

herrschenden Vorliebe gegenwärtig zugezählt werden. Diesen Zuwachs darf sich aber die pharmaceutische Industrie gern gefallen lassen, wenn dadurch, wie aus diesem Bericht schon hervorgeht, das Interesse von den eigentlichen Arbeitsgebieten derselben abgelenkt wird, und dadurch die Fluth der wirklichen Arzneimittelnouveautés langsamer zu rinnen beginnt.

### Bildung von Knallgas in Dampfkesseln.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium  
Dr. Mecke u. Dr. Wimmer, Stettin.)

Von

Dr. Mecke.

Auf einem im Bau begriffenen Kriegsschiff explodirte vor einiger Zeit ein Dampfcylinder. Der schwere Deckel desselben von etwa 1,2 m Durchmesser wurde emporgeschleudert, die zahlreichen dicken Schrauben, mit denen er befestigt war, wurden glatt durchgebrochen. Ein Mann, der auf dem Deckel lag und arbeitete, wurde von diesem an die obere Wand des Maschinenraumes gedrückt und getödtet. Die Explosion war um so merkwürdiger, als der Cylinder vollständig kalt war und mit einem Dampfkessel des Schiffes, der mehrere Stunden vorher angeheizt, aber ebenfalls schon erkaltet war, nicht in directer Verbindung stand.

Mit der Untersuchung des Vorfalles betraut, stellte ich Folgendes fest: Die Maschine des Schiffes wurde von (8) Bellevillekesseln getrieben; diese bestehen aus einer grösseren Anzahl von eisernen Röhren, die durch abnehmbare Verbindungsstücke zu nebeneinanderliegenden, zickzackförmig aufsteigenden Rohrelementen verbunden sind. Die unteren Röhren werden bei der Heizung von den Flammen vollständig umspült; die im Verhältniss zur Heizfläche geringe Menge Wasser kann also momentan vollständig in Dampf übergeführt werden, wodurch wiederum eine Überhitzung der Röhren und somit eine Zersetzung des Wasserdampfes stattfinden kann. Da das Eisen jedoch mit einer Oxydschicht bedeckt war, so war nicht anzunehmen, dass durch letzteres eine namhafte Knallgasbildung veranlasst wurde. Die Untersuchung von Röhren, die noch nicht benutzt waren, ergab, dass dieselben gemäss einer amtlichen Vorschrift aussen verzinkt waren; in alle Röhren war aber in das Innere mehr oder weniger Zink eingedrungen, welches stellenweise einen ziemlich dicken Belag bildete; es war nun anzunehmen, dass dasselbe bei dem Heizen der Kessel schmolz

und in diesem Zustande dem Wasserdampf bis zur vollständigen Überführung in Zinkoxyd immer eine neue metallische Oberfläche darbot. Die Untersuchung des Schlammes, der sich nach der Heizung der Kessel in den Röhren befand, bestätigte dies insofern, als metallisches Zink nur in sehr geringen Mengen, Zinkoxyd dagegen reichlich nachgewiesen wurde. Eine weitere Bestätigung der Annahme wurde durch die folgenden Versuche gefunden, die zugleich bewiesen, dass die Explosion in der That durch Knallgasbildung verursacht war. Ein neuer Kessel wurde stark angeheizt; nachdem alle Luft ausgetrieben war, wurde der ganze sich entwickelnde Dampf in den Condensator geleitet; nach einiger Zeit wurde das Gas, welches sich in diesem angesammelt hatte, in einer Flasche aufgefangen und untersucht; es bestand aus einem sehr heftig explodirenden Gemisch von Wasserstoff und Luft. Bei wiederholtem Heizen desselben Kessels wurde Knallgas nicht mehr nachgewiesen, weil, wie schon erwähnt, metallisches Zink nicht mehr vorhanden war. Der Gegenversuch, Knallgas dadurch zu erzeugen, dass in den Röhren einige Kilo theils pulverisirtes, theils granulirt Zink vertheilt wurde, misslang. Es ist dies leicht dadurch zu erklären, dass das Zink in diesem Falle nicht fest auf dem Eisen haftete, sondern nur lose auf demselben lag bez. durch eine Dampfschicht von der Unterlage getrennt war. Nach dem Versuche wurde das Zink in der ursprünglichen Form wieder vorgefunden.

Bei der Explosion war auffallend, dass der schwere, stark befestigte Deckel emporgeschleudert wurde, während der bedeutend schwächere Schieberkasten intact blieb.

### Zur

### Kalkbestimmung nach der Citratmethode.

Mittheilung von der landwirthschaftlichen Versuchsstation Jersitz-Posen.

Von

Max Passon.

Im Jahrgang 1898 Heft 34 d. Zft. habe ich ein abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des Kalkes angegeben, das im Wesentlichen darin besteht, dass man aus einer Kalklösung nach Neutralisiren mit Ammoniak und Zusatz von Citronensäure den Kalk direct mit oxalsaurem Ammoniak fällen kann, ohne vorher Eisen, Thonerde und Phosphorsäure u. s. w. zu entfernen. Ich habe nun die Methode einer weiteren Prüfung unterworfen und mit der üblichen Ace-

tatmethode (Fällung aus schwach essigsaurer Lösung nach vorherigem Neutralisiren mit Soda und Ausfällen von Eisen, Thonerde und Phosphorsäure mit Natriumacetat) verglichen. Es wurden hierbei gefunden:

	nach der Acetatmethode	nach der Citratmethode
Superph. No. 2711 $\frac{1}{2}$ g	0,1364 g CaO	0,1351 g CaO
Knochenmehl 2723	0,1998	0,1980
Kalkphosph. 2729	0,2182	0,2186
Kalkprobe 612	0,2384	0,2372

Des Weiteren stellte es sich heraus, dass bei Thomasmehlen, welche reichlich Mangan enthalten, nach beiden Methoden zu hohe Zahlen erhalten werden, und dass man vorher das Mangan herausschaffen muss, wenn man nicht vorzieht, sich in diesem Falle mit der Glaser'schen Methode zu begnügen.

Als 1898 die Arbeit zuerst veröffentlicht wurde, war es Hauptzweck derselben, eine bequeme Methode der Kalkbestimmung für die Analysen von Bodenproben zu finden. Und als nun eine Reihe von Bodenproben einer vergleichenden Untersuchung nach der Acetatmethode und der Citratmethode unterworfen wurden, so stellte es sich heraus, dass zwar öfter übereinstimmende Resultate gefunden wurden, dass aber andererseits sehr viele Zahlen nach der Acetatmethode höher ausfielen als nach der Citratmethode. Und wenn auch die meisten Unterschiede nur 0,003 bis 0,004 g CaO bei 10 g Erde zur Bestimmung betrugen, so fanden sich auch solche, die noch 0,006 g überstiegen, also mehr als 0,06 Proc. im Kalkgehalt differirten.

Um nun festzustellen, welche von beiden Methoden die richtigen Zahlen lieferte, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Es wurde aus gesammelten und geglühten Kalkniederschlägen eine salzsaure Lösung bereitet und durch Übersättigen mit Ammoniak und Fällen mit Ammonoxalat in der Siedehitze festgestellt, dass in 50 cc dieser Kalklösung enthalten waren 0,1647 g CaO.

Von dieser Lösung als Grundlösung wurden nun zwei Lösungen gemacht, die Eisen, Thonerde und Phosphorsäure ungefähr in den Mengen enthielten, wie sie in Lösungen von Bodenproben vorzukommen pflegen. Und zwar enthielten im Liter die Lösungen:

- A. 100 cc der vorerwähnten Kalklösung  
1,00 g Eisenoxyd als Eisenchlorid  
0,1 g Phosphorsäure als Natronsalz;
- B. 100 cc derselben Kalklösung  
0,5 g Eisenoxyd  
0,5 g Thonerde als Alaun  
0,1 g Phosphorsäure.

Beide Lösungen wurden nun nach der Acetat- und nach der Citratmethode unter-

sucht, so dass in der Endwägung gefunden werden mussten, obiger Zahl 0,1647 g entsprechend: 0,0165 g CaO.

Es wurden nun aber gefunden in der Lösung A:

	nach der Acetatmethode	nach der Citratmethode
	0,0194 g CaO	0,0168 g CaO
	0,0188 - -	0,0168 - -
und in B:	0,0193 - -	0,0168 - -
	0,0192 - -	0,0166 - -

also nach der Acetatmethode zu viel.

Es war damit erwiesen, dass die allgemein übliche Acetatmethode in Lösungen, die ähnlich den Lösungen von Bodenproben zusammengesetzt sind, zu hohe Resultate lieferte.

Es könnte nun der Einwand gemacht werden, dass die Kalkniederschläge, aus denen die Lösung hergestellt wurde, an sich nicht absolut rein wären.

Um nun daher ganz sicher zu gehen und den vorliegenden Schluss noch weiter zu erweisen, wurde noch ein zweiter Versuch gemacht, und zwar wurde die reine Kalklösung als Grundlösung hergestellt aus reinem gefällten kohlensauren Kalk pro analysi, bezogen von Merck-Darmstadt.

10 g dieses Materials wurden in Salzsäure gelöst und auf 1 l gebracht. In 50 cc dieser Lösung wurde der Kalk nach Übersättigung mit Ammoniak mit Ammonoxalat gefällt. Es resultirten 0,2796 bez. 0,2798 g CaO. Der kohlensaure Kalk war also fast vollkommen rein, denn der theoretische Werth war 0,2800 g CaO.

Auch hiervon wurden in ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, zwei Lösungen gemacht, und enthielt die Lösung C neben derselben Menge Phosphorsäure halb so viel Eisen und Thonerde als die Lösung B und Lösung D doppelt so viel als B. Die Lösungen wurden in gleicher Weise wie die obigen untersucht und hätten stets gefunden werden müssen: 0,0280 g CaO.

Es wurden aber thatsächlich gefunden:

	nach der Acetatmethode	nach der Citratmethode
in Lösung C	0,0317 g CaO	0,0276 g CaO
	0,0331 - -	0,0286 - -
in Lösung D	0,0311 - -	0,0284 - -
	0,0330 - -	0,0294 - -

Es zeigte sich auch hier dasselbe Bild, nämlich dass man nach der Acetatmethode zu hohe Zahlen erhielt, und dass die Citratmethode innerhalb der nicht zu vermeidenden Analysenfehler durchgehends die Werthe lieferte, die als richtig anzusehen sind.

Und so liegt auch die Vermuthung sehr nahe, dass auch andere Materialien, die reichlich Thonerde und vielleicht auch Eisen enthalten, nach der Acetatmethode zu hohe

Werthe liefern, weil diese Körper, und besonders wohl die Thonerde, auch in schwach essigsaurer Lösung etwas löslich sind und dann mit dem Kalkoxalat mit ausfallen.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass nach der Citratmethode nicht genau so gearbeitet wurde, wie 1898 Heft 34 angegeben ist. Anstatt 10 proc. Citronensäure wurde einfach dünne Wagner'sche Lösung (2proc. Citronensäure) genommen und der durch Neutralisiren mit Ammoniak entstehende Niederschlag mit dieser Lösung erst bis zum Eintritt der alten Farbe versetzt und nachher noch etwa 20 cc hinzugesetzt, worauf nach Zusatz von Wasser die Fällung mit Ammonoxalat (und zwar in grossem Überschuss) direct und im Sieden vorgenommen wurde.

## Über die Bromaufnahme der Phenole.

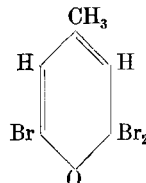
Von  
Hugo Ditz.

In No. 43 der Zft. bringt W. Vaubel unter obigem Titel einige Bemerkungen über meine mit F. Cedivoda No. 37 und 38 d. Zft. publicirte Arbeit. Da mein Mitarbeiter wegen Antritts einer Stellung seinen Aufenthaltsort veränderte, sehe ich mich veranlasst, allein auf einige von Vaubel angeführte Punkte zurückzukommen.

Bei den Angaben von Stockmeier und Thurnauer fehlt, wie wir schon angaben und worauf sich auch Vaubel beruft, die Art der Ausführung, aber nur, wie wir noch ausdrücklich hervorhoben, bei der „Herstellung der Tribromderivate“. Die ursprüngliche Titration der Carbolöle erfolgte aber mit einer unwesentlichen Abänderung nach dem von Toth modificirten Koppeschauer'schen Verfahren, also mit der Einwirkung von überschüssigem Brom (durch 10 Minuten) und nachherigem Zusatze von Jodkalium. Hierbei wird, wie wir feststellten, das dritte Bromatom vom p-Kresol wieder zum grossen Theile, aber nicht vollständig abgegeben, nimmt also das p-Kresol mehr als 2 Brom auf. Wenn man noch den Umstand berücksichtigt, dass bei dem von Keppler eingeschlagenen Wege das p-Kresol 3 Atome Brom glatt aufnimmt, dass es endlich nach Wagner<sup>1)</sup> leicht gelingt, durch Zusatz der berechneten Menge Brom zu dem in Eisessig oder Chloroform gelösten p-Kresol ein Tribrom-p-Kresol darzustellen, so erscheint wohl unsere Bemerkung gerechtfertigt, dass die Behauptung Vaubel's, dass das p-Kresol

nur 2 Brom aufnimmt, nur von bedingter Richtigkeit ist. Dies schliesst natürlich nicht aus, dass der Hinweis Vaubel's auf die Thatsache, dass das p-Kresol (aber nur unter gewissen Umständen) nur 2 Brom aufnehme, zu damaliger Zeit vollkommen gerechtfertigt erscheint, und haben wir seine Resultate bezüglich der Bromaufnahme von o-, m- und p-Kresol auch insofern bestätigt, als wir fanden, dass unter den gewählten, ganz bestimmten Bedingungen o- und p-Kresol je 2, m-Kresol 3 Brom aufnimmt, welche Bromaufnahme Vaubel unter wesentlich anderen Bedingungen constatirte.

Es ist also zweifellos das Verdienst Vaubel's, darauf hingewiesen zu haben, dass der Eintritt des Broms in den Benzolkern bei den isomeren Kresolen ein verschiedener ist. Weniger zweifellos ist aber das von ihm in Anspruch genommene Verdienst, die Sachlage über den verschiedenen Bromwerth der Phenole vollständig aufgeklärt zu haben. Denn unter Bromwerth ist doch nicht hier die Menge Brom verstanden, die in den Benzolkern eintritt, sondern die Menge Brom, welche bei den Titrationsmethoden zur Bestimmung der Phenole unter den gewählten, speciellen Bedingungen (Einwirkung von überschüssigem Brom durch längere Zeit mit nachherigem Zusatze von Jodkalium) überhaupt von den Phenolen, also im Kern und in der Hydroxylgruppe (bei der Annahme der Bromoxylformel) aufgenommen werden. Bezüglich dieses verschiedenen Bromwerths der Phenole bringt wohl unsere Arbeit auch einige Aufklärungen, wenn ich auch dieselben in mancher Beziehung für noch nicht vollständig halte. So z. B. bin ich mir noch nicht ganz klar, warum bei unseren Versuchen das Tribromphenolbrom und Tribrom-m-Kresolbrom leicht mit Jodkalium reagiren, das Dibrom-o- und p-Kresolbrom dagegen schwer. Der Einfluss der Stellung der Methylgruppe, welche, wie dies Vaubel annimmt, in o- und p-Stellung die Einwirkung auf die Gruppe O Br erschwert, hat manches für sich. Bei der Annahme der Zinke'schen Ketobromidformel



müsste der Einfluss der CH<sub>3</sub>-Gruppe auf Br<sub>2</sub> ausgeübt werden, den man sich indirect erklären müsste, indem der Ketonsauerstoff durch JK reducirt und die Regenerierung des Hydroxyls die Wiederherstellung der Doppel-

<sup>1)</sup> Dissertation, Marburg 1899.