und die Verschiffung verzögern, Monate lang in der tropischen Sonne liegen und erfährt dadurch eine seinem Gehalte zu Gute kommende Verminderung seiner Feuchtigkeit. Dies zur Erklärung der Gehaltsschwankungen, die sich sehr häufig nach oben hin geltend machen. Es ist äusserst selten, dass importierte Waare der geleisteten Garantie nicht entspricht, da die Käufer in ihren Lieferungscontracten ausserordentlich hohe Strafen festsetzen für Salpeter, welcher die für den Gehalt an Nichtsalpeter gezogene Grenze nicht einhält. Daher ist der Salpeter stets ein gut belemundet gewesener Handelsartikel gewesen, den die Importeure erfahrungsgemäss in bester Qualität geliefert haben.

Wenn schon für die Controle der Fabrikanten die Differenzanalyse nicht entbehrt oder durch die Stickstoffbestimmung ersetzt werden kann, so ist eine solche Controle noch weit wünschenswerther für die Lieferungen an das landwirthschaftliche Publicum. Die Stickstoffbestimmung bleibt uns bei einem Mindergehalt die Antwort schuldig, wodurch derselbe bedingt ist. Das genügt aber nicht, es ist ein berechtigtes Verlangen, auch darüber Auskunft zu erhalten, ob eine Verfälschung der Waare vorliegt. Die Verfälschung soll durch die Analyse als solche gekennzeichnet werden, damit der Empfänger klar sieht, vor wem er sich in Acht zu nehmen hat. Er muss wissen, ob er sich blos vor dem Lieferanten zu hüten hat, oder ob er dem Artikel überhaupt mit Misstrauen begegnen muss. Ferner liegt die Möglichkeit vor, dass die Entwerthung des Chilisalpeters nicht proportional ist der durch die Verfälschung bewirkten Depression im Stickstoffgehalte. Die beigemischten Substanzen können ja geradezu schädliche sein; ich erinnere nur an billige, chlormagnesiumhaltige Bergproducte u. dergl. Ein niedriger Stickstoffbefund ohne weitere Erklärung desselben kann im Publicum nur dem unbegründeten Verdachte Vorschub leisten, dass der Salpeter jetzt in schlechterer Qualität von Südamerika komme. Diesen Verdacht hat Prof. Märker durch seine Mittheilung der niedrigen Stickstoffgehalte in den minderwertigen (der 1892 durch die Versuchsstation Halle untersuchten) Proben zum Ausdruck gebracht. Betrachten wir die von ihm mitgetheilten Befunde an Stickstoff in den 361 Proben Chilisalpeter, so fällt uns sofort auf, dass diese Proben eher alles Andere sein können, als Belege für das in seinem Aufsatz Behauptete:

Über 16 Proc. Stickstoff enthielten 28 Proben

- 15,9 -	-	-	53	-
- 15,8 -	-	-	49	-
- 15,7 -	-	-	51	-
- 15,6 -	-	-	55	-
- 15,5 -	-	-	46	-
- 15,4 -	-	-	35	-
- 15,3 -	-	-	19	-
- 15,2 -	-	-	12	-
- 15,1 -	-	-	6	-
- 15,0 -	-	-	3	-
- 14,7 -	-	-	1	-
- 14,5 -	-	-	1	-
- 14,4 -	-	-	2	-

361 Proben

Minderwertig 79 Proben  
= 21,9 Proc. aller Proben

Trotzdem, dass ungefähr  $\frac{1}{5}$  aller Proben unterhalb der von den Händlern geleisteten Garantie bleibt, und einige Proben von befremdend niedrigem Stickstoffgehalt darunter sind, so enthalten sie doch im Mittel 15,63 Proc. Stickstoff, oder 0,13 Proc. mehr, als die Händler garantiren. Es ist nicht denkbar, dass wirklich die als minderwertig aufgeführten Proben bis zu einem Gehalte von 14,4 Proc. Stickstoff herab diesen Mindergehalt an Stickstoff der Gegenwart von salpetersaurem Kali verdanken, es müssten ja dann in den letzten 2 Proben gegen 49 Proc. salpetersaures Kali enthalten sein. Das ist gemahlener Chilisalpeter, mit Stassfurter Kalisalzen ver — bessert. Kommt jetzt leider öfter vor, das besorgen die Salpetermüller.

Sollte es wirklich möglich sein, dass Prof. Märker Proben von verfälschter Waare unwillentlich benutzt habe, um die Qualität des in neuerer Zeit importirten Chilisalpeters zu discreditiren? Sollte er wirklich Stassfurter Kali für einen charakteristischen Originalbestandtheil des neuen Chilisalpeters angesehen haben? Die Entscheidung dieser Frage lag so sehr im Interesse der Beteiligten, dass Vortragender sich im Auftrage der Delegation der vereinigten (Chili) Salpeterfabrikanten und der Hamburger Importeure zu Herrn Geheimrath Märker begab, um sich in deren Auftrage mit folgendem Ersuchen an ihn zu wenden: „Die Vertreter der Producenten und Importeure legen hohen Werth darauf, die Herkunft derjenigen Chilisalpeterproben kennen zu lernen, welche unter den 1892 in Halle untersuchten 361 Proben von Ihnen als minderwertig bezeichnet worden sind, und wünschen durch Ihre Vermittelung die Herkunft derselben vom Einsender zum Verkäufer, von diesem zum Hamburger Importeur und von diesem aus bis Chili zu verfolgen. Sie bitten deshalb um Auskunft über die Abstammung derselben und um Überlassung der Hälften dieser Proben, mit Ihrem amtlichen Siegel verschlossen, damit sie sich durch eine vollständige Analyse die Überzeugung verschaffen können, dass hier keine gefälschte Waare vorliegt.“

„Sie erbitten sich ferner Auskunft darüber, ob der Mindergehalt dieser Proben an Stickstoff nach Ihrer Überzeugung wirklich nur dem darin enthaltenen salpetersauren Kali zuzuschreiben ist.“

Herr Märker antwortete: „Die Proben würden nicht so lange aufgehoben, dass er annehmen könne, sie seien jetzt noch vorhanden; überdies dürfe er über diese Proben ohne Erlaubniss des Einsenders nicht verfügen. Seine Ansicht sei, dass die Mindergehalte an Stickstoff, welche bis 0,2 Proc. unter die Garantie herabgingen, wahrscheinlich durch die Gegenwart von salpetersaurem Kali zu erklären seien; denn um eines so geringen Betrages willen falsche Niemand; er aber selbst glaube, dass die weniger als 15,3 Proc. Stickstoff enthaltenden Proben gefälschter Waare entstammen. Eine Prüfung auf Verunreinigungen habe nicht stattgefunden, es sei lediglich der Stickstoff bestimmt worden. Er sei gern bereit, seine Hilfe für die Zukunft zu versprechen, wenn man der Herkunft verdächtiger Proben in der vorgeschlagenen Weise nachspüren wolle.“

Für diese unumwundene und offene Erklärung sind alle Interessenten Herrn Prof. Märker dankbar, welcher, als er seinen Artikel veröffentlichte, unter dem Einflusse des Gerüchtes über das neuerdings beobachtete Kalivorkommen bona fide seine Proben als Belege für dasselbe brauchte. Eben so dankbar sind die Interessenten für seine Bereitwilligkeit, in Zukunft bei etwa nötig werdenden Recherchen nach verdächtiger Waare seine Mithilfe in Aussicht zu stellen. Um Irrthümer zu vermeiden, ermächtigen mich die Importeure zu der Erklärung, dass sie in Zukunft, um jeden Zweifel über die Qualität des importirten Chilisalpeters auszuschliessen, von jeder hier an kommenden Salpeter-

ladung zwei nach Hamburger Usance genommene versiegelte Durchschnittsproben drei Monate lang aufbewahren wollen. Eine derselben wollen sie zur Verfügung derjenigen Versuchsstation halten, welche ihre Hülfe in Aussicht stellt bei Nachforschungen über die Herkunft abnormer oder der Verfälschung verdächtiger Partien als Beleg über die Qualität des hier ausgelieferten Salpeters.

Somit ist wohl nachgewiesen, dass die Frage über den Werth der Differenzmethode im Vergleich zur directen Stickstoffbestimmung für die Werthmessung des Chilisalpeters keine praktische Bedeutung hat, dass die Differenzmethode aber — man mag über die theoretische Bedeutung der Frage denken, wie man will — im Salpeterhandel nicht zu entbehren ist und keinesfalls da, wo sie bisher im Gebrauch war, entbehrt und durch die Stickstoffbestimmung ersetzt werden kann.

Mochten die Vorstände der landwirthschaftlichen Versuchsstationen in Erwägung ziehen, welche Folgen eine allgemeine Durchführung der Stickstoffgarantie mit sich bringen würde. Die Importeure müssten diese Garantie soweit heruntersetzen, als erforderlich wäre, um sich gegen ein durch Kalisalpeter verursachtes Stickstoffmanquö sicher zu stellen. Als vorsichtige Leute würden sie den Nachlass in der Garantie nicht zu knapp bemessen. Jede Ermässigung der Stickstoffgarantie kann ausgenutzt werden von den Lieferanten, um den Gehalt guter Waare herabzustimmen. Diese Gefahr liegt für's Inland vor. Die Fabrikanten in Südamerika, nicht mehr beengt durch die Grenzen, welche ihnen die Differenzanalyse bisher steckte, würden keine Veranlassung haben, die wenig gewürdigte Sorgfalt, mit welcher sie bisher auf Herstellung eines reineren Productes bedacht waren, auch ferner walten zu lassen, sie würden, jeden Vortheil des Rohmaterials ausnutzend, im Allgemeinen nachlässiger arbeiten und stärker verunreinigten Salpeter liefern können, ohne gegen eine ermässigte Stickstoffgarantie zu verstossen. Darüber täusche man sich nicht: Die bisher gelieferten Gehaltsüberschüsse würden verschwinden, wenn der Handel lediglich nach der Stickstoffschablone abgestimmt würde. Deshalb opfere man nicht wegen der wahrlich nur leicht wiegenden theoretischen Bedenken diese „altmodische“ Methode, welche trotz ihrer wissenschaftlichen Anspruchslosigkeit doch dem Käufer die werthvolle Garantie bietet, dass er von Chile den Salpeter so gut erhält, als ihn der Fabrikant liefern kann. Das kann die Stickstoffkontrolle allein entschieden nicht leisten.

Hierauf sprach Prof. Dr. Wibel:

Über den Finkener'schen Apparat zur Bestimmung des Erstarrungspunktes der Fette und Fettsäuren.

Diese, namentlich für den Zollfiscus wichtige Bestimmung wurde bisher entweder in einfachen, durch Wasser gekühlten Proberöhrchen oder in den bekannten Bensemann'schen Röhrchen ausgeführt, und gelang es in beiden nicht, Resultate von genügender Übereinstimmung zu erhalten, hauptsächlich, weil die zu jeder Bestimmung zur Verwendung kommende Substanzmenge zu gering

ist und darum äussere Einflüsse sich zu stark geltend machen. Nach bekannten physikalischen Gesetzen muss ein in langsamer Abkühlung befindliches geschmolzenes Fett, bez. Fettsäure, im ersten Stadium der Abkühlung allerdings an Wärme verlieren. Durch den Übergang von dem flüssigen in den festen Aggregatzustand wird jedoch Wärme frei; es muss also in dem erstarrenden Fett ein Punkt eintreten, in dem in Folge der freiwerdenden Wärme das Thermometer wieder steigt. Dieser Punkt war bei den bisherigen Vorrichtungen nicht zu beobachten. Die Bedeutsamkeit der hier in Frage kommenden Interessen veranlasste daher die Oberzollbehörde, durch Finkener einen geeigneteren Apparat construiren zu lassen. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einem 50 cc fassenden Kölbchen von genau vorgeschriebener Form und einem dazu passenden sehr empfindlichen Thermometer. Bei stricter Befolgung der äusserst eingehenden Gebrauchsanweisung erhält man denn auch mit diesem Apparat sehr genaue Resultate, indessen hält es schwer, zwei Apparate zu erhalten, welche unter sich genau stimmende Ergebnisse liefern, so dass immerhin noch die Gefahr vorliegt, dass zwei mit verschiedenen Apparaten arbeitende Analytiker differirende Resultate erhalten. Beobachtet wird die Temperatur alle 2 Minuten. Die Untersuchung eines geschmolzenen Fettes ergab z. B. folgende Temperaturen:

	1. im Finkener'schen Apparat	2. im gekühlten Proberöhrchen
nach 12 Min.	41,4°	42,0°
- 14 -	40,3	39,4
- 16 -	39,9	39,6
- 18 -	39,9	39,5
- 20 -	40,2	38,9
- 22 -	40,5	38,2
- 30 -	41,1	opak, fest.
- 38 -	41,1	

Wie ersichtlich, fällt im Proberöhrchen die Temperatur mit einer leicht zu übersehenden Unterbrechung constant, während im Finkener'schen Apparat nach 16 Minuten eine Constantz von 4 Minuten eintritt, worauf die Temperatur wieder steigt, um nach 30 Minuten 8 Minuten hindurch constant zu bleiben. Als Curiosum erwähnte der Vortragende noch, dass in der Gebrauchsvorschrift diese letzte Constantz von 8 Minuten als „Erstarrungspunkt“ bezeichnet wird, während doch unbedingt die erste, nach 16 Minuten eintretende, allerdings nur halb so lange anhaltende Constantz diese Bezeichnung verdient. Warum die Oberzollbehörde die längere Temperaturconstantz von 16 Minuten vorgezogen hat, ist ja leicht verständlich, allein sie hätte statt „Erstarrungspunkt“ die richtigere Bezeichnung „Testpunkt“ wählen müssen.

In der am 26. April d. J. gemeinschaftlich mit dem Chemikerverein abgehaltenen Sitzung, die von 18 Personen besucht war, leitete Dr. R. Jones die Discussion über

Die Gehaltsgarantie im Chilisalpeter mit folgenden Worten ein:

Herr Dr. C. Gilbert hat in seinem dankenswerthen Vortrag in der letzten Sitzung uns werthvolle Aufschlüsse über die Fabrikation und die

Werthschätzung des Chilisalpeters gegeben, und sind es namentlich zwei Punkte in dessen Mittheilungen, auf die ich die Aufmerksamkeit lenken möchte. Zunächst hat der Vortragende den Werth, ja die Unentbehrlichkeit der von den Hamburger Handelschemikern ausschliesslich benutzten, sogen. Differenzmethode nachgewiesen, ferner hat er uns belehrt, dass das Vorkommen von Kali im Chilisalpeter ein regelmässiges, in der Natur der Sache begründetes sei; dasselbe von dem Rohfabrikat, was doch der Chilisalpeter nur sei, fernzuhalten, liege garnicht in der Macht der Fabrikanten; es könne nur durch doppelte Krystallisation beseitigt werden, eine Arbeit, deren Kosten garnicht im Verhältniss stehen würden zu dem zu erreichenden Zweck. Was nun zunächst die Differenzmethode anbelangt, so ist es nicht nur Prof. Märker gewesen, welcher gegen dieselbe zu Felde gezogen ist, auch Dr. Lüdecke hat sich im Hannover'schen Bezirksverein sehr missbilligend darüber ausgesprochen und bedauert, dass die Hamburger Handelschemiker gezwungen wären, nach dieser ungenauen und veralteten Methode zu arbeiten, die von den Importeuren nur aufrecht erhalten würde wegen ihrer Billigkeit, und diese Ansicht ist, wie ich aus persönlicher Erfahrung weiss, unter den Chemikern im Inlande eine weit verbreitete. Und ich selbst, muss ich gestehen, war auch bis vor 4 Wochen der Ansicht, dass diese Methode eine gut conservirte Ruine wäre aus jener Zeit, wo die Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter noch nicht eine so einfache und sichere Operation war wie heute. Nun, ich bin von der Irrigkeit dieser Ansicht durch die Gilbert'schen Ausführungen überzeugt worden und habe an dieser Methode nur noch die Uncorrectheit zu tadeln, dass die ermittelte Differenz in den Analysenatesten als „salpetersaures Natron“ bezeichnet wird. Ich möchte beantragen, dahin wirken zu wollen, dass hierfür der Ausdruck Nitrate, Salpeter oder salpetersaure Salze gewählt wird. Dass es ganz unzulässig ist, aus diesem durch Differenzbestimmung ermittelten Salpeter den Stickstoffgehalt zu berechnen, wie dies im Inland geschehen ist, darüber herrscht, glaube ich, in unserem Vereine Einstimmigkeit.

Was nun den zweiten Punkt betrifft, den in neuerer Zeit im Chilisalpeter auftretenden höheren Kaligehalt, so bedaure ich, durch Herrn Dr. Gilbert nicht so vollständig überzeugt worden zu sein. Meine eigenen Erfahrungen in der Werthbestimmung des Chilisalpeters sind ja, im Vergleich zu denen der Handelschemiker, nur geringe; aber in meiner mehr als 20jährigen Praxis als Dünger- und Schwefelsäurechemiker sind von mir jährlich doch mindestens 4 bis 6 Chilisalpeterproben untersucht worden, und wenn man diese addirt, kommt doch eine ganz stattliche Zahl heraus. Ich habe nie nach der Differenzmethode gearbeitet, was ja nach der Meinung, die ich bis vor Kurzem von derselben hatte, selbstverständlich ist, sondern habe meistens die Salpetersäure nach der Reich'schen Methode mit Kieselsäure ausgetrieben und aus dem Salpetersäuregehalt das salpetersaure Natron berechnet. Während dieser langen Reihe von Jahren nun entsinne ich mich nicht, jemals eine Differenz im Salpetergehalt beobachtet zu haben;

ich bin immer auf die garantirten 95 Proc. gekommen bis vor etwa 1½ Jahren, wo wir sowohl nach der Reich'schen als auch nach der Eisen-zinkmethode nur 93 Proc. salpetersaures Natron herausrechnen konnten, und in Folge dessen nach Kali suchten und auch solches fanden, lange bevor Prof. Märker die Lärmtröhre rührte. Da im Inlande doch sicher noch mehr Chemiker den Chilisalpeter nach dem gefundenen Stickstoff beurtheilen, so müsste es doch ein sehr merkwürdiger Zufall sein, wenn keiner von diesen nicht schon früher durch zu knappen Stickstoffgehalt auf das vorhandene Kali aufmerksam geworden sein sollte, im Fall solch kalireiche Salpeter wie jetzt schon früher in grösseren Mengen auf den Markt gekommen wären.

Ein weiterer Gegenstand der Klage der Consumenten im Inlande ist, dass von jeder Schiffsladung (2000 bis 2500 Tonnen) nur eine einzige Durchschnittsprobe gezogen wird, und der Käufer kleinerer Partien nach dieser Durchschnittsprobe bezahlen muss. Eine solche Schiffsladung besteht häufig aus Salpeter von verschiedener Qualität, und wer das Unglück hat, geringere Waare zu erhalten, kann durch diesen Modus sehr geschädigt werden.

Dr. C. Gilbert entgegnete auf diese Ausführungen, dass der einen Forderung, die durch die Differenzmethode ermittelte Salpetermenge nicht als „salpetersaures Natron“, sondern als Salpeter oder Nitrate zu bezeichnen, seitens der Hamburger Handelschemiker entsprochen würde. Er betonte aber nochmals, dass sich weder in der Fabrikation des Chilisalpeters in den letzten Jahren etwas geändert, noch das Rohmaterial ein anderes geworden sei. Wenn wirklich einige Ladungen von etwas höherem Kaligehalt sollten auf den Markt gekommen sein, so könne dies höchstens darauf zurückgeführt werden, dass in Folge der neuerdings reducirten Production die Lauge länger in den Krystallisirpfannen stehet bliebe und dadurch die Möglichkeit einer stärkeren Ausscheidung von Kalisalpeter gegeben sei. Indessen seien schon Perioden noch stärkerer Reduction der Production dagewesen, in den Jahren 1884 bis 1887, ohne dass damals etwas über durch Kali verminderten Stickstoffgehalt verlautet hätte. Im Übrigen verwies Dr. Gilbert auf seinen zweiten Aufsatz über diesen Gegenstand, von dem er den Anwesenden gedruckte Abzüge zur Verfügung stellte.

Hierauf sprach Prof. Dr. Wibel  
Über Wismuthmalerei.

Gelegentlich der Vorbereitung zu einem Costümfest in Stuttgart kam die Thatsache zu allgemeinerer Kenntniss, dass es in Nürnberg vor einigen 100 Jahren eine Wismuthmalerzunft gegeben habe. Man erklärte das Wort Wismat zunächst als Wiesenmatte. Nun befindet sich aber im kunstgewerblichen Museum zu Hamburg ein Product dieses Kunstgewerbes, ein Holzkasten aus dem Jahre 1557, welcher auf einem durch Wachs oder Leim befestigten Kreidegrund eine etwa 1 mm dicke Metalloberfläche enthält, die mit Gold- oder Bernsteinlack überzogen ist. Eine Untersuchung dieser Metallfläche ergab, dass sie aus Wismuth besteht. Ähnliche, noch ältere Ar-

beiten dieser Technik befinden sich an verschiedenen Orten; so in Halberstadt ein Kasten aus dem 15. Jahrhundert und im Berliner Kunstmuseum ein solcher aus der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts. Bei der Halberstadter Arbeit wurde die Metallgrundlage als Blei erkannt, in Berlin als Silber oder Zinn.

Was nun die Technik anbelangt, so gelang es hier nicht, durch Auftragen von geschmolzenem Wismuth einen glatten Überzug herzustellen, da der Leim beim Aufbringen des geschmolzenen Metalls Blasen wirft, wohl aber scheint man in Stuttgart hiermit Erfolge erzielt zu haben. Dagegen wurde ein schöner Überzug erhalten, wenn man gepulvertes Metall auf die präparierte Fläche streute und mit dem Polirstahl behandelte, und wurden vom Vortragenden so hergestellte Platten vorgezeigt. Der Umstand, dass die erste Probe der Wismuthmalerei aus der Mitte des 16. Jahrhunderts stammt, während man sich früher mit anderen Metallen behelfen musste, kann nicht auffallen, denn vorher war dieses Metall nicht bekannt. Ob Basilius Valentinus (1413) daselbe kannte, ist, wie wir zeigen werden, mehr als zweifelhaft. Paracelsus erwähnt das Wismuth in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts und nennt es Bismat. Agricola (1490—1555) beschreibt es unter dem Namen Bisemutum, aus welchem unsere jetzige Bezeichnung Bismuth entstanden ist. Agricola führt aber ausdrücklich an, dass Bisemutum die Benennung des Bergmanns sei, er selbst nennt es Plumbum cinereum, zum Unterschied von dem Blei, dem Plumbum nigrum, und dem Zinn, das er Plumbum candidum nennt. Der Prediger Joachim Matthesius, welcher in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts zu Joachimsthal lebte, sagt bald Wismuth, bald Wismat. Auf Grund dieser letzteren Schreibweise und unter Verkennung der Thatsache, dass nach Agricola dieses Metall im Volksmunde Wisemut genannt wurde, erklärte man den Namen gleichbedeutend mit Wiesenmatte, wobei man nicht an die Anlauffarben dachte, sondern an die Blüthe, welche das Metall an seinem Fundorte umgibt. Die Herleitung des Namens Bismuth aus dem Arabischen ist eine etymologische Spielerei; der Merkwürdigkeit halber sei erwähnt, dass Sanders den Namen aus Bi-smut-Schmutz erklärt. Wenn wir daran festhalten, dass das Erzgebirge der erste und auch heute noch der Hauptfundort für das Wismuth ist, dass dort 1440—50 der erste Tiefbau angelegt und derjenige bei Schneeberg erst 1470 in Angriff genommen wurde, so wird es selbstverständlich, dass vor dieser Zeit von einer Kenntnis dieses Metalles keine Rede sein konnte, und was die Deutung des Namens anbetrifft, so existierte bei Schneeberg eine Grube „an der Wiesen“. „Muthen“ ist ein noch heute für bergmännische Unternehmungen gebräuchliches Wort; was ist natürlicher, als dass der gemeine Mann, der nach Agricola das neue Metall Wisemut nannte, den Namen genommen hat von dem ersten Fundort, der Muthung an der Wiesen oder der „Wiesenmuthung“.

In der am 24. V. abgehaltenen geschäftlichen Sitzung werden die Herren Dr. Holle und Dr. F.

Schmidt als Mitglieder aufgenommen. Alsdann berichtet der Vorsitzende Dr. H. Gilbert über die allgemeine Versammlung in Freiberg und spricht besonders Herrn Prof. Dr. Winkler seinen Dank aus für die hingebende umsichtige Leitung. Im Anschluss an den von Prof. Winkler in Freiberg gehaltenen Vortrag „Über Freibergs chemischen Boden“ zeigte Dr. Gilbert Porträts von Paracelsus und Agricola und verweist im Übrigen auf den in der Vereinszeitschrift erschienenen ausführlichen Bericht über die Freiberger Versammlung (S. 372 d. Z.).

In der darauf folgenden gemeinschaftlichen Sitzung mit dem Chemikerverein nimmt zuerst der Vorsitzende, Dr. H. Gilbert, das Wort zu folgender Erklärung:

„In Folge einer Mittheilung des Herrn Dr. M. Richter, dass die künstliche Hervorrufung von Benzinbränden durch Selbstentzündung ihm nunmehr gelungen sei, folgten mehrere Vereinsmitglieder, unter ihnen auch ich, einer Einladung desselben nach dem Fabrikgrundstück der Firma J. H. C. Karschedt in Billwärder bei Hamburg am 22. April. Da an diesem Tage die Atmosphäre besonders trocken war, so konnte Herr Richter uns dort die von ihm bereits beschriebenen elektrischen Erscheinungen in vollendet Weise vorführen. Wir waren Zeugen dreier künstlich und innerhalb weniger Minuten hervorgerufenen Selbstentzündungen von Benzin. Ich theile Ihnen, meine Herren, diese Thatsache lediglich zu dem Zwecke mit, um einen jeden etwa sich noch aufdrängenden weiteren Zweifel Ihrerseits zu beseitigen. Wir stehen hier vor einer vollendeten Thatsache, und darf ich Herrn Richter meinen Glückwunsch zu diesem Endresultat seiner Untersuchungen aussprechen.“

Herr Dr. M. Richter machte hierauf weitere Mittheilungen über die schon in den früheren Sitzungen behandelte Frage: Die Benzinbrände (S. 218 d. Z.). Derselbe bemerkt, es sei bei der Besprechung der neugefundenen Thatsachen nicht zu vermeiden, stellenweise auch der bereits bekannten und an dieser Stelle schon besprochenen Thatsachen zu gedenken, wenn nicht der Zusammenhang darunter leiden solle. Mit der weiteren Erkenntniß hat sich auch die Zahl der Factoren vermehrt, welche dazu notwendig sind, oder aber auch fehlen müssen, um eine Selbstentzündung hervorzurufen oder zu verhindern.

Folgende Factoren sind mehr oder weniger zu berücksichtigen:

1. Elektrisches Erregungsvermögen der Wolle.
2. Feuchtigkeitsgehalt der Wolle.
3. Feuchtigkeitsgehalt der Luft.
4. Staubgehalt der Luft.
5. Temperatur der Luft.
6. Temperatur des Benzins.
7. Siedepunkt des Benzins.
8. Verdunstungskälte des Benzins.
9. Explosionsfähigkeit des Gemisches von Luft und Benzindampf.
10. Verlangsamter elektrischer Funken.
11. Einfluss der Metalle.

Stark elektrisch erregbar ist reine, weiche, lockere und ungefärbte Naturwolle, im Gegensatz zu harter, bereits gefärbter und gewaschener oder öfter heiß getrockneter Wolle. Je nach dem Gehalt an Feuchtigkeit, welchen die Wolle als hygroskopischer Körper aus der Luft anzieht, ist die elektrische Erregung stärker oder schwächer. Ist die Wolle künstlich getrocknet, also frei von Feuchtigkeit, ist die Erregung am stärksten. Bei einem Thaupunkt der Luft von  $-8^{\circ}$ , bei welchem dieselbe sehr trocken ist und an die Wolle nur geringe Mengen Feuchtigkeit abgeben kann, ist es Richter gelungen, Selbstentzündungen hervorzurufen, ohne die Wolle vorher künstlich zu trocknen. Solche Tage bezeichnet er für die chemischen Wäschereien als kritische Tage erster Ordnung; denn alle günstigen Factoren zu Selbstentzündungen sind gegeben. Mit künstlich getrockneten Wollstoffen ist es dem Vortragenden aber noch gelungen, bei einem Thaupunkt von  $+2$  bis  $3^{\circ}$  Benzinbrände zu erzielen. Befinden sich an den zu reinigenden Stoffen Metalle (in Form von Knöpfen, Besatz o. dgl.), so werden die Bedingungen für die Selbstentzündung noch wesentlich günstiger. Für die Praxis ist das Fehlen dieser absoluten Trockenheit von grösster Wichtigkeit und als ein Glücksumstand für die gesamte Branche zu betrachten. Richter hat mit solchen metallbesetzten getrockneten Wollkleidern bei einem Thaupunkt von  $+12^{\circ}$ , ja sogar bei strömendem Regen Benzinbrände, wenn allerdings auch nur schwierig, hervorrufen können. Die Wirkung der Metalle beruht darauf, dass sämtliche auf der Wolloberfläche erzeugte Elektricität vom Metall condensirt wird, und darum wirken schon geringe Elektricitätsmengen von diesem einen Punkte aus stärker — bis zur Selbstentzündung — als von metallfreien Wollstoffen erzeugte grössere Mengen, die sich auf der Oberfläche gleichmässig vertheilen, und mangels eines guten Leiters der Concentrirung auf einen Punkt entbehren.

Die Experimente, zu welchen nicht völlig trockne oder metallhaltige Wollstoffe benutzt wurden, gelangen nicht so sicher. Unter scheinbar ganz gleichen Bedingungen fiel ein Theil gut aus, während wieder andere Versuche missglückten. Die Schuld hieran trägt der wechselnde Staubgehalt der Luft. Durch Forschungen hat sich bereits seit längerer Zeit ergeben, dass das Leitungsvermögen der Luft für Elektricität mehr als durch die in ihr vorhandene Feuchtigkeit durch den Gehalt an Staub bedingt ist. Bei den im Billwärder bei Hamburg angestellten Versuchen ergab sich z. B. bei der Anwendung vollkommen trockner und metallhaltiger Stoffe die überraschende und stets wiederkehrende Thatssache, — und zwar bei einem Thaupunkt der Luft von  $+5^{\circ}$ , dass Selbstentzündungen bei West- und Südwestwind nicht hervorzurufen waren, wohl aber bei jeder anderen Windrichtung. Die Erklärung hierfür ist sehr einfach. Die West- und Südwestwinde führen die dunstige Atmosphäre der Stadt Hamburg mit sich; aber noch zwingender, bei in der Stadt Hamburg selbst angestellten Versuchen gelangen dieselben Versuche schon bei einem Thaupunkt von  $+3^{\circ}$

nicht mehr. Der Staub ist in der Atmosphäre einer grösseren Stadt einmal reichlicher vorhanden und dann auch in seiner Zusammensetzung ein anderer als auf dem flachen Lande. Aus diesen Untersuchungen werden sich wahrscheinlich noch weitere Ergebnisse, speciell für die Wissenschaft, ableiten lassen. Die Temperatur der Luft und des Benzins spielen bei vollkommen trocknen Stoffen keine Rolle, wohl aber bei lufttrocknen Stoffen; es gilt hier der experimentell erwiesene Satz:

„Je niedriger die Temperatur, um so stärker die elektrischen Erregungen; und je höher die Temperatur, um so geringer die Erregungen; bei  $25^{\circ}$  hören dieselben fast vollständig auf.“

Aus diesem Grunde wird es nun auch klar, warum in den Monaten mit niedriger Temperatur und demgemäß geringerem Feuchtigkeitsgehalt der Luft die meisten Selbstentzündungen in der Praxis sich ereignen. Von 39 in der Praxis vorgekommenen Selbstentzündungen haben 32 bei niedriger, und 7 bei hoher Temperatur stattgefunden. Und bei diesen 7 Bränden ist das Vorhandensein von Metallen an dem Stoff sicher constatirt; bei Abwesenheit von Metall wären dieselben wohl nicht möglich gewesen. Richter hat 121 derartige Brände durch Selbstentzündung künstlich hervorgerufen. In diesem Jahre hatten wir schon 7 Brände zu verzeichnen, und sollen dieselben in Deutschland jährlich die Höhe von 30 erreichen. Hamburg hat jährlich rechnerisch 1,5 Selbstentzündungen, da in den letzten 8 Jahren 12 solcher Brände vorkamen. 2 Arbeiter erlitten bei denselben den Tod, 7 Arbeiter wurden schwer, 8 Arbeiter leicht verletzt. Richter theilt ferner mit, dass nun schon über 80 derartige Brände zu seiner Kenntnis gekommen seien.

Vortragender macht sodann noch darauf aufmerksam, dass die Inszenirung solcher künstlicher Benzinbrände nicht ganz ungefährlich sei; bei dem ersten Brände war sowohl sein Leben, als auch das seiner beiden Assistenten in grosser Gefahr; ferner berichtet er über das von ihm fundene Verhütungsmittel der elektrischen Erregungen, von ihm „Antibenzinpyrin“ genannt. Dasselbe soll schon in 0,1 Proc. enthaltender Lösung antielektrisch wirken. Richter will sich, dem Wortlaut seiner soeben über diesen Gegenstand erschienenen Brochüre (S. 408 d. Z.) gemäss, über die Natur dieses Mittels erst dann äussern, wenn dasselbe auch von anderer, berufenerer Seite als „völlig und unfehlbar wirkend“ anerkannt ist. Er spricht sich, wiewohl dieses Mittel schon seit zwei Jahren von ihm in seiner Fabrik praktisch erprobt ist, absichtlich über dasselbe nicht weiter aus, um nicht auch in den in letzter Zeit so sehr beliebten Fehler zu verfallen, mit einem nur von ihm einseitig geprüften Mittel an die Öffentlichkeit zu treten. Ein Mittel, welches in erster Linie der Fürsorge für die Arbeiter dienen und den bestehenden staatlichen Arbeiterschutzgesetzen helfend zur Seite stehen soll, darf nicht so leichtfertig, allseitig Hoffnungen erweckend, ausposaunt werden; es bedarf hierzu gewiss erst einer gewissenhaften Prüfung von berufener Seite.

J.