

giftigen Wirkungen dieser Base und ihrer Eigenschaft, auf empfindlicher Haut Entzündungen und Ekzeme hervorzurufen.

Dagegen ist das p-Amidophenol, die Muttersubstanz einer Anzahl synthetischer Fiebermittel, als unschädlich zu betrachten.

Das Diamidophenol ist wieder giftig: 1 g per Schlundsonde eingegeben, brachte ein grosses Kaninchen um's Leben, während die gleiche Menge Metol, die ich einem ausgewachsenen Kaninchen per os beibrachte, das Thier in seinem Wohlbefinden nicht störte.

Bei unserer noch sehr mangelhaften Kenntniss der Beziehungen zwischen physiologischer Wirkung und chemischer Constitution kann man über erstere von vornherein bei einer neuen Verbindung nur selten etwas Bestimmtes folgern, der physiologische Thierversuch muss entscheiden, ob eine Verbindung schädlich ist oder nicht.

Ausser der echten und natürlichen Färbung auf kaltem Wege, ausser der physiologischen Unschädlichkeit verlangt man bei einem Haarfärbemittel auch Haltbarkeit der Lösungen auf Monate, auf Jahre, eine Sache, die sich bei Basen, die schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, auch nicht gerade leicht verwirklichen lässt.

Aus diesen kurzen Bemerkungen, auf die ich mich hier beschränken möchte, ist wohl ersichtlich, wie schwierig es oft ist, eine scheinbar einfache chemische Aufgabe, wie das Färben von Menschenhaar, in einer allseitig befriedigenden und dem Bedürfniss vollkommen entsprechenden Weise zu lösen.

Herr Prof. G. Lunge:

Zur Analyse von Weissblech.¹⁾

In der von uns nachgesehenen Literatur findet sich keine specielle Angabe über die Analyse von Weissblech, und ist jedenfalls immer die Voraussetzung gemacht worden, dass die bekannten Trennungsmethoden von Zinn und Eisen hierbei angewendet werden sollten. Diese Methoden werden aber durch das enorme Überwiegen des Eisens zum Theil ganz unanwendbar gemacht, zum Theil sehr erschwert und zeitraubend gestaltet.

In der Regel wird die hier vorliegende Aufgabe sich darauf beschränken, die Menge des Zinns zu bestimmen. Ausnahmsweise kann auch verlangt werden, Blei und anderweitige Verunreinigungen zu bestimmen, wozu man dann grössere Mengen von Substanz in Arbeit nehmen und nach besonderen Methoden verfahren muss, die sich dem jedesmal vorliegenden Falle anpassen müssen. Hier be-

handeln wir nur den bei Weitem am häufigsten vorliegenden Fall, nämlich die Bestimmung des Zinns allein.

Hierfür hat sich als weitaus am bequemsten und schnellsten die Behandlung mit trockenem Chlorgas erwiesen, welche in Rose's Analytischer Chemie (6. Aufl. II, 279) als allgemeine Trennungsmethode des Zinns von den nicht flüchtigen Chloride bildenden Metallen kurz erwähnt ist, dort aber nur für Legirungen bestimmt zu sein scheint. Sie wird weiterhin (S. 282) bei der Analyse von Kupfer-Zinnlegirungen erwähnt, aber nicht bei der Trennung von Zinn und Eisen. Vermuthlich hat Rose sie für diesen Zweck wegen der nicht unbedeutenden Flüchtigkeit des Eisenchlorids selbst nicht für besonders brauchbar gehalten und scheint auch dort nur an Legirungen zu denken; von Weissblech, wo das Zinn oberflächlich auf dem Eisen liegt und nur an der Begrenzungsfäche eine äusserst geringe Menge einer Legirung vorhanden sein wird, spricht er gar nicht. In der That wäre auch die von ihm a. a. O. angegebene Methode hier ganz unanwendbar; man soll nämlich danach „die Metalle durch Überleiten von getrocknetem Chlorgas sämmtlich in Chlormetalle verwandeln und das flüchtige Zinnchlorid von den nicht flüchtigen Chloriden durch Destillation trennen“. Um dies ausführen zu können, d. h. sämmtliches Eisen, neben dem Zinn, in Chlorid zu verwandeln, muss man eine hohe Temperatur anwenden, bei der eine grosse Menge von Eisenchlorid sich ebenfalls verflüchtigen und das Destillat von Zinnchlorid verunreinigen würde.

Man kann aber auf anderem Wege zum Ziele kommen: wenn man nämlich unter solchen Bedingungen arbeitet, dass nur das Zinn in Chlorid verwandelt wird, das Eisen aber metallisch zurückbleibt.

Dass die Chlormethode in dieser Gestalt für Weissblech-Analyse sich eignen müsse, war dem Einen von uns durch technische Erfahrungen nahegelegt worden, wonach man im Grossen das Zinn aus Weissblechabfällen durch Behandlung mit trockenem Chlorgas ganz vollständig als rauchendes Tetrachlorid ablösen kann, während das Eisen dabei nicht angegriffen wird und zinnfrei zurückbleibt. Die dabei einzuhaltenden Vorsichtsmaassregeln sind: erstens, vollständiges Trocknen des Chlors, zweitens, Vermeidung grösserer Temperaturerhöhung. Ein sehr vortheilhaftes Moment, sowohl für die technische, als für die analytische Behandlung ist es, dass das Zinn in äusserst dünner Schicht, also mit grosser Oberfläche, dem Angriffe des Chlors ausgesetzt ist, eine weitergehende Zerkleine-

¹⁾ Von G. Lunge und Ed. Marmier.

rung, wie sie bei Legirungen erforderlich wäre, daher ganz unnöthig ist.

Es hat sich nun in der That gezeigt, dass dieses Prinzip sich vorzüglich zur Bestimmung des Zinns im Weissblech eignet. Man behandelt die zerschnittene Probe in einer Kugelröhre mit trocknem Chlorgas bei so niedriger Temperatur, dass das Eisen grösstentheils unverändert bleibt und die geringe Menge des entstehenden Eisenchlorids nicht verflüchtigt wird, während das Sn Cl_4 mit dem überschüssigen Chlorgas fortgeht, in Wasser aufgesangen und nach bekannten Methoden das Zinn ausgefällt wird.

Der Apparat besteht aus einem Chlor-entwickler, Wasch- und Trockenflaschen, dem Zersetzungsröhre und den Absorptionsgefässen für Sn Cl_4 . Die Chlorentwickelung geschieht, wie gewöhnlich am bequemsten nach Cl. Winkler in einem Kipp'schen Apparate aus gepressten Chlorkalkstückchen und Salzsäure, wobei man den Strom beliebig reguliren kann. Das Gas wird mit Wasser gewaschen und durch zwei mit Schwefelsäure beschickte Drechsel'sche Waschflaschen in einem Koksthurm getrocknet. Es tritt dann in die in Fig. 175 gezeigte Kugelröhre ein, welche

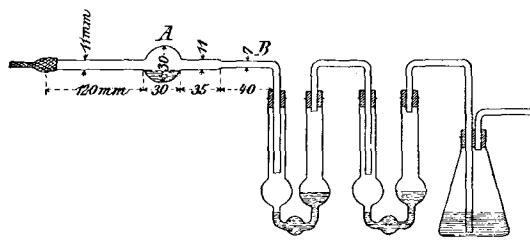


Fig. 175.

bei *a* das zerschnittene Weissblech enthält und an die das engere, rechtwinklig umgebogene Rohr *b* angeschmolzen ist. Das letztere taucht in die erste von zwei Peligotröhren, auf die noch ein kleiner Erlenmeyer-Kolben folgt. Um die Berührung des Chlors und Chlorzinns mit Kautschuk zu vermindern, werden die Verbindungsrohren am besten aus einem Stücke gemacht.

Man wägt nun 2 bis 3 g des Weissblechs, das in Streifchen von 2 bis 3 cm Länge und 3 bis 5 mm Breite zerschnitten ist, ab und schiebt es in die Kugel *a* ein, die vollkommen trocken sein muss. Der Apparat wird zusammengestellt, das Kugelrohr zuletzt eingeschaltet und mit der Entwicklung des Chlorgases begonnen. Der Chlorstrom darf nicht zu langsam sein, damit nicht Sn Cl_4 zurückdestillirt, aber auch nicht so schnell, dass etwas davon durch die Vorlagen hindurchgetrieben würde.

Anfangs wird das Kugelrohr nicht von aussen erwärmt; sowie man das Chlor ein-

leitet, wird das Zinn angegriffen und die Reactionswärme bewirkt Destillation des Chlorzinns. Dieses krystallisiert zum Theil als Hydrat an den feuchten Wänden des ersten Peligot-Robres, zum Theil geht es in die wässrige Lösung und ein Theil wird als Metazinnsäure abgeschieden. Wenn der grösste Theil des Zinns überdestillirt ist und die Reaction aufzuhören scheint, so erwärmt man die Kugel ganz gelinde. Die Flamme des Bunsenbrenners soll höchstens 3 cm hoch sein und sich in einer Entfernung von 15 cm unter der Kugel befinden. Bei stärkerem Erhitzen wird das Eisen plötzlich stark angegriffen, Eisenchloriddämpfe gehen stürmisch über und der Versuch ist verloren.

Das Einleiten des Chlors wird so lange fortgesetzt, bis die Oberfläche des Eisens gleichmässig braun, ohne weisse Flecken, erscheint. Wenn sich in dem Rohre *a* *b* noch etwas condensirtes Sn Cl_4 befinden sollte, so wird es mit einer kleinen Flamme vorsichtig in die Vorlage übergetrieben. Die Operation dauert 2 bis 3 Stunden und bedarf sehr geringer Beaufsichtigung.

Um beim Auseinandernehmen des Apparates nicht durch Chlor belästigt zu werden, kann man dasselbe schliesslich durch einen Strom Kohlensäure verdrängen. Man nimmt dann den Apparat auseinander, spült die Kugelröhre mit Salzsäure und Wasser bis ein wenig über die Biegung aus, aber mit Vorsicht, um nicht etwas von dem weiter vorn vorhandenen Eisenchlorid mitzunehmen, was ganz leicht zu vermeiden ist. Ebenso entleert man die drei Vorlagen und wäscht diese, sowie die Verbindungsrohren, mit Salzsäure und Wasser nach. Die vereinigten Flüssigkeiten werden mit Ammoniak versetzt, bis eine kleine Fällung von Metazinnsäure entsteht, die durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure eben aufgelöst wird; dann fällt man die Metazinnsäure in bekannter Weise mit Ammonnitrat, filtrirt, wäscht, trocknet, verbrennt das Filter und glüht bis zu konstantem Gewichte.

Zur Prüfung der Methode dienten 6 Weissblechmuster von verschiedener Herkunft und sehr abweichendem Zinngehalt. Bei No. 1 wurde das Zinn in *a* und *b* wie beschrieben mit Ammonnitrat, in *c* und *d* mit Natriumsulfat, in *e* mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Muster No. 4, 5 und 6 wurden ausserdem noch nach der gewöhnlichen Methode untersucht, nämlich in folgender Art. Das Blech wird in concentrirter Salzsäure gelöst, von der Kohle abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak oder Soda neutralisiert, bis eine kleine Fällung entsteht, die durch Salzsäure wieder in Lösung gebracht wird. Man leitet

nun Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, lässt stehen, bis der Geruch fast verschwunden ist, und filtrirt. Der noch sehr mit Eisen, Blei u. s. w. verunreinigte Niederschlag von Schwefelzinn wird in Schwefelkalium aufgelöst, das Schwefelzinn wieder mit Essigsäure ausgefällt, der Niederschlag unter bekannten Vorsichtsmaassregeln im Porzellantiegel mit Salpetersäure befeuchtet, nach Abrauchen derselben im schrägen Tiegel vorsichtig geglüht und als Sn O_2 gewogen. Diese Arbeit erfordert 3 bis 4 Tage Zeit und viel Aufmerksamkeit. Das Chlorverfahren dagegen ist in einem Tage abzuwickeln, und können ohne Schwierigkeiten mehrere Proben gleichzeitig behandelt werden.

Prozentgehalt der Weissblechnuster an Zinn.

Muster	a	b	c	d	e	Durchschnitt
No. I.	5,37	5,29	5,10	5,13	5,37	5,23
- II.	2,32	2,36	2,23			2,30
- III.	1,83	1,83				1,83
- IV.	4,06	4,20	(4,07*)			4,13
- V.	2,09	2,12	(2,25*)			2,10
- VI.	1,69	1,60	(1,74*)			1,65

Die weiteren Mittheilungen desselben über Viscosimeter können erst später veröffentlicht werden.

Herr Heraus spricht:

Über Pyrometer.

In Wiedemann's Ann. 47 haben Holborn und Wien eine Arbeit über die Messung hoher Temperaturen veröffentlicht, die sie in der Physik.-techn. Reichsanstalt in Charlottenburg ausgeführt haben. In der Einleitung des betreffenden Berichtes heisst es, dass für Messungen, welche auch noch bei sehr hoher Temperatur zuverlässig bleiben, nur zwei pyrometrische Methoden in Betracht kommen konnten, nämlich die zuerst von W. Siemens eingeführte, welche auf der Messung des mit der Temperatur veränderlichen elektrischen Widerstands beruht, und die Bestimmung der thermoelektrischen Kraft. Ein zweckmässiges Thermoelement zur Messung hoher Temperaturen ist von Le Chatelier angegeben. Es besteht aus Platin gegen eine Platin-Rhodiumlegirung.

Das Widerstandspyrometer ist für sehr hohe Temperaturen nicht mehr zuverlässig, weil man kein Material besitzt, welches dann noch genügende Isolirfähigkeit beibehält. Ein weiterer Übelstand besteht darin, dass die Widerstandsrolle eine verhältnissmässig bedeutende Ausdehnung besitzt und deshalb nur zur Messung der mittleren Tem-

peratur grösserer Räume benutzbar ist, während oft das Bedürfniss vorhanden ist, die Temperatur eines eng begrenzten Raumes kennen zu lernen. Das Thermoelement ist von allen diesen Mängeln frei. Es stellt geringe Anforderungen an die Isolirung, weil die vorkommende elektrische Spannung sehr gering ist.

Die Verfasser hatten es sich nun zur Aufgabe gemacht, zunächst das Thermoelement bis zu möglichst hohen Temperaturen in Bezug auf die Zuverlässigkeit seiner Angaben zu prüfen. Es erschien ihnen am sichersten, zur Vergleichung direct das Luftthermometer zu wählen, welches außerdem noch den Vorzug bot, die Angaben des Thermoelements auf absolute Temperaturen zu reduciren.

Es würde uns hier zu weit führen, auf diese Untersuchungen näher einzugehen, es mag genügen, darauf hinzuweisen, dass nach glücklicher Beseitigung von mancherlei Schwierigkeiten Resultate erzielt wurden, die nur um 5° im Mittel von einander abwichen. Diese Abweichungen kommen auf Rechnung der Ungleichmässigkeit der Temperatur im Innern des Gefäßes, auf die Thomsonströme im Draht des Thermoelements und auf die Fehler, welche bei der Temperaturbestimmung der verschiedenen Theile des Manometers gemacht werden, alles Fehler von gleicher Grössenordnung.

Hieran schloss sich die weitere wichtige Aufgabe, die Angabe verschiedener Thermoelemente selbst miteinander zu vergleichen und zwar handelte es sich einmal um Elemente, die aus demselben Drahtstück hergestellt sind; ferner solche, deren Theile aus verschiedenen Drähten bestanden, welche gleiche Zusammensetzung haben sollten, aber unabhängig von einander hergestellt waren. Endlich wurden noch solche Elemente untersucht, bei denen der eine Theil nicht 10 Proc., sondern 9, 11, 20, 30, 40 Proc. Rhodium enthielt. Sämmliches Material stammte aus der Platinschmelze der Firma W. C. Heraus in Hanau.

Während bei Elementen, die aus demselben Drahtstück hergestellt waren, die Thomsonströme im ungünstigsten Fall bei den höchsten Temperaturen einen Unterschied von 5° bewirkten, war bei Rhodiumlegirungen von verschiedenen Lieferungen mit angeblich gleichem Gehalt ein grösserer Unterschied im thermoelektrischen Verhalten vorhanden. Es hat dies seinen Grund darin, dass es technisch schwierig ist, Platinrhodiumlegirungen von derselben Zusammensetzung genau wiederherzustellen. Aus diesem Grund scheint es nötig, jeden Platin-

*) Ergebnisse der „gewöhnlichen Methode“.