

demnach kaum Phenol noch Xylenole enthält, giebt bei Innehaltung obiger Vorschriften stets einen hellgelben Krystallkuchen, dessen Gewicht, durch 1,74 dividirt, direct den Metakresolgehalt angiebt. Die Resultate schwanken nicht über 1 Proc. nach oben und nach unten.

Auf einen Umstand muss ich noch hinweisen. Die gewählte Salpetersäuremenge ist erheblich grösser als nöthig wäre, um Alles zu nitriren und zu oxydiren, und man hat bei den Durchschnittskresolen von 35 Proc. bis zu 60 Proc. Metakresol auch schon mit 70 ccm gute Resultate. Aber in diesem Falle tritt die Reaction oft so schnell ein, dass man kaum Zeit hat, Sulfosäure und Salpetersäure gründlich zu mischen und den Kolben fortzustellen; ja es ist einige Male vorgekommen, dass das Sieden so plötzlich und stürmisch anfang, dass der Kolben auseinander flog. Ich empfehle daher, von den vorgeschriebenen 90 ccm Salpetersäure nicht abzugehen und darauf zu achten, dass der Kolben wenigstens 1 l Inhalt und einen weiten Hals habe. Auch ist es nöthig, dass die ganze Salpetersäuremenge auf einmal und schnell zur Sulfosäure gegeben werde; lässt man langsam zufließen, so fängt die Reaction leicht schon an, bevor alle Säure im Kolben ist.

### Zur Untersuchung von Briquettepech.

Von Dr. J. Klimont.

(Aus dem Laboratorium der K. K. priv. Donau-Dampfschiffahrtsgesellschaft.)

Für die Beurtheilung eines Steinkohlen-theerpeches behufs Verwendbarkeit bei der Briquettefabrikation spielt nebst der Bindekraft die Erweichungstemperatur die wichtigste Rolle. Zur Bestimmung dieser Temperatur wurden bereits viele Vorschläge gemacht; allein den sichersten Anhaltspunkt gewährt noch immer die Methode von E. Schenk zu Schweinsburg<sup>1)</sup>, nach welcher eine schnabelförmig gebogene Röhre mit fein gestossenem Pech gefüllt und auf letzteres ein Tropfen Quecksilber gebracht wird. Die Temperatur, bei welcher das Aufschwellen des Peches stattfindet, nennt Schenk den „Schmelzpunkt“, und diejenige Temperatur, bei welcher der Quecksilbertropfen unter-sinkt den „Flüssigkeitspunkt“.

Ohne näher darauf eingehen zu wollen, ob für die Beurtheilung eines Peches die Auseinanderhaltung dieser Temperaturunter-

schiede zweckmässig und nothwendig ist, muss hervorgehoben werden, dass die Methode von Schenk nur in der Hand solcher Analytiker, welche dieselbe häufig handhaben, zuverlässige Resultate ergiebt. Es ist nämlich sowohl die Anschwellung als auch das Untersinken des Quecksilbertropfens deshalb schwer erkennbar, weil der feine Pechstaub die Oberfläche des Quecksilbers überzieht, so dass für das ungeübte Auge keinerlei Vorgänge wahrnehmbar sind.

Da aber andererseits für die Briquettefabrikation die zuverlässige Feststellung der Constanten eines Peches ungemein wichtig ist, so war ich darauf bedacht, eine Methode auszuarbeiten, die es gestattet, leichter als durch die bisherigen Verfahren und sicher die Temperaturen, bei welchen Erweichung und Verflüssigung erfolgt, zu erkennen.

Zunächst sei bemerkt, dass bei einem Pech, welches ein Gemisch der verschiedensten chemischen Individuen vorstellt, von einem Schmelzpunkt im engeren Sinne des Wortes wohl nicht die Rede sein kann. Vielmehr müsste zur Charakterisirung der Verflüssigung der ganze 10—12° umfassende Vorgang des Übergehens vom festen in den flüssigen Aggregatzustand notirt werden. Allein die Praxis erfordert schärfere Zahlen; sie will den Moment des Anfangs und das Ende der Verflüssigung festgehalten wissen, und darum habe ich im Princip mich den Anschauungen Schenk's angeschlossen, welcher einen Schmelz- und einen Flüssigkeitspunkt normirt.

Diese Daten lassen sich auf zweierlei Weise durch die folgenden einfachen Versuche fixiren:

1. Man beschickt ein gewöhnliches Reagensrohr mit feingepulvertem Pech derart, dass man letzteres durch einen Trichter mit langem Rohre einfüllt. Sodann stösst man das Rohr mit dem Boden sanft so lange auf den Tisch, bis das Pulver zu einer compacten Masse zusammengeklopft ist, welche lediglich die Rundung des Reagensrohres ausfüllt. Nun wird das Reagensrohr, falls man es mit Weich- oder mittelhartem Pech zu thun hat, an einem Drahte neben ein Thermometer derart in ein Becherglas mit Wasser gehängt, dass die Thermometerkugel sich mit dem Pech in gleicher Höhe befindet. Bei Hartpech wird die Bestimmung zweckmässig im Glycerinbade vorgenommen. Mit der 2 cm hohen Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt man nun langsam. Sobald am Rande die Pechstäubchen zu glänzenden kleinen Kügelchen zusammenschmelzen und der bisher matte Pechstaub an der Glaswand glänzend wird, beginnt der Schmelzpro-

<sup>1)</sup> Österr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen. 1890, 463.

cess. Bald schwillt das Pech an den Rändern an und schliesslich wird die ganze Oberfläche glatt und glänzend. Sobald dieser Moment eingetreten ist, liest man abermals ab. Es stellt das Ende des Schmelzprocesses vor und fällt mit dem Flüssigkeitspunkte Schenk's zusammen.

Objectiv noch besser markirbar sind die Temperaturen bei dem nachstehenden Versuch:

2. Man erweicht ein Stückchen des zu untersuchenden Pechs in einer Flamme rasch, bis es knetbar wird und walzt und zieht daraus einen Kegel von ca. 3 mm im unteren Durchmesser und 5 mm Höhe. Nun fasst man die Spitze mit einer Pincette, erweicht die Basis in einer Flamme und klebt den Kegel an den Boden eines kleinen Röhrchens von ca. 7 mm Durchmesser und 3,5 cm Höhe, derart, dass der ganze Kegel senkrecht steht. Man lässt das Reagensrohr verkehrt stehen, bis das Pech erkaltet ist. Hernach giesst man Quecksilber an der Wand des Röhrchens nur solange zu, bis eben die Spitze des Kegels nicht mehr sichtbar ist und erwärmt in einem mit Wasser resp. Glycerin gefüllten Becherglase wie vorher beschrieben. Plötzlich steigt an der Oberfläche des Quecksilbers ein schwarzer Punkt auf. Die Temperatur, bei welcher diese Erscheinung auftritt, ist der Schmelzbeginn und fällt ungefähr mit dem Schenk'schen Schmelzpunkte zusammen. Bei längerem Erwärmen breitet sich der Pechtropfen aus. Die nun abgelesene Temperatur nähert sich dem Schenk'schen Flüssigkeitspunkte.

Nach diesen Methoden wurden einige mittelharte Pecher untersucht. Es ergab sich in ° C.:

Pech	Methode Schenk		Diese Methode			
	Schmelzpunkt	Flüssigkeitspunkt	I. Schmelzpunkt	I. Flüssigkeitspunkt	II. Schmelzpunkt	II. Flüssigkeitspunkt
I.	62	66	64	67	64	67
II.	60	65	60	65	60	63
III.	80	85	79	84	79	84
IV.	52	57	52	57	52	57
V.	60	65	60	66	60	63

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, gelangt man durch alle 3 Methoden zu einem für die Praxis genügend übereinstimmenden Resultate.

Wien, im Juni 1900.

## Ueber die zwei isomeren Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure.

Von Wilhelm Vaubel.

Bekanntlich ist die Frage noch nicht mit Sicherheit entschieden, ob bei den Diazoamidoverbindungen Isomerie vorhanden sein kann, und welcher Art dieselbe ist. Gelegentlich einer anderen Untersuchung machte ich nun die Beobachtung, dass bei der aus der Sulfanilsäure erhältlichen Diazoamidoverbindung zwei isomere Formen auftreten, die sich durch ihre Löslichkeit und auch in ihrem sonstigen Verhalten von einander unterscheiden, und von denen die schwerer lösliche durch eine geringe Temperaturerhöhung vollständig in die leichter lösliche Form übergeht. Die entgegengesetzte Umwandlung ist mir bisher noch nicht gelungen und scheint auch unter gewöhnlichen Umständen nicht von statten zu gehen.

Beide Formen zeigen insofern identische Reactionen, als sie beide ein basisches Barytsalz liefern von annähernd gleichem Baryumgehalt (47,9—48 Proc. Ba). Dass in beiden Fällen echte Diazoamidoverbindungen vorliegen, ergibt sich aus der Art der Darstellung, dann aber auch aus der charakteristischen Zersetzung der Diazoamidoverbindungen mit conc. HCl unter Entwicklung von Stickstoff. Leider war es nicht möglich, beide Verbindungen in absoluter Reinheit zu fassen, da besonders die leicht lösliche Form nur schwer ausfällbar ist und alsdann mit Chlornatrium und essigsäurem Natrium verunreinigt ist.

Die Versuchsbedingungen bei der Darstellung der schwer löslichen Form A waren folgende: 40 g sulfanilsaures Natron wurden in Wasser gelöst, mit 50 ccm einer 25proc. Salzsäure versetzt und nach Zufügen von Eis zur Hälfte diazotirt. Hierzu wurden 50 g krystallisiertes Natriumacetat gegeben und die Mischung einige Zeit bei wiederholtem Umrühren sich selbst überlassen. Nach Bildung der Diazoamidoverbindung wurden 100 g Kochsalz eingetragen, sowie 50 ccm Salzsäure zugefügt. Es scheidet sich alsdann bei längerem Rühren die Diazoamidoverbindung in dicken käsigen Flocken aus, die aus Krystallnadeln zusammengesetzt sind. Dabei ist zu bemerken, dass bei dieser Fällung noch immerwährend Eis in der Lösung vorhanden sein muss. Die Gesamtmenge der vorhandenen Flüssigkeit betrug 1200 ccm.

Mit Erhöhung der Temperatur geht nach dem Schmelzen des Eises die schwer lösliche Form in die leicht lösliche Form über, indem die ge-