

nun erfolgende Reaction in derselben Weise wie beim Goldschmidt'schen Aluminium-Verfahren selbstthätig verlaufen zu lassen, in den meisten Fällen nicht durchführbar ist, sei es, dass die Reactionswärme nicht ausreicht, die Reductionsproducte in gewünschter Weise zu verflüssigen, sei es, dass überhaupt die Reactionen nicht in der nach den Patentschriften zu erwartenden Weise verlaufen. Nach den Vorschriften, wie sie v. Kügelgen in seiner Habilitationsschrift giebt, können wir jedoch mit Sicherheit arbeiten. Wir haben auf diese Weise Messing und andere Zinkkupferlegirungen dadurch erhalten, dass Chlorzink, gemischt mit Kupferoxyd und Calciumcarbid, zunächst angezündet und nach Beendigung der Reaction noch kurze Zeit in einem Tiegelofen erhitzt wurde.

Dass sich in derselben Weise alle übrigen Zinklegirungen (die Zn-haltigen Bronzen, Tomback, Neusilber, Weissmetalle etc.) herstellen lassen, in denen neben dem Zink elektronegativere Metalle enthalten sind, bedarf ja nur des Hinweises.

### Ueber krystallisiertes Hydroperoxyd

(Wasserstoffsperoxyd).

Von Dr. Wilhelm Staedel.

Bekanntlich bringt die Firma E. Merck in Darmstadt seit einigen Jahren eine 30-proc. Lösung von Wasserstoffsperoxyd in den Handel, die den weitestgehenden Anforderungen an Reinheit und Haltbarkeit entspricht. Das Präparat ist als Antisepticum, insbesondere bei der Wundbehandlung, hoch geschätzt. Gelegentlich der Arbeiten zur Vervollkommenung des fabrikatorischen Betriebes ist es nun genannter Firma gelungen, noch weit höher prozentische Lösungen im Grossen herzustellen. In bereitwilligster Weise hat die Firma E. Merck dem Vortragenden grössere Mengen dieser Producte zum Zwecke einer eingehenden Untersuchung zur Verfügung gestellt. Aus dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung wird heute nur als das vorläufig wichtigste Ergebniss mitgetheilt, dass das Hydroperoxyd, entgegen früheren Angaben, sehr leicht und schön krystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei  $-2^{\circ}$  gefunden. Möglich, dass er noch etwas höher liegt. Die genannten Präparate enthielten 95 bis 96 Proc.  $H_2O_2$ . In der Kältemischung blieben sie bis  $-20^{\circ}$  flüssig, in Äther-Kohlen-säure erstarrten sie zu einer harten Masse, aber auch schon in Methylchlorid wurden sie fest. Der eutektische Punkt derselben

liegt also zwischen  $-20^{\circ}$  und  $-23^{\circ}$ . Bringt man eine Spur dieser erstarrten Masse in die auch nur auf  $-8^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  abgekühlte Flüssigkeit, so schiessen sofort prachtvolle, säulenförmige, wasserhelle Krystalle an, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen (Demonstration). Giesst man die Mutterlauge von den Krystallen ab, lässt diese schmelzen und nochmals sich bilden, so erhält man ganz wasserfreies Hydroperoxyd. Wiederholte Analysen dieser Krystalle gaben 100 Proc.  $H_2O_2$ . Aber auch aus verdünnteren Lösungen, von 90 oder gar nur 80 Proc.  $H_2O_2$  lassen sich so Krystalle gewinnen. Dies scheint praktisch wichtig zu sein, denn es ermöglicht die Darstellung eines reinen Hydroperoxyds ohne die immerhin nicht ganz gefahrlose Destillation so sehr hochprozentiger Lösungen, welche Wolffenstein und Brühl, sowie W. Spring zu ihrem reinen wasserfreien Hydroperoxyd führten.

Um die markantesten Eigenschaften des Hydroperoxyds zu demonstrieren, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt und gezeigt, dass eine winzige Spur Platinmohr das Präparat mit explosionsartiger Heftigkeit katalysirt, ebenso Braunsteinpulver, dass Mischungen von Kohle- oder Magnesium-Pulver, mit Spuren von Braunstein in wasserfreies oder auch in 90 — 95-proc. Hydroperoxyd gebracht, sofort entzündet werden. Auffallend ist, dass fein vertheiltes Eisen, sog. Ferrum reductum der Apotheker, auf das Hydroperoxyd gar nicht reagirt. Die Flüssigkeit wird vom Eisenpulver einfach aufgesaugt. Bringt man nun eine Spur Braunstein zu, so entzündet sich das Eisen und verbrennt unter Funkenprühen. Bleistaub entzündet sich sofort. Einige Tropfen wasserfreien Hydroperoxyds, auf Wolle oder sogar auf einen feuchten Schwamm gebracht, bewirken fast momentane Entflammung.

Mit Schwefelsäuremonohydrat lässt sich das wasserfreie Hydroperoxyd bei niederer Temperatur vermischen. Da hierbei bedeutende Wärmeentwicklung auftritt, so muss für gute äussere Kühlung gesorgt werden. Wird diese ungenügend, so entweichen Ströme sehr ozonreichen Sauerstoffs. Die Untersuchung dieser Reaction ist noch nicht abgeschlossen. Vielleicht gelingt es hierbei, die reine Monosulfopersäure herzustellen.

Weiter wird noch die Empfindlichkeit zweier Reactionen des  $H_2O_2$  demonstriert. Die empfindlichste Probe ist die mit Titanschwefelsäure. Sie gestattet noch die Erkennung des  $H_2O_2$  in Lösungen, welche ein Theil in 1800000 Theilen Wasser enthalten. Beim Verhältniss 1 : 18000 wird das Reagens dunkelgelb gefärbt, bei 1 : 180000 hell-

gelb und bei 1 : 1800000 ist in dicken Schichten noch eine blassgelbe Färbung deutlich wahrzunehmen. Weniger empfindlich ist die Probe mit Cerosulfat und Ammoniak, welche bei einem Verdünnungsverhältniss 1 : 180000 wohl ihre Grenze erreicht. Bemerkenswerth ist ferner, dass die Flüssigkeiten, in denen die Reaction mit Titanschwefelsäure gemacht worden war, noch nach vielen Tagen ihre Farbenintensität unverändert erhalten hatten, die Färbungen der Reactionen mit Cerosulfat aber nach wenig Tagen fast vollständig verschwunden waren.

Dass das Hydroperoxyd mit Salzen kry stallisirende Verbindungen bildet, ist bekannt. Tanatar hat kürzlich einige derselben beschrieben. Zur Demonstration eignet sich eine Cadmiumverbindung. Giesst man 90 bis 95-proc. Hydroperoxyd in eine conc. Lösung von Cadmiumchlorid, so erstarrt die ganze Masse zu einem Brei feiner, weisser, seideglänzender Blättchen (Demonstration). Diese lassen sich auf einer Nutsche sammeln und sind nach dem Trocknen im Exsiccator recht beständig. Sie enthalten gegen 23 Proc. H<sub>2</sub>O.

Aus dem Vorgetragenen ist zu entnehmen, dass das Problem der Darstellung wasserfreien Hydroperoxyds im Grossen gelöst ist. Welchen öconomicischen Werth diese technische Darstellung hat, muss die Zukunft lehren. Angesichts der Thatsache aber, dass das absolut reine Präparat in verdünnter wässriger Lösung als ein geradezu ideales Antisepticum, namentlich in der Wundbehandlung anzusehen ist, indem es bei seiner Anwendung durchaus keinen Fremdkörper in die Wunde bringt, es zersetzt sich eben hierbei in Sauerstoff und Wasser, dürften einige Hoffnungen in dieser Richtung wohl gerechtfertigt sein.

Zum Schlusse wird mitgetheilt, dass das durch Krystallisation dargestellte wasserfreie Hydroperoxyd transportfähig zu sein scheint. Eine Probe wurde während 7 Tagen, wohl verpackt, auf einer gewöhnlichen Rollfuhr gefahren. Sie legte dabei einen Weg von 50—60 km zurück. Nachdem zeigte sie sich nahezu unverändert. Eine zweite Probe hatte die gleiche üble Behandlung während dreier Tage ertragen, ohne sich zu verändern.

1808 bei Versuchen mit Blausäure eine schwere Vergiftung. Nach Beseitigung der ersten dringenden Lebensgefahr blieben noch erhebliche Gesundheitstörungen, insbesondere eine Lähmung der unteren Gliedmaassen zurück, gegen die der Kranke in Carlsbad und Marienbad Heilung suchte. Als ihm sein Zustand in den folgenden Jahren die Reise an die Heilquellen nicht gestattete, setzte er die Cur zu Hause mit Mineralwasser fort, das er von den Curorten bezogen hatte. Allein jetzt blieb die früher beobachtete günstige Einwirkung aus: eine Erscheinung, die Struve auf die damalige unzweckmässige Füllmethode des Mineralwassers und die hierdurch veranlasste Veränderung derselben zurückführte. Er entschloss sich deshalb zu dem Versuche, Mineralwasser künstlich nachzubilden. Bei seiner exacten Veranlagung leitete er diesen Versuch durch genaue qualitative und quantitative Analysen der betreffenden Wasser ein, sowie durch Untersuchungen über die Rolle der Kohlensäure. Im Jahre 1821 konnte er seine Arbeiten als beendigt ansehen und die ersten getreuen Nachbildungen dem Publicum anbieten<sup>1)</sup>.

Diese Erzählung führt uns nicht nur zu den Anfängen der berühmten Mineralwasserfabriken der Firma Struve & Soltmann, sondern auch zu den Anfängen der genauen analytisch-chemischen Erforschung der natürlichen Heilquellen. Was früher auf diesem Gebiete geleistet war, konnte den nunmehr gesteigerten Ansprüchen grösstentheils nicht genügen. So sehen wir denn von damals bis heute alle Feinheiten, deren die analytische Chemie fähig ist, auf diese Aufgabe verwendet. Forscher wie Liebig, Fresenius und Bunsen bilden die Methoden weiter aus und erweitern unsere Kenntnisse durch die Ausführung zahlreicher Analysen. Um auch dem Fernerstehenden einen Begriff von der erforderlichen Sorgfalt zu geben, erwähne ich beispielsweise, dass man zur Bestimmung des Jods und Broms 40 bis 60 kg Wasser in Arbeit nimmt. Wo operirt man sonst noch in der chemischen Analyse mit Einwagen von dieser Grösse!

Es ist selbstverständlich, dass man ein mit so viel Sorgfalt und Mühe beschafftes Analysenmaterial noch anderen — höheren — Zwecken dienstbar zu machen strebte, als dem blossen Bedürfniss der Fabrikanten künstlicher Mineralwässer. Man benutzte es als Grundlage einer wissenschaftlichen Balneologie, d. h. man versuchte die klinisch beobachtete specifische Heilwirkung der Quellen

### Physikalisch-Chemische Untersuchungen an Mineralquellen.

Von L. Grünhut-Wiesbaden.

Meine Herren! Friedrich Adolf Struve, Doctor der Medicin und Besitzer der Salomonisapotheke in Dresden, erlitt im Jahre

<sup>1)</sup> Muspratt-Stohman. Encyclopädisches Handbuch der technischen Chemie. 4. Aufl. 5, 1213, 1896.