

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Vorstandssitzung.

Frankfurt, 13. August 1893. Anwesend die Herren:

Rich. Curtius,
Dr. Krey,
Dr. Hartmann und
der Schriftführer.

Die Hauptversammlung in Freiberg hat erheblich mehr gekostet als veranschlagt war; der Betrag wird auf die dem Vorstande zur Verfügung gestellte Summe übernommen.

Als Ort der nächsten Hauptversammlung wird Bonn oder Köln in Aussicht genommen.

Der neue Vorstand übernimmt sein Amt am 1. September d. J.

Die auf der Hauptversammlung beschlossenen Eingaben betr. Gebührenfrage und Examen (d. Z. S. 387 und 388) sind abgeschickt.

Dr. Krey,
Vorsitzender.

F. Fischer,
Schriftführer.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Hamburger Bezirksverein.

Gemeinschaftliche Sitzung mit dem Chemiker-Verein in Hamburg, den 28. Juni 1893.

Nachdem der Antrag des Vorsitzenden, Dr. Langfurth, die Sitzungen in den Monaten Juli und August ausfallen zu lassen, angenommen, hält Dr. H. Gilbert einen Vortrag „Zur Bestimmung der Borsäure und Analyse des Boronatrocalcits und Pandermits“.

Der Vortragende gibt zunächst eine Übersicht der zum qualitativen Nachweis der Borsäure dienenden Reactionen. Die Braunfärbung des Curcumapapiers, die Grünfärbung der Flamme beim Anzünden einer nach Zusatz von Schwefelsäure mit Alkohol übergossenen, borsäurehaltigen Substanz, bezeichnet letztere Reaction nicht als besonders empfindlich und bei Gegenwart von Kupfersalzen und Chloriden zu Täuschungen Anlass gebend. Durch die Curcumaprobe ist nach Simmler noch ein Zehnmilliontel Milligramm Borsäure nachweisbar. Äusserst empfindlich sind die Flammenreactionen, welche auf Überführung der Borsäure in Borfluorid (0,01 mg Borsäure noch leicht erkennbar) und nach Rosenblatt (Z. anal. 1887, 18) in Überführung in den Borsäuremethyläther beruhen. Durchleiten eines Wasserstoffstroms durch ein Gemenge von Methylalkohol, Schwefelsäure und der borsäurehaltigen Substanz, Anzünden des ausströmenden Gases und Beobachtung der grünen Flamme durch das Spectroskop. Das Borsäurespectrum zeigt so charakteristische, vier gleich breite und in gleichen Abständen befindliche Linien, dass eine Verwechselung nicht möglich ist. Ebenso lässt sich nach Versuchen des Vortragenden ein kräftiges Borsäurespectrum erzielen, und zwar schon bei Gegenwart sehr geringer Mengen Borsäure, indem man durch ein in einer kleinen Waschflasche befindliches Gemenge von conc. Schwefelsäure, Flussspath und borsäurehaltiger Substanz einen Strom trocknen Wasserstoffs leitet und die grüne Flamme im Spectroskop beobachtet. Durch Demonstration wurden die beiden letzten Reactionen veranschaulicht.

Von den quantitativen Bestimmungsmethoden der Borsäure besitzen die von Margnac und Strohmeier, Überführung resp. Abscheidung der Borsäure als borsaure Magnesia und Borfluorkalium, beschränkte Anwendbarkeit und sind mit starken Fehlerquellen behaftet, während eine exact ausgeführte Differenzanalyse als die vertrauenswürdigere den Vorzug verdient und zugleich ein Bild von der Zusammensetzung des betreffenden Körpers gibt, eine in vielen Fällen werthvolle Controlé der Analyse.

Der Vortragende geht dann zur Analyse des Boronatrocalcits (Ulexit, Boraxkalk) und Pandermits (Priceit) über, wie sie in seinem Laboratorium ausgeführt wird. Der Boronatrocalcit aus Südamerika und der türkische Pandermit sind die wichtigsten Rohmaterialien zur Fabrikation von Borsäure und Borax.

Richtige Durchschnittsproben im fein zerriebenen Zustande sind erste Erfordernisse, da der Boraxkalk, besonders der von der Westküste stammende, häufig mit Einschlüssen von Gyps, Glauberit und Kochsalz vorkommt, während der argentinische Boraxkalk von der Sierra de Cachi sich durch grössere Reinheit auszeichnet und durchschnittlich etwa 40 Proc. Borsäure enthält. Selbstverständlich muss die Bestimmung jedes einzelnen Bestandtheils sorgfältig ausgeführt werden, da alle Fehler in der Borsäurezahl zum Ausdruck gelangen. Die Bestimmung des Wassers geschieht durch Glühen von etwa 5 g Substanz im bedeckten Porzellantiegel über einfachem Bunsenbrenner bis zu constantem Gewicht. Platintiegel sind nicht zu empfehlen, da die Temperatur leicht zu hoch wird, und sich kleine Mengen Chloratrium verflüchtigen können. Zur Bestimmung des Sandes werden 10 g mit etwa 50 cc Salzsäure (1,12 sp. G.) und 100 cc Wasser im Becherglas gekocht, das Ungelöste abfiltrirt und als Sand in Rechnung gestellt. Das Filtrat wird auf 500 cc gebracht. Von der salzsauren Lösung wird zunächst die Überführung der Basen in Sulfate in der Weise ausgeführt, dass 100 cc in einer gewogenen Platinschale etwas eingedampft und unter Zusatz von etwa 20 cc reiner (40 proc.) Flusssäure und 5 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure, 2 Th. Wasser) abgeraucht

und zuletzt bis zum Schmelzen der Sulfate und Verflüchtigen der freien Schwefelsäure geglüht werden. Über einer, etwa 1 cm hohen leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners, welche sich etwa 10 cm vom Boden der Schale entfernt befindet, vollzieht sich das Abrauchen der Flüssigkeit ganz gefahrlos, ohne ein Stossen und Verspritzen befürchten zu müssen. Ist die Flüssigkeit bis zur Ölconsistenz abgeraucht, so verstärkt man die Hitze allmählich und glüht die trockene Salzmasse, um die letzten Antheile freier Schwefelsäure zu verflüchtigen, noch etwa $\frac{1}{2}$ Minute auf dem Gebläse. Die angegebene Menge von 20 cc Flusssäure genügt, um etwa 1 g Borsäure in einer Operation zu verflüchtigen. Die Flusssäure muss auf ihre Reinheit geprüft sein. Nachdem die Sulfate gewogen sind (sie bestehen aus einem Gemenge von Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Eisenoxyd und Thonerde), bringt man sie durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Lösung, fällt aus derselben mit Ammon Eisenoxyd und Thonerde, aus dem Filtrat mit oxalsaurem Ammon den Kalk und nach der Abscheidung des oxalsauren Kalks im Filtrat in üblicher Weise die Magnesia. In weiteren 100 cc der salzsauren Lösung des Boraxkalks wird die Schwefelsäure bestimmt.

Das Chlor bestimmt man durch Lösen von etwa 2 g Boraxkalk in 10 cc Salpetersäure und 20 cc Wasser und Titriren nach Volhard, etwa vorhandene Kohlensäure in bekannter Weise aus dem Gewichtsverlust. Phosphorsäure pflegt in der Regel nur in Spuren vorhanden zu sein, nach dem Vortragenden noch unter $\frac{1}{10}$ Proc.

Subtrahirt man von dem Gewicht der Sulfate, welche in der beschriebenen Weise durch Abdampfen mit Flusssäure und Schwefelsäure erhalten wurden, den gefundenen Kalk und die Magnesia, nachdem sie in Calciumsulfat und Magnesiumsulfat umgerechnet und Eisenoxyd und Thonerde hinzuaddirt worden sind, so erhält man als Differenz das Natriumsulfat, aus welchem das Natron zu berechnen ist. Somit sind alle Nebenbestandtheile bestimmt und aus der Differenz zu 100 wird die Borsäure berechnet, nachdem die dem Chlor entsprechende Menge Sauerstoff in Abzug gebracht worden ist.

Die Untersuchungen von Gilbert führen zu dem Schluss, dass die Zusammensetzung des Boraxkalks der Formel:

$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO}, 3\text{B}_2\text{O}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ entspricht, nicht $15\text{H}_2\text{O}$, wie Kraut angibt; auch die häufig angeführte Formel

$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2(\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) + 18\text{H}_2\text{O}$ ist unrichtig.

Gilbert beschreibt dann noch eine maass-analytische Bestimmung der Borsäure im Boraxkalk, welche für technische Zwecke als eine sehr brauchbare bezeichnet werden kann und welcher die Beobachtung zu Grunde liegt, dass der borsaure Kalk und die borsaure Magnesia des Boraxkalks durch Behandeln mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon sich sehr leicht in Carbonate überführen lassen, und dass man nach deren Abscheidung und Verflüchtigen des kohlen-sauren Ammons das an Borsäure gebundene Natron mit Normalsäure titriren kann. Eine directe Titrirung des Boraxkalks mit Normalsäure ergibt die an Kalk und Natron gebundene Borsäure.

Man führt die Bestimmung folgendermaassen aus:

2 g Boraxkalk werden mit 50 cc kohlen-saurer Ammonflüssigkeit (Reagens nach Fresenius) angerieben, nach etwa zweistündigem Stehenlassen filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne gedampft und nach dem Wegglühen der Ammonsalze titrirt, indem man das zurückbleibende borsaure Natron mit etwa 5 cc Normalsäure und 20 cc Wasser durch gelindes Erwärmen in Lösung bringt und unter Anwendung von Methylorange als Indicator mit $\frac{1}{5}$ Normalnatronlauge austitrirt. Das Natron ist als $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3$, der Kalk als $2\text{CaO}, 3\text{B}_2\text{O}_3$ in Rechnung zu setzen. Angeführte Analysen lieferten den Beweis der Zuverlässigkeit der Methode.

Die Analyse des Pandermits ist analog der des Boronatrocalcits auszuführen, seine Zusammensetzung entspricht nach Gilbert der Formel: $4\text{CaO}, 5\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, nicht der oft angegebenen $2\text{CaO}, 3\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Die quantitative Bestimmung der Borsäure nach Rosenblatt, sowie die Modificationen dieser Methode nach Gooch und Moissan sind nach dem Vortragenden keineswegs als einfach zu bezeichnen und bedarf die Ausführung viel Mühe und Sorgfalt, um brauchbare Resultate zu erzielen. Das Princip dieser Methode beruht auf der Verflüchtigung der Borsäure als Borsäuremethyläther und Verdampfen des Destillats mit Magnesia oder besser mit Kalk, wobei die Gewichtszunahme dieser Basen die Borsäure ergibt.

Schliesslich wurden noch die nachstehenden Analysen von argentinischem Boronatrocalcit und Pandermit angeführt:

Argentinischer Boraxkalk

(Durchschnittsprobe aus einer besonders reinen Partie von der Sierra de Cachi)

34,79 Proc. Wasser	oder: 34,79 Proc. Wasser
1,83 - Sand	1,83 - Sand
0,02 - Kohlensäure	0,15 - Eisenoxyd und Thonerde
0,15 - Eisenoxyd und Thonerde	0,05 - Chlornatrium
0,03 - Chlor	0,05 - kohlen-saurer Kalk
0,07 - Schwefelsäure	0,12 - schwefelsaurer Kalk
13,71 - Kalk	0,19 - borsaure Magnesia ($\text{MgO}, \text{B}_2\text{O}_3$)
0,07 - Magnesia	23,65 - zweif. borsaures Natron ($\text{Na}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3$)
7,29 - Natron	39,17 - $1\frac{1}{2}$ f. borsaurer Kalk ($2\text{CaO}, 3\text{B}_2\text{O}_3$)
42,05 - Borsäure	100,00
100,01 Proc.	
0,01 - Sauerstoff für Chlor	
100,00	

Pandermit (von Panderma am Marmarameer)

18,13 Proc. Wasser	oder: 18,13 Proc. Wasser
31,86 - Kalk	0,15 - Eisenoxyd und Thonerde
0,15 - Eisenoxyd und Thonerde	0,02 - Kieselsäure
0,02 - Kieselsäure	0,06 - phosphorsaurer Kalk ($\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8$)
0,06 - Schwefelsäure	0,10 - schwefelsaurer Kalk
0,03 - Phosphorsäure	81,54 - borsaurer Kalk ($4 \text{CaO}, 5 \text{B}_2 \text{O}_3$)
49,75 - Borsäure	100,00
100,00	

In dem hierauf folgenden Vortrag über die „Härtungsmethoden von Bausteinen“, insbesondere das Fluatiren weist Herr Dr. Glinzer zunächst darauf hin, dass man in Frankreich und England, wohl wegen der Eigenart der dort benutzten Steine (in Frankreich die bekannten Grobkalke, in England vielfach Dolomit), besonders aber wegen der grösseren Ausdehnung der Industrie mit ihren Rauchgasen, schon viel früher als in Deutschland das Bedürfniss nach Conservirung der Bausteine empfunden habe; wie denn auch bedeutende Architekten und Chemiker dort sich mit der Frage beschäftigten. — So schildert A. W. Hofmann in dem Nachruf für Peter Gries (erschieden in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft), wie der zum Parlamentsgebäude verwandte Dolomit bereits nach zwanzig Jahren theilweise in Stücken herabgefallen und deshalb in den 60er Jahren eine Commission zur Ausarbeitung einer Härtungsmethode eingesetzt sei, in welche auch Peter Gries deputirt wurde. Der Vorschlag, den damals zuerst von Ebelmann dargestellten Kieselsäureäther zu verwenden, scheiterte an der Unmöglichkeit, denselben im Grossen zu erzeugen, so dass die Commission resultatlos auseinander ging und Gries sich freute, zu seiner salpetrigen Säure zurückkehren zu dürfen. Nach des Vortragenden wiederholten Erfahrungen ist in der That die von den Russtheilen getragene schweflige Säure ein höchst verderblich wirkendes Agens und deshalb in allen Industriestädten die Conservirung der natürlichen Bausteine dringend zu fördern. Das Abzugsrohr einer grösseren Regenerativlampenanlage fand sich z. B. verstopft durch einen grossen Klumpen von Zink- und Kupfervitriol: ein weiterer Beweis für den grossen Schwefelgehalt unseres aus englischen Kohlen bereiteten Leuchtgases. Zwei aus französischen Kalksteinen hergestellte Colossalfiguren auf der Brook-Brücke in Hamburg, die den von Dampfem sehr belebten Zollkanal überspannt, fanden sich nach $2\frac{1}{2}$ Jahren mit einer Kruste von schwefelsaurem Kalk und Russ überzogen.

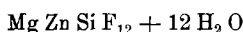
Redner schildert dann, unter Vorführung von Belegstücken, die verschiedenen Arten der Einwirkung der Atmosphärien sowie der Organismen, wozu noch die Lockerung des Zusammenhangs durch Temperaturextreme als wesentlich vorbereitendes Moment hinzukommt. Als Ideal einer Conservierungsmethode ist die Unangreifbarmachung des Materials an der Oberfläche durch Einwirkung chemischer Mittel zu bezeichnen, eine solche jedoch bisher nur beim porösen Kalkstein erreicht worden. Der in allen anderen Fällen anzustrebende Porenschluss führt, falls er ein vollkommener ist, die Gefahr einer durch Frostwirkung eintretenden Abblätterung herbei, wie sich solches bei der jahrzehntelang hochgerühmten Behandlung der französi-

schen Kalksteine mit Wasserglas, dem „Silicatisiren“, nachträglich nicht selten herausgestellt hat. Der Vortragende gibt nun, unter Aufzählung der wichtigsten Methoden, zugleich eine Kritik derselben. Während der einfache Auftrag eines Lacküberzugs sich als gänzlich unwirksam erweisen muss, ist die Tränkung poröser Steine mit Flüssigkeiten, wie Theer, Kautschuklösung, holzessigsaurem Eisen u. s. w. für rein technische Zwecke ein wirksames, jedoch wegen der völligen Farben- und Kornveränderung für die Architektur gänzlich unannehmbares Mittel. Das Bestreichen von Sandsteinen mit heissem Leinöl schützt nur auf wenige Jahre und in unserem gefährlichen Klima auch da nur unvollkommen. Bei der Behandlung von Kalkstein oder kalkhaltigem Sandstein mit Wasserglas werden ausser unangreifbarem Kalksilicat auch lösliche, von Wasser auszuwaschende Producte gebildet und ferner wird ein vollständiger Porenschluss bewirkt, wie Redner an einer derartig behandelten und dadurch äusserst gehärteten Kalksteinprobe nachweist.

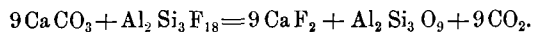
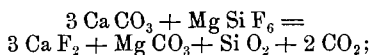
Das Aufbringen von Wasserglas und gelösten Thonerde-, Kalk- oder Barytsalzen, wie es nach Ransome u. A. bei Sandstein vielfach nicht ohne Erfolg zur Anwendung gekommen ist, führt auch wieder zur gänzlichen Porenverstopfung und zur Entstehung löslicher Nebenproducte. Das an sich berechnigte Streben, die Entstehung löslicher Salze zu verhindern, hat u. a. auch zu dem von Keim angegebenen Verfahren geführt, auf die mit Barytwasser getränkte Steinoberfläche successive die Lösungen von Bittersalz, Kaliwasserglas und endlich Kieselfluorwasserstoffsäure folgen zu lassen. Redner hat mit heissem Chlorbaryumlösung und Wasserglas gute, im Laufe des harten Winters bestätigte Versuche mit den Rathhausbausteinen erzielt. Weit besser aber und sehr merkwürdig ist die Erzeugung einer Thonerdeseife auf dem Stein, wie sie nach dem Verfahren von Hartmann & Hauers (Hannover) durch Aufbringen alkoholischer Kali-Fettseifenlösung und Thonerdeacetatlösung sehr leicht und einfach vor sich geht. In überraschender Weise wird die Oberfläche des Steins dauernd Wasser abweisend und zugleich bedeutend härter, wie die vorliegenden Sandsteinstücke beweisen, welche alle möglichen Proben während des harten Winters vorzüglich überstanden. Die bereits früher beim Überziehen mit Harzthonerdeseife beobachtete Bräunung der Steinflächen ist hier wohl nicht zu befürchten.

Da die Neubildung auch ziemlich tief in den Stein eingedrungen ist, ohne ihn im geringsten in seinem Korn zu verändern, so scheint dieses Verfahren in der That auf lange hinaus den Stein vor der Einwirkung des Wassers u. dgl. zu schützen. Die bereits freigelegten Partien des neuen Rathhauses sind derart behandelt.

Was nun das **Fluatiren** betrifft, so hatten die in Frankreich mit dem Wasserglas gemachten Erfahrungen hervorragende Chemiker wie Dumas veranlasst, andere Härtungsmethoden aufzusuchen; einem Schüler von Dumas, L. Kessler in Clermont-Ferrand ist es vor 9 Jahren gelungen, eine Reihe Metallsilicofluoride herzustellen, deren Lösungen sich mit Kalkstein zu unlöslichen, gewissen Mineralien ähnlichen, äusserst harten Verbindungen umsetzen. In der That beweisen die mit diesen Fluaten, insbesondere dem Magnesia- und dem Thonerdefluat, $\text{Mg Si F}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{F}_{18}$, sowie mit dem Doppelfluat



angestellten Versuche, wie die vorgelegten Proben von Savonnières und Charentenay, die bedeutende Härtung der weichen, zum Theil äusserst porösen französischen Kalksteine, wie auch die Unlöslichmachung der obersten Schicht in Säuren. Hierbei entstehen auch durchaus keine löslichen Stoffe, da die chemischen Umsetzungen sich ganz glatt nach folgenden Formeln vollziehen:



Ferner ist der Porenschluss, auch wenn bis zur äussersten Härte fluatirt wird, doch kein vollständiger, was höchst wichtig ist. Veränderungen der Farbe sind kaum bemerkbar, während der Übergang in den krystallinischen Zustand den Stein nur verschönt, wofür der Vortragende auf das prächtige Aussehen der Brooksbrückefiguren hinweist, die jetzt auf seine Veranlassung nach diesem Verfahren gehärtet sind. Eingehende Untersuchungen fluatirter Kalk- und Sandsteine in München und Wien haben sowohl, was Nassfestigkeit als was verminderte Abnutzbarkeit betrifft, überraschend günstige Resultate geliefert. So ergaben sich z. B. bei den weichen zerfrierbaren oolitischen Kalksteinen von Riva am Gardasee nach Hauen-schild folgende Zug- und Druckfestigkeiten in k/qc :

		Zug	Druck
Nicht fluatirt	trocken	11	190
	nass	7	120
Stark fluatirt	trocken	39	350
	nass	32	316

Ebenso bei dem Ostermundiger (Berner) Sandstein, einem Molasse-Sandstein mit kalkigem Bindemittel, nach Tetmajer:

Nicht fluatirt	wasserfrei	14,6
	lufttrocken	9,0
	wassersatt	3,4
Fluatirt mit Mg-Fluat		23,9
Fluatirt mit Al-Fluat		17,2

Hiernach leuchtet ein, dass weiche, wenig tragfähige Kalksteine sich durch diese Behandlung für Zwecke herrichten lassen, denen sie an und für sich nicht dienen können, was um so wichtiger ist, als die Kosten der Behandlung verhältnissmässig sehr geringe sind.

Sandsteine mit anderem als kalkigem Bindemittel werden zunächst mit sogen. Avantfluat und darauf mit Aluminiumfluat getränkt. Da ersteres nichts anderes als Natronwasserglas ist, so scheint es sich in diesem Falle um die Bildung eines Natrium-Aluminiumfluorids und von Kieselsäurehydrat zu handeln. Derart behandelter Cottaer Sandstein hat bei wiederholten Versuchen gegenüber dem unfluatirten Zustand eine ganz besonders vergrösserte Nassfestigkeit gezeigt, ferner bei Untersuchungen von Bauschinger in München eine ganz bedeutend geringere Abnutzbarkeit.

Nach alledem hat man es hier mit einem Verfahren zu thun, welches auf streng wissenschaftlichem Boden fussend in der That seinen Zweck ganz zu erfüllen scheint. In wie weit die übrigen von Kessler vorgeschlagenen Härtungs- und Färbungsmethoden, so z. B. diejenige von Gips und Cement, dieselbe Empfehlung verdienen, darüber konnte der Vortragende noch kein Urtheil abgeben. Jedenfalls — so schloss er seine Ausführungen — mögen diese, was die porösen Kalksteine betrifft, wirklich gelungenen Bestrebungen die Chemiker zur Nacheiferung anspornen, damit wir auch für die übrigen Bausteine ähnliche wohlbe-gründete Härtungsmethoden erhalten.

Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder der Deutsch. Ges. f. ang. Chem. werden vorgeschlagen:

Dr. Cunze, Fabrikbesitzer, Frankfurt a. M., Schaumainkai 37 (durch R. Curtius).

E. Franck, Fabrikdirector, Frankfurt a. M., Marschnerstr. 2 (durch Dr. H. Becker).

Dr. H. von Knapp, Fabrikbesitzer, Rostock i. M. (durch Dr. Krey).

Dr. Reimarus, Chemiker der Kgl. Pulverfabrik, Hanau (durch Dr. H. Becker).

Dr. Chr. Rudolph, Offenbach a. M. (durch Prof. Häussermann).

Verstorben:

Dr. R. A. Rempel, Gelsenkirchen. 34 Jahr alt.

Gesamtzahl der Mitglieder 849.

Der Vorstand.

Vorsitzender: **Rich. Curtius**.

(Duisburg.)

Schriftführer: **Ferd. Fischer**.

(Göttingen, Wilh. Weberstr.)