

Kreatin herstellen, und das zur Bildung des Sarkosin (Methylglycin) erforderliche Methylamin ist ebenfalls aus Cyanamid zu gewinnen.

Ohne aber so weitgehende Perspektiven zu eröffnen, darf man es als heute bereits Erreichtes bezeichnen, daß wir jetzt mit

Hilfe der uns an vielen Orten zur Verfügung stehenden elektrischen Kraft im Stande sind, den bisher so passiven Stickstoff der Atmosphäre zu binden, ihn in unsere Dienste zu zwingen und ihn so der Landwirtschaft und der Technik nutzbar zu machen.

## V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie.

### Sektion I (Analytische Chemie, Apparate und Instrumente).

#### Bericht der Internationalen Analysen-Kommission.

##### b) Über die Darstellung der Analysenergebnisse.

Von W. Fresenius.

Bei der Darstellung der Analysenergebnisse wird inkonsequent verfahren. Teilweis formuliert man dieselben im Sinne der alten Berzelius'schen Theorie in der Weise, daß man z. B. Salze als aus Metalloxyd und Säureanhydrid zusammengesetzt ansieht, teilweis im Sinne der modernen Auffassung, indem man die Metalle als solche aufführt; hierbei wird aber wieder bei der Bezeichnung der Säuren inkonsequent verfahren, indem man dieselben einmal als Anhydride, andererseits auch als Säuren selbst, also selbst dann mit vollem Wasserstoffgehalt anführt, wenn es sich um die Analyse von Salzen handelt. Um diesem Übelstand zu begegnen, schlägt Verf. vor, die Analysenergebnisse in einer Form auszudrücken, welche der Iontheorie entspricht, und nicht nur die Kationen als solche aufzuführen, sondern auch die Anionen. Hierbei wären die Kationen einfach mit dem Namen der Metalle, also als Calcium, Kalium etc. anzuführen, bei den Anionen dagegen, um Verwechslungen zu vermeiden, das Wort Ion anzuhängen, z. B. Sulfat-Ion, Nitrat-Ion oder Schwefelsäure- bez. Salpetersäure-Ion. Enthält das betreffende Produkt Wasserstoff, so ist derselbe entweder als solcher aufzuführen oder in Verbindung mit dem Säurerest, z. B. könnte einfach-saures Natriumphosphat dargestellt werden als zusammengesetzt aus Natrium, Wasserstoff und Phosphat-Ion (Triphosphat-Ion)  $\text{PO}_4$  oder aus Natrium und Diphosphat-Ion  $\text{HPO}_4$ . — Bei Salzen, welche Metalle enthalten, die in verschiedenen Oxydationsstufen auftreten, kann man gleichzeitig die Wertigkeit zum Ausdruck bringen, indem man z. B. Eisen als Ferri- bez. Ferro-Ion aufführt.

Mit Rücksicht darauf, daß die Ionen meist nur in Lösungen (auch festen Lösungen) auftreten und auch da meist ein mehr oder minder großer Bruchteil undissoziiert bleibt,

macht Verf. den Eventual-Vorschlag, undissoziierte Substanzen als Ionanden zu bezeichnen, also z. B. festes Kaliumsulfat zu bezeichnen als aus Kalium- und Sulfat-Ionand ( $\text{SO}_4$ ) bestehend. Da nicht vorausgesetzt werden kann, daß die neue Bezeichnungsart anders als sehr allmählich die bisherige ersetzen kann, so schlägt Verf. des weiteren vor, bei jeder Art von Formulierung dem Namen des betreffenden Bestandteils stets die Formel beizufügen, was besonders dann von Wichtigkeit ist, wenn die gebräuchliche Bezeichnung den damit bezeichneten Bestandteil nicht korrekt definiert, wie z. B. bei der gebräuchlichen Bezeichnung des Schwefelsäureanhydrids als Schwefelsäure. Die vom Verf. mitgeteilten Beispiele zeigen, daß seine Vorschläge bei einfachen Verhältnissen leicht durchführbar sind, daß sie aber bei komplizierteren Gemengen, wie bei der Formulierung von Glas- und Wasser-Analysen nicht ganz unerhebliche Schwierigkeiten bieten.

W. Fresenius berichtet

#### Über den Nachweis fremder Zumischungen im Portlandzement.

Als Portlandzement bezeichnet man ein durch Brennen einer Mischung von Kalkstein und Ton erhaltenes mit Wasser erhärtendes Produkt, dessen wesentlichstes Kennzeichen es ist, daß es bis zur Sinterung gebrannt ist. Die Masse wird nach dem Brennen sehr fein gemahlen. Sie darf bis zu 2 Proz. Gips enthalten. Da die als Kriterium des Portlandzements angegebene Sinterung nur bei in ziemlich engen Grenzen schwankender Zusammensetzung des Rohmaterials erfolgt, so ergibt sich durch diese Definition auch eine ziemlich genaue Bestimmung der relativen Mengenverhältnisse der Komponenten des Portlandzements.

Seit etwas mehr als zwanzig Jahren kommen nun Produkte als Portlandzement in den Handel, welche sich von dem oben definierten durch Zusätze unterscheiden, die teils in der Absicht zugefügt wurden, die Qualität des Zements zu verbessern, teils

aber auch lediglich dazu dienen, das Produkt billiger herzustellen.

Zur Entscheidung der Frage, ob ein reiner oder mit Zusätzen versehener Portlandzement vorliegt, diene anfangs ausschließlich die Analyse, wobei angenommen wurde, daß ein reiner Portlandzement folgende Zusammensetzung haben soll:  $\text{CaO} = 59$  bis  $65$  Proz.,  $\text{SiO}_2 = 20 - 26$  Proz.,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 7 - 14$  Proz.,  $\text{MgO} = 1 - 3$  Proz., Alkalioxyd bis  $3$  Proz. und  $\text{SO}_3$  bis  $2$  Proz.

In vielen Fällen gibt die Analyse indes keine ausreichende Entscheidung, da eine Reihe von Zusätzen, wenn sie in nicht zu großen Mengen anwesend sind, die Zahlen innerhalb der angegebenen Grenzen beläßt. Für derartige Fälle sind von R. und W. Fresenius folgende Grenzwerte für Portlandzement angegeben worden: Spezifisches Gewicht im ungeglühten Zustand mindestens  $3,00$ , gegläht mindestens  $3,12$ , Glühverlust höchstens  $3,4$ , Alkalinität der wäßrigen Lösung von  $0,5$  g Cement  $= 7,2$  ccm  $\frac{1}{10}$ -N. Säure, Verbrauch von Permanganat für  $1$  g Zement nicht mehr als  $2,8$  mg und Gehalt an Magnesia nicht über  $3$  Proz.

Die Zusätze vermindern fast sämtlich das spezifische Gewicht; hoher Glühverlust und hohe Alkalinität sprechen für Zusätze von hydraulischem Kalk, ein hoher Permanganatverbrauch deutet auf Zusatz von Schlacken. Neuerdings reichen auch diese Grenzwerte nicht mehr aus infolge der Verwendung von Hochofenschlacke zur Bereitung von Portlandzement. Mit letzterer kann ein ganz normaler Portlandzement gewonnen werden. Es wird aber neuerdings dem so erhaltenen Produkt nach dem Brennen und Mahlen noch weiterhin gemahlene Schlacke beigemischt. Dieser Eisenportlandzement weicht von den obigen Grenzwerten bezüglich des spezifischen Gewichts, etwas auch bezüglich des Permanganatverbrauchs ab. Durch den Permanganatverbrauch wird (indirekt) der Gehalt an Sulfidschwefel ermittelt, der bei der Einwirkung von Säuren als Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Letzterer reduziert seinerseits Eisenoxysalz zu Oxydulsalz, das durch Permanganat gemessen wird. Ist die Sulfidmenge etwas größer, so können bei der direkten Bestimmung mit Schwefelsäure und Permanganat die Resultate schwankend werden, weil leicht ein Teil des Schwefelwasserstoffs entweicht. Diesen Übelstand kann man vermeiden, wenn man unmittelbar nach dem Zufügen der Schwefelsäure Permanganat im Überschuß zufließen läßt und diesen Überschuß mit Eisenoxydullösung zurückmißt. Diese Überschußmethode liefert auch bei normalen Portlandzementen durchgängig höhere

Werte als die direkte Titrierung, sodaß in dem oben angegebenen Grenzwert der Permanganatverbrauch auf etwa  $6$  mg erhöht werden muß. Diese Tatsache und die weitere Beobachtung, daß im Drehofen mit Kohlenstaubfeuerung erbrannte Klinker relativ große Permanganatmengen verbrauchen, lassen den Permanganatverbrauch nicht mehr als ausreichendes Kriterium zur Beurteilung des Portlandzements erscheinen. Statt dessen empfiehlt es sich, den feingepulverten Zement mit einer salzsäuren Lösung von titrierter arseniger Säure zu übergießen, wobei der freierwerdende Schwefelwasserstoff als Arsensulfür gebunden wird, und im Filtrat die unverbrauchte Menge des Arsens zu bestimmen. Man kann auch so verfahren, daß man einmal den Permanganatverbrauch direkt bestimmt, und ein zweites Mal, nachdem der Sulfidschwefel als Cadmiumsulfid entfernt ist. Mit Hilfe dieser Methoden läßt sich konstatieren, daß normaler Portlandzement nicht mehr als  $0,15$  Proz. Sulfidschwefel enthält, während mit Schlackenmehl vermischte Produkte bis  $0,8$  Proz. enthalten. Ganz sicher ist diese Unterscheidung allerdings nicht, denn auch in einem normalen, aus Schlacke erbrannten Zement fand sich einmal ein Sulfidgehalt von  $0,38$  Proz. Sulfidschwefel. Deshalb muß man versuchen, durch Scheiden der Bestandteile von verschiedenem spezifischen Gewicht ein weiteres Kriterium zu gewinnen. Diese Scheidung gelingt in vielen Fällen, wenn man den eventuell geglähten Zement in einer Flüssigkeit von geeignetem spezifischen Gewicht zentrifugiert und die getrennten Bestandteile gewichtsanalytisch oder mit Permanganat oder arseniger Säure titriert.

A. Noyes beschreibt

eine neue Methode

zum qualitativen Nachweis der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Elemente.

Er verfährt in der Weise, daß er die Substanz in einem Destillierkolben mit verdünnter Salpetersäure kocht, dessen Abzugsrohr in Natronlauge taucht. Es destilliert Osmiumsäure, welche nach dem Ansäuern durch Natriumthiosulfat nachgewiesen wird. Der Rückstand wird abgedampft, auf  $120^\circ$  erhitzt, mit Salpetersäure ( $1,2$ ) gekocht, verdünnt und filtriert. Der ungelöste Teil enthält  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (zum Teil),  $\text{TiO}_2$  (zum Teil), eventuell auch Teile von  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SeO}_2$  und  $\text{TeO}_2$ . Die Trennung dieser Substanzen soll später beschrieben werden. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft,  $10$  ccm Bromwasserstoffsäure ( $1,49$ ) zugegeben und  $7-8$  ccm der Lösung in Wasser destilliert.

Das Destillat (a) enthält  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SeO}_2$  und  $\text{GeO}_2$ . Es wird mit schwefliger Säure gesättigt und 1 ccm 10-proz. Jodkaliumlösung zugegeben, von dem abgeschiedenen Se abfiltriert und das Filtrat unter Zusatz von 10 ccm Salpetersäure (1,52) abgedampft, mit Flußsäure versetzt und filtriert. Es fällt Kaliumgermaniumfluorid; das in Lösung bleibende Arsen wird nach Abdampfen der mit Salpetersäure versetzten Lösung mit Magnesiamischung gefällt.

Der nicht destillierte Anteil (b) wird zur Trockne verdampft, Salzsäure zugegeben, mit Chlor gesättigt, gekocht, abgekühlt und filtriert.

Der Niederschlag  $\alpha$  enthält  $\text{AgCl}$  und  $\text{PbCl}_2$ , die durch heißes Wasser getrennt und wie üblich bestimmt werden.

Das Filtrat ( $\beta$ ) wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Filtrat vom entstandenen Niederschlag mit etwas mehr Salzsäure versetzt, von neuem mit Schwefelwasserstoff gesättigt, eine Stunde in der Druckflasche auf  $100^\circ$  erhitzt und filtriert:

Die vereinigten Niederschläge (1)<sup>1)</sup> werden mit heißem Wasser extrahiert, wobei  $\text{TiCl}$  in Lösung geht, das mit Jodkalium nachgewiesen wird. Der ungelöste Teil wird in Königswasser gelöst, mit 2 ccm Schwefelsäure eingedampft, bis letztere wegzurauchen beginnt, und in 20 ccm Wasser gegossen, wobei  $\text{PbSO}_4$  fällt. Die von letzterem abfiltrierte Lösung wird mit 1–2 Tropfen Salzsäure versetzt und mit gefälltem Silber geschüttelt. Es wird ein Niederschlag (I) erhalten, welcher, abgesehen vom Silber, Quecksilber, Platin, Palladium und Gold enthält. Dieser wird im Destillierkolben unter Durchleiten eines Dampfstroms auf helle Rotglut erhitzt, wobei Quecksilber abdestilliert; der aus Platin, Palladium, Gold und Silber bestehende Rückstand wird in Königswasser gelöst, das Chlorsilber abfiltriert, das Filtrat eingedampft und Chlorammonium zugegeben; es scheidet sich Platin als  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  ab; das Filtrat wird mit Chlor gesättigt, wobei Palladium als  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  ausfällt, und im Filtrat von letzterem durch Abrauchen mit Schwefelsäure das Gold bestimmt.

Das Filtrat (II) vom Niederschlag (I) wird nach Zusatz von Salzsäure mit Schwefeldioxyd gesättigt, auf  $100^\circ$  erhitzt und vom abgeschiedenen Tellur abfiltriert. Das so erhaltene Filtrat Ia wird eingedampft bis Schwefelsäure abraucht, mit Natronlauge neutralisiert, noch 3 ccm der

letzteren zugegeben, mit Chlor gesättigt und destilliert; es geht Ruthenium ins Destillat; der nicht destillierte Anteil wird mit Schwefelsäure angesäuert, gekocht, 30-proz. Natriumnitritlösung im Überschuß zugegeben, wieder 15 Minuten gekocht, mit Soda gefällt (Niederschlag I $\alpha$ ) und filtriert.

Das Filtrat I $\beta$  wird mit festem Natriumsulfat gesättigt und nach einstündigem Stehen vom abgeschiedenen Ammoniumiridium- und Ammoniumrhodiumnitrat abfiltriert. Dieses Filtrat wird mit der Lösung des Niederschlags I $\alpha$  in Schwefelsäure vereinigt, die Mischung gekocht, mit Ammoniak neutralisiert, mit  $\frac{1}{30}$  des Volumens Schwefelsäure versetzt, kalt mit Schwefelwasserstoff gesättigt und in der Druckflasche auf  $100^\circ$  erhitzt. Es entsteht ein Niederschlag II, der aus den Sulfiden des Wismuts, Cadmiums, Kupfers, Antimons und Molybdäns besteht. Derselbe wird mit Schwefelnatriumlösung digeriert, wobei Antimon und Molybdän in Lösung gehen (die erhaltenen sulfosauren Salze werden mit Schwefelsäure zersetzt und die ausgefallenen Sulfide durch heiße Salzsäure getrennt, welche Molybdänsulfid nicht löst), während Wismut, Cadmium und Kupfer zurückbleiben, die nach den üblichen Methoden getrennt werden.

Im Namen einer von der chemischen Gesellschaft des nördlichen Frankreichs ernannten Kommission berichtet M. L. Lemaire über die Bemühungen derselben, unter den vorhandenen Methoden zur

#### Bestimmung des für die Schwefelsäurefabrikation verwertbaren Schwefels der Pyrite

die beste herauszufinden. In den Kreis der Betrachtungen waren besonders gezogen von Methoden auf trockenem Wege die von Clark, welcher den Pyrit mit Natriumsuperoxyd, und die von Fresenius, der mit einem Gemenge von Soda und Salpeter schmilzt; von Methoden auf nassem Wege ist besonders die Lungesche, welche bekanntlich auf der Zersetzung der Pyrite mit Königswasser beruht, geprüft worden. Gegen die Clarksche Methode wird eingewendet, daß sie zu lange Zeit in Anspruch nimmt und daß das Peroxyd die Silikate angreift. Auch die zum Schmelzen verwendeten Tiegel werden mehr oder weniger stark angegriffen, am wenigsten Tiegel aus Platin-Iridium und Nickel, stärker solche aus reinem Platin und wesentlich mehr Tiegel aus Kupfer und Eisen. Außerdem ist Natriumsuperoxyd ein Produkt, welches schwierig zu konservieren ist und zuweilen Explosionen veranlaßt. — Die Fresenius'sche Methode nimmt ebenfalls

<sup>1)</sup> Über die Behandlung des Filtrats wird später berichtet.

mehr Zeit in Anspruch als die Methoden auf nassem Wege und leidet an dem für den gedachten Zweck stark ins Gewicht fallenden Übelstand, nicht nur den für die Schwefelsäurefabrikation nutzbaren Schwefel zu bestimmen, sondern auch den der beigemengten, beim Rösten unzersetzlichen Sulfate, wie des Baryumsulfats. Als empfehlenswerteste Methode bezeichnet die Kommission demnach die Lunge-Methode, welche bekanntlich auf der Zersetzung der Pyrite mit Königswasser, wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure, Abscheiden des Eisens mit Ammoniak und Ausfällen der Schwefelsäure aus dem angesäuerten Filtrat mit Chlorbaryumlösung beruht. Die Kommission schlägt nur im Gegensatz zu Lunge vor, den Eisenoxyniederschlag etwas länger auszuwaschen, als Lunge vorschreibt, nämlich soweit, daß das Filtrat 500 ccm beträgt, und in der so verdünnten Flüssigkeit die Fällung der Schwefelsäure vorzunehmen. Abgesehen von Schnelligkeit und Einfachheit bietet diese Methode den Vorzug, daß die nicht verwendbaren Sulfate mit den Silikaten im ungelösten Rückstand bleiben, also nicht mit bestimmt werden.

Lindet berichtet über ein Verfahren,

**Proben behördlich beanstandeter Milch behufs Analyse und Kontrollanalyse zu konservieren.**

Von den dazu vorgeschlagenen Mitteln erscheint besonders das Formalin und das Kaliumbichromat geeignet. Von ersterem verwende man 60 Tropfen auf 1 Liter, von letzterem auf die gleiche Menge 0,5 g. Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Anwendung dieser Mittel dadurch, daß sie bisweilen von den Milchproduzenten selbst zur Konservierung der Milch verwendet werden. Die Milchproben sind deshalb zunächst auf Gegenwart dieser Substanzen zu prüfen. Das geschieht dem Formalin gegenüber, indem man auf die Oberfläche der verdächtigen Milch etwas Diaminophenol streut, wobei innerhalb weniger Minuten eine Gelbfärbung auftritt, wenn Formalin anwesend ist, während unverfälschte Milch einen lachsfarbenen Ton gibt. Auf Kaliumbichromat prüft man mit Hilfe von Silbernitratlösung, welche sofort den bekannten roten Silberchromatniederschlag erzeugt. Ist die Anwesenheit des einen der vorgeschlagenen Mittel durch die Proben konstatiert, so verwendet man natürlich zur Konservierung das andere.

X. Roches berichtet

**über Alkohole und Trinkbranntweine.**

Der Bericht befaßt sich mit den analytischen Untersuchungsmethoden, der Inter-

pretation der Analysenresultate und den hygienischen Anforderungen, welche an Alkohole und Trinkbranntweine zu stellen sind.

Die analytischen Methoden zerfallen in solche, welche die Bestimmung der Gesamt-Verunreinigung gestatten, und solche, mit denen man die verschiedenen Arten derselben bestimmt. Dem ersten Zweck dienen teils physikalische, teils chemische Methoden. Zu den ersteren gehört die Rössesche Methode, welche auf der Löslichkeit der Verunreinigungen, besonders des Fuselöles in Chloroform beruht, zu den letzteren das Savallesche Verfahren, auf der Verfärbung der Alkohole beim Kochen mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure beruhend, und das Verfahren von Barbet, welcher die Alkohole auf ihr Verhalten gegen verdünnte Permanganatlösung prüft. Die beiden letzteren Verfahren sind dem physikalischen vorzuziehen, da sie leichter auszuführen sind und schärfere Resultate liefern.

Bei den Methoden, welche zur Ermittlung der verschiedenen Klassen von Verunreinigungen dienen, wird bestimmt der Gehalt an Säuren, Aldehyden, Estern, höheren Alkoholen, Furfurol, und bei den Kirsch- und Zwetschgenwassern der Gehalt an Blausäure und an Benzaldehyd. Die Säuren werden durch Titration mit  $\frac{1}{20}$  N.-Alkalilauge und Phenolphthalein bestimmt, die Ester durch Verseifen mit überschüssiger titrierter Lauge und Rücktitrieren des unverbrauchten Anteils, die Aldehyde durch kolorimetrische Bestimmung mit Fuchsin-schwefliger Säure bei Anwesenheit geringer Mengen bez. durch volumetrische Bestimmung mittels schwefliger Säure, wenn größere Mengen zugegen sind. Furfurol wird kolorimetrisch mittels essigsäurem Anilin bestimmt, die höheren Alkohole durch kolorimetrische Bestimmung mittels schwefliger Säure nach Elimination der Aldehyde, Blausäure durch maßanalytische Bestimmung mittels Silbernitrat, wobei als Indikator Kaliumjodid dient, und Benzaldehyd gewichtsanalytisch in Form von Benzylidenphenylhydrazin.

Bei der Bezeichnung der Analysenresultate drückt man die Säuren als Essigsäure, die Ester als Essigester, die Aldehyde als Acetaldehyd und die höheren Alkohole als Isobutylalkohol aus.

Bei der Interpretation der Analysenresultate ist zu berücksichtigen, daß die Trinkbranntweine ihren spezifischen Geschmack, ihr Bouquet einem Teil der oben als Verunreinigungen bezeichneten Beimengungen verdanken. Deshalb ist es nicht nur schwierig, sondern eventuell auch schädlich, eine allgemeine Minimalgrenze des Reinheitskoeffi-

zienten vorzuschreiben. Es empfiehlt sich, die Summe der Gesamtbeimengungen, die Summe der höheren Alkohole und Ester, den Quotienten aus dem Gehalt an höheren Alkoholen durch den an Estern, den Oxydationskoeffizienten und für Kernobstbranntwein den Gehalt an Blausäure und Benzaldehyd anzugeben.

Die Frage nach den Anforderungen, welche in hygienischer Beziehung an die Trinkbranntweine zu stellen sind, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

Über das Thema:

**Welche Anforderungen sind an im Verkehr als „chemisch rein“ bezeichnete Reagentien zu stellen?**

spricht J. Wagner - Leipzig als Referent, C. Bischoff - Berlin als Korreferent.

J. Wagner führt aus, daß der zunehmende Umfang der Tätigkeit des Chemikers denselben vielfach genötigt habe, seine Kontroll- und Analysensubstanzen nicht mehr selbst rein darzustellen, sondern sie in Form fertiger, mit der Bezeichnung „chemisch rein“ bez. purissimum etc. versehener Handelsprodukte zu verwenden. Die Prüfung dieser Produkte seitens der Fabrikanten geschieht meist in Anlehnung an das bekannte Krauchsche Buch. Es ist nun festgestellt worden, daß eine Reihe solcher als chemisch rein bezeichneter Produkte den Anforderungen des Krauchschen Buches nicht genügten (z. B. durch mangelnde Entwässerung einen weniger als 100 Proz. betragenden Wirkungswert besaßen, wenn ein solcher von Krauch vorgeschrieben war). Da unter diesen Umständen die Bezeichnung „chemisch rein“ geeignet ist, unter Umständen Verwirrung anzurichten, so ist anzustreben, diese Bezeichnung bei Handelsprodukten ganz zu beseitigen. Dagegen erscheint es wünschenswert, die Reagentien einem für spezielle Anwendungszwecke bestimmten Reinigungsprozeß zu unterziehen, sie von seiten der Fabrikanten mit Rücksicht auf den speziellen Verwendungszweck einer Prüfung zu unterziehen und sie unter Angabe der Prüfungsart und unter der Bezeichnung „vorgeprüfte Reagentien“ in den Handel zu bringen, wobei vorausgesetzt wird, daß dem Käufer die Pflicht der Nachprüfung bleibt. — Als Anleitung zur Ausführung dieser Prüfung genügt das Krauchsche Buch nicht. — Bestimmungen des Schmelz-, des Siedepunkts und der Löslichkeit der betreffenden Stoffe kommen in vielen Fällen als Kontrollmittel nicht in Frage, um so weniger als es sehr häufig gar nicht nötig ist, daß die verwendete Substanz absolut rein ist, und es vollständig ausreicht, wenn

sie frei von Verunreinigungen ist, die bei der beabsichtigten Verwendung stören können. Eine Prüfung unter diesen Gesichtspunkten ist am leichtesten bei maßanalytischen Reagentien anzustellen, bei denen durch direkten Vergleich mit zwei anderen geeigneten Substanzen bestimmt werden muß, daß ihr Wirkungswert nicht mehr als 1 pro mille vom theoretischen abweicht. Bei gewichtsanalytischen Stoffen ist die Prüfung schwieriger. Hier sind alle Verunreinigungen auszuschließen, welche mit dem zu fällenden Stoff ebenfalls Niederschläge bilden, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Bildung des letzteren nicht nur von der bloßen Anwesenheit der Verunreinigungen, sondern auch von den Konzentrationsverhältnissen abhängen kann. Um festzustellen, ob ein für gewichtsanalytische Zwecke bestimmtes Reagens den zu stellenden Anforderungen genügt, sind Analysen anzustellen, deren Resultate innerhalb der für die verschiedenen Methoden nicht immer übereinstimmenden Fehlergrenzen bleiben müssen. Da die qualitative Nachweisung unter gleichen Bedingungen meist genauer ist, als die quantitative, so ist meist ein für quantitative Zwecke bestimmtes Reagens als genügend rein zu betrachten, wenn schädliche Verunreinigungen qualitativ nicht mehr nachweisbar sind. Für qualitative Zwecke zu verwendende Stoffe können mit wesentlich mehr fremden Beimengungen verunreinigt sein, müssen aber bezüglich der Substanzen, welche ähnliche Reaktionen hervorrufen, wie die bei der Verwendung erwarteten, ganz besonders sorgfältig gereinigt werden.

Als Beispiele führt Redner Natriumphosphat und Ammonsalze an. Natriumphosphat wird in der Analyse zur Prüfung auf Magnesium verwendet, zu einer Zeit, wo die zu prüfende Lösung außer diesem nur Alkalien und Ammonium enthält. Es genügt daher, wenn, abgesehen von den letzteren Stoffen, dasselbe keine Beimengungen enthält, welche mit Alkalien und Ammoniak Fällungen geben, die Anwesenheit von Sulfat und Carbonat ist also belanglos; ebenso genügt es, wenn das zu verwendende Ammonsalz frei von fixen Rückständen ist, während eine Beimischung anderer Ammonsalze im allgemeinen keinen schädlichen Einfluß ausübt. —

In seinem Korreferat betrachtet C. Bischoff - Berlin die Frage der garantiert reinen Reagentien vom Standpunkt des forensischen Chemikers. Die forensische Chemie verlangt ganz besonders reine Reagentien, welche stets vor der Verwendung einer besonderen Prüfung zu unterziehen sind. Es ist aber wünschenswert, daß im Handel Prä-

parate „für forensische Zwecke“ geführt werden, welche schon vom Fabrikanten einem besonders sorgfältigen Reinigungsprozeß und einer besonderen, dem Abnehmer mitzuteilenden Prüfung unterzogen worden sind. Diese darf zwar nicht dem Verbraucher Veranlassung bieten, seinerseits auf die Nachprüfung zu verzichten, aber die Vorbehandlung soll so sorgfältig geschehen, daß die Nachprüfung sich mit den Angaben des Fabrikanten deckt. Präparate, welche diesen Ansprüchen genügen, sind unter den zur Zeit als garantiert rein bezeichneten nur ausnahmsweise zu finden, was übrigens erklärlich ist, da für forensische Zwecke Substanzen zuweilen als unbrauchbar bezeichnet werden müssen, welche allen anderen Zwecken der analytischen Chemie vollauf genügen. Beispielsweise muß bei der Untersuchung von Kinderleichen auf Gegenwart geringer Mengen von Alkaloiden verlangt werden, daß die zur Extraktion verwendeten Lösungsmittel völlig frei von basischen Stoffen seien, insbesondere von solchen, welche Farbenreaktionen geben, die denen der Pflanzenalkaloide ähneln. Solche basischen Stoffe finden sich nicht nur im Amylalkohol, sondern, was weit weniger bekannt ist, auch im Äthylalkohol und sind hier für den gedachten Zweck um so gefährlicher, als zur Extraktion der Leichenteile oft mehrere Kilogramm des Alkohols verwendet werden. — In ganz ähnlicher Weise kann der selten fehlende Gehalt des vielfach zu forensischen Zwecken verwendeten Ammoniaks an Pyridinbasen und das nicht eben seltene Vorkommen von Rhodanammonium im Ammoniak und Schwefelammonium störend wirken, letzteres besonders mit Rücksicht auf den Blausäurenachweis nach Liebig. Weiterhin ist das Vorkommen von Phosphor im Zink des Handels unzulässig, wenn es sich um den Nachweis des ersteren handelt; phosphorfrees Zink ist aber im Handel wesentlich seltener als arsenfreies. Salz- und Schwefelsäure sind von genügender Reinheit im Handel; dagegen sind Arsenbeimengungen in der Salpetersäure nicht selten. Auch arsenfreies Schwefeleisen (zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff) ist im Handel nicht immer zu haben. Es ist klar, daß es für den forensischen Chemiker sehr lästig ist, diese häufig gebrauchten Reagentien selbst zu reinigen, und deshalb, wie vorher erwähnt, wünschenswert, daß sich Firmen finden, welche in der angegebenen Weise gereinigte und vorgeprüfte Substanzen, wenn auch zu erhöhten Preisen, in den Handel bringen.

K.

#### Sektion IVa (Organische Produkte inkl. Teerprodukte).

1. Sitzung vom 3. Juni. Präsident: H. Wichelhaus. — C. Engler-Karlsruhe berichtet unter Verweisung auf sein gedruckt vorliegendes Referat

#### Über die Petroleumindustrie mit besonderer Rücksicht auf die Unterscheidung des rohen Erdöls von seinen Destillaten und Rückständen.

Einleitend wird bemerkt, daß man die Gesamtproduktion an rohem Petroleum auf der Erde im Jahre 1902 zu ca. 235 Mill. dz annehmen könne, wovon 100 Mill. dz auf Amerika, 115 Mill. auf Rußland, der Rest von 20 Mill. auf Galizien, Rumänien, die Sundainseln etc. entfielen. Unter Berücksichtigung der sehr verschiedenen Ausbeuten schätzt Vortragender die Jahresproduktion an Leuchtpetroleum aus jenem Rohöl auf ungefähr 125 Mill. dz, an Leuchtölrückständen auf ungefähr 100 Mill. dz. Würden diese sämtlichen Rückstände auf Gasöle, Motoröle, Schmieröle, Paraffin etc. verarbeitet, so ergäben sich jährlich etwas über 50 Mill. dz als letzte, nicht mehr weiter destillierbare Rückstände, eine indessen gegenüber der Wirklichkeit jedenfalls zu hohe Zahl, weil ein erheblicher Teil der Leuchtölrückstände zu Heizzwecken verwendet werde.

Für einzelne Länder ohne Rohölproduktion bedeute es einen großen Nachteil, daß der Einfuhr des rohen Petroleums und damit dessen Raffination im Lande selbst durch hohe Einfuhrzölle fast unübersteigliche Hindernisse im Wege ständen; nicht bloß weil es erwünscht wäre, den Veredelungsbetrieb an sich in das Konsumland zu verlegen, sondern auch weil die Verarbeitung des Rohpetroleums eine Menge billiger Nebenprodukte, wie Motoröle, Gasöle etc., ergeben würde, ohne welche gewisse Industriezweige, wie z. B. die Fabrikation des Wassergases, der Kleinmotoren u. a. m., in ihrer naturgemäßen Entwicklung gegenüber den in dieser Beziehung günstiger gestellten Ländern gehemmt würden. Schon eine erleichterte Einfuhr der Leuchtölrückstände würde diese Lage erheblich verbessern. Es müsse indessen zugegeben werden, daß einer radikalen Umgestaltung des Zolltarifs in dem angedeuteten Sinn auch Bedenken entgegenständen, in erster Reihe die schwierige Lage, in welche dadurch gewisse Konkurrenzindustrien, in Deutschland speziell die sächsisch-thüringische Mineralölindustrie, gebracht würden. Da es sich hierbei jedoch nicht um eine internationale Lage handle, glaube er eine Dis-

kussion darüber ablehnen zu sollen und er hebe deshalb nur die Schwierigkeiten hervor, welche einer Differenzierung der Einfuhrzölle auf gewisse Petroleummaterialien in der schwierigen zolltechnischen Unterscheidung derselben entgegenständen; besonders betreffe dies die Unterscheidung von Rohöl, Destillaten und Rückständen.

Nach einer vom Referenten in Gemeinschaft mit Dr. Flachs ausgearbeiteten Methode ist es wohl möglich, das Rohpetroleum durch den Nachweis seiner charakteristischen Bestandteile Asphalt, Pech, auch Paraffin, von den Destillaten zu unterscheiden; ob aber den Rohölen Destillate beigemischt sind, läßt sich nur durch eine fraktionierte Destillation und auch nur dann erkennen, wenn die Abstammung des Öles genau bekannt ist und wenn dem Rohöl erhebliche Mengen von Destillaten zugesetzt sind.

Auch die Unterscheidung der Leuchtölrückstände von Rohpetroleum gelingt in fast allen Fällen durch fraktionierte Destillation, weil die Rohöle nur ganz ausnahmsweise keine unter 275—200° siedenden Teile enthalten.

Die Unterscheidung der Petroleumrückstände von den Petroleumdestillaten kann durch den Nachweis von Asphalt und Pech in ersteren, eine Beimischung letzterer zu ersteren durch fraktionierte Destillation ermittelt werden, falls der Zusatz erheblich genug ist.

Zur Erkennung der normalen Rückstände von der Schmieröldestillation bedient man sich am besten einer einfachen Bestimmung des spezifischen Gewichts (Untersinken in Wasser), da dieselben fast ausnahmslos ein höheres spezifisches Gewicht als 1,0 besitzen. In Verbindung damit kann auch, um z. B. einer unberechtigten Einfuhr von zu Schmierölen geeigneten oder dafür präparierten Rückständen entgegenzutreten, die Bestimmung des Temperaturgrades benutzt werden, bei welchem dieselben zu fließen beginnen, wofür ganz besonders der neuerdings von Krämer und Sarnow konstruierte Apparat verwendet werden kann.

Von allgemeinerem Interesse dürfte auch noch die vom Vortragenden gelegentlich geäußerte Ansicht sein, daß das Gebiet der afrikanischen Binnenseen, ebenso wie die entsprechenden Gebiete der Binnenseen von Nordamerika und des Schwarzen und Kaspischen Meeres, bei genauerer Durchforschung vielleicht Petroleumlager aufweisen.

Im Anschluß an den Vortrag führt D. Holde-Berlin einen Apparat zur quantitativen Bestimmung der Verdunst-

barkeit von Schmierölen vor, sowie einen Raffinationsapparat für Laboratoriumszwecke, der im wesentlichen eine Nachbildung der im großen benutzten Apparatur ist.

**L. Bergner-Baku** hält einen Vortrag:

**Zur Frage der Untersuchung des Handelspetroleums. Über die sogenannte Natronprobe.**

Er erläutert, daß die sogenannte Natronprobe, auch Charitschkowsche Probe genannt, nicht geeignet ist, ein Urteil über den Reinigungsgrad des Handelspetroleums abzugeben, weil die durch geringe Oxydation gebildeten Naphtensäuren schon eine schlechte Natronprobe verursachen. Er hält die Aschenbestimmung zur Prüfung des Petroleums auf gute Reinigung mit Alkali für allein maßgebend.

Daran schließt sich ein Vortrag von **C. Charitschkow-Grossny** über:

**Naphtafraktionierung auf kaltem Wege mittels Alkoholgemischen.**

Vortragender behandelt Naphta oder Naphtarückstände mit einem Lösungsmittel, z. B. Amylalkohol, und versetzt allmählich mit Weinspirit (Äthylalkohol von 92 Proz.), wobei verschiedene Fraktionen ausfallen, und zwar zuerst die spezifisch schwersten und höchst siedenden. — Es gelang ihm solcher Art, Bakurückstände vom spez. Gew. 0,914 in Fraktionen mit 0,912, 0,8994 und 0,8883 spezif. Gew. zu trennen, wobei in der Lösung ein Solaröl mit 0,880 verblieb. — Charitschkow hält das Verfahren für die technische Analyse von Erdölen, aber auch für die Anwendung im großen, geeignet.

Der nächste Vortragende, **S. Aisinmann-Campina**, gibt einen geschichtlichen Abriss sowie eine Schilderung der gegenwärtig gebräuchlichen Verfahren und Apparate zur

**Kontinuierlichen Destillation in der Erdölindustrie.**

Er bespricht vier Kategorien und zwar:

1. Die Nobel- oder Batterieapparate, welche durch Einführung der Destillationsvorwärmer und der Flammrohrerhitzung verbessert wurden,
2. Die Shukoff- oder Kolonnenapparate,
3. Den Roßmähler Apparat und
4. Die Destillation mittels überhitztem Wasserdampf und leichten Kohlenwasserstoffen.

**L. Harperath-Cordoba** macht Mitteilung über:  
**Argentinisches Petroleum.**

Er erhielt wiederholt Proben von Erdölen zur Untersuchung, welche in Argentinien gefunden wurden, asphaltartigen Charakters waren und sich nie als technisch verwertbar

ansprechen ließen. Da ereignete es sich vor wenigen Jahren, daß ein heftiger Wolkenbruch einen Teil eines mächtigen Berges zu Tal stürzte, in dem sich ein eigentümliches Petroleumvorkommen zeigte. Man fand bis zu 5 m Tiefe steinigen Grund, von 5—11 m einen hydraulischen Kalkstein und darunter bis 20 m Tiefe einen Sandstein, der vollständig mit Öl getränkt war. In dieser Schicht hat man die Gewinnung von Erdöl bereits an 30 Stellen aufgenommen. Von 20—27 m liegt eine Geröllschicht und darunter wieder Sandstein, der mit einem Erdöl getränkt ist von geringerem spezifischen Gewichte, als das höher gewonnene Öl. N.

#### Sektion IVb (Farbstoffe und ihre Anwendung).

I. Sitzung vom 3. Juni. Die Sitzung wurde 3 Uhr 10 Minuten nachmittags eröffnet durch den bisherigen Vorsitzenden der Sektion, Herrn Regierungsrat Lehne. Bei der Bildung des Bureaus wurde Herr Prof. Dr. Noeltting-Mühlhausen als Präsident, die Herren O. Piquet-Rouen und Prof. Dr. Suida-Wien als Vizepräsidenten, Dr. Süvern-Berlin und Dr. Sedlacek als Schriftführer gewählt.

Es folgt der Vortrag von Dr. H. Lange-Krefeld über das Thema:

**Welche leitenden Gesichtspunkte sind bei der Prüfung von Farbstoffen auf ihre Echtheit als maßgebend anzusehen?**

Nach kurzer historischer Einleitung über die erste Art des Färbens mit natürlichen Farbstoffen berührte der Vortragende das Färben mit den älteren Anilinfarbstoffen; dann die Alizarin-, schließlich die jetzige Färberei. Er sagt: Die Prüfung der Farbstoffe, resp. der damit hergestellten Färbung auf Echtheit ist für den Farbefabrikanten und Konsumenten gleich wichtig, und aus ihr erst erkennt man die Verwendbarkeit neuer Farbstoffe. Die Echtheit soll der Benutzungsweise entsprechen! sie muß also etwa dem Färben nachfolgende Manipulationen vertragen, bis der betreffende gefärbte Gegenstand in die Hände des Verbrauchers gelangt und ordnungsmäßig verbraucht ist. Die Prüfung hat daher so zu erfolgen, daß sie möglichst den Bedingungen der Praxis angepaßt ist: sie hat sich auf die verschiedensten Materialien — sowohl pflanzlichen, wie tierischen Ursprungs — zu erstrecken und zwar auf helle und dunkle Töne, in reinen und Mischfarben.

Für einzelne spezielle Verwendungsarten ist auf folgendes bei der Untersuchung zu achten:

A. Wolle: 1. Reibechtheit, 2. Regen-echtheit und Wasserechtheit, 3. Waschechtheit, 4. Walkechtheit, 5. Dekaturechtheit, 6. Säureechtheit, 7. Carbonisierrechtheit, 8. Schwefelechtheit, 9. Bügelechtheit, 10. Schweißlechtheit, 11. Alkaliechtheit (Echtheit gegen Straßenschmutz), 12. Lichtechtheit.

Die Reibechtheit erkennt man durch Reiben des gefärbten Stoffes mit einem weißen Tuche, welches dabei nicht Farbe abnehmen darf.

Regen- und Wasserechtheit müssen solche Stoffe haben, welche häufig dem Durchnäßwerden und langsamen Trocknen ausgesetzt sind, dabei dürfen die verschiedenen Farben nicht in einander laufen (bluten). Die Prüfung geschieht durch Zusammenflechten oder Über-einandernähen verschieden ausgefärbter und ungefärbter Stoffe, gründliches Durchfeuchten und Trocknen, oder durch längeres Liegenlassen derselben in Regenwasser und darauf folgendes Trocknen. Die Farbstoffe dürfen dabei weder an Intensität wesentlich nachlassen, noch in die ungefärbten Teile übergehen.

Unter Waschechtheit versteht man das Verhalten der Färbung gegen die gebräuchliche Hauswäsche. Wolle wird — unter fortwährendem Bewegen — höchstens handwarm gewaschen, sofort gespült und getrocknet. Zum Bade setzt man bei der Prüfung auf je 1 Liter Badflüssigkeit 1 g Schmierseife und 3 g Soda; einfarbige Gewebe dürfen höchstens schwach bluten, mehrfarbige gar nicht.

Walkechtheit: Die Prüfung wird meist mit einer Art Handwalke ausgeführt, indem man Ausfärbungen mit weißer Baumwolle oder Seide zusammenflecht, sie 2—3 Stunden in eine lauwarme Seifenlösung von 100 g Seife im Liter legt und sie tüchtig mit der Hand bearbeitet. Abänderungen treten je nach den Stoffen ein.

Für einzelne Industrien, z. B. die Hutfabrikation, muß eine saure Walke (mit verdünnter  $H_2SO_4$ ) angewendet werden.

Dekaturechtheit und Echtheit beim Kreppen muß naß und trocken erprobt werden durch längeres Zusammenbehandeln feuchter und trockener, gefärbter und ungefärbter Stoffe mit kochendem Wasser oder Dampf.

Säureechtheit und Carbonisierrechtheit muß sich hauptsächlich beim Behandeln mit Schwefelsäure von 4—6° Bé zeigen (ev. auch gegen  $Al_2Cl_6$  oder  $MgCl_2$ ). Die Stoffe werden nach dem Behandeln mit Säure gespült, mit Sodalösung entsäuert, wieder gespült und bei ungefähr 110° C. getrocknet. Die Färbung darf nicht schwächer werden.

Schwefelechtheit: Die gefärbte Probe wird zusammen mit weißer Baumwolle, Wolle



und Seide im Seifenbade genetzt, geschleudert, gespült und in geeigneten Räumen mit  $\text{SO}_2$  behandelt.

Bügelechtheit erkennt man, indem man die Probe in nasse Tücher einhüllt und bis zum Trocknen bügelt.

Schweißechtheit soll durch Einlegen mit ungefärbten Stoffen in Essigsäure von 2—3° Bé. erfolgen, doch ist die Probe nicht sicher; besser ist ein Tragen der Probe von verschiedenen Leuten, welche leicht Schweiß absondern, während 4 bis 6 Tagen auf der Brust oder unter den Achselhöhlen.

Alkaliechtheit kommt hauptsächlich wegen des Straßenschmutzes, der gewöhnlich alkalisch reagiert, in Betracht. Man legt die Probe kurze Zeit in eine Lösung, die im Liter 10 bis 20 g Ätzkalk und 10 g Ammoniak enthält, läßt trocknen und bürstet ab; eine Farbenveränderung darf dabei nicht eintreten.

Lichtecktheit: Es gibt keine absolut lichteckte Farbe; die der Witterung ausgesetzten Stoffe müssen lichtechter sein, als die nur im Hause gebrauchten; daher wird doppelt belichtet, einmal unter Glas, dann im Freien, u. zw. im Vergleich mit Farbstoffen, deren Lichtecktheit man bereits kennt in hellen, mittleren und dunklen Nuancen. Die Untersuchungsdauer richtet sich nach der Echtheit. Die Belichtung soll an einem möglichst staubfreien Orte stattfinden.

B. Baumwolle. An Baumwollfarben werden hinsichtlich der Echtheit beinahe die gleichen Forderungen gestellt wie an die Wollfarben, hinzutritt hier die Bedingung der Chlorechtheit und der Echtheit gegen Wasserstoff- und Natriumsuperoxyd, während die Carbonisier- und Schwefelechtheit wegfallen. Die Prüfungen erfolgen in ähnlicher Weise wie bei Wolle in Gegenwart ungefärbter, meist andersartiger Stoffe. Buntgewebe dürfen beim Anfeuchten und folgenden Trocknen nicht bluten, Leibwäsche nicht abfärben; die Wachechtheit muß so weit gehen, daß sie eine starke Hauswäsche und selbst Kochen aushält und dabei weder an Intensität verliert, noch gleichzeitig behandelte andere Wäsche anfärbt. Die Prüfung auf Chlorechtheit geschieht durch Behandlung gemischter, d. h. aus weißen und gefärbten Fäden bestehender Baumwollgewebe in schwacher Chlorkalklösung (ca.  $\frac{1}{2}$ ° Bé. während 2 bis 3 Stunden) und darauf folgende Säurebehandlung; zuweilen nur wird Alkaliechtheit gefordert, diese erkennt man durch Behandlung der gefärbten Baumwolle mit Natronlauge von 25 bis 30° Bé. Diese Echtheit muß sich auf die ganze Behandlung des Mercerisierens erstrecken. Auf  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Echt-

heit prüft man entsprechend dem Bleichverfahren mit diesen Körpern. Leinen und Ramie werden in gleicher Weise wie Baumwolle geprüft. Bei Jute kommen Echtheitsprüfungen kaum in Betracht.

Die Seidenfarben müssen außer den bereits erwähnten Anforderungen für Wolle und Baumwolle noch Seifenechtheit besitzen. Die Prüfungen geschehen analog wie vorher. Die Seifenechtheit muß soweit gehen, daß sie ein kochend heißes Bad von 15 g Marseillerseife im Liter 2 Stunden aushält; das ist notwendig bei Halbseidenstoffen, die z. B. aus roher Grège-Kette und Baumwoll- oder Seideneinschlag hergestellt und nach dem Weben entbastet werden. Die Lichtecktheit darf auch durch etwaige Beschwemmungsmittel nicht beeinträchtigt werden, und der Farbstoff darf auf diese auch nicht derartig einwirken, daß die Seide durch das Belichten in der Faser geschwächt oder brüchig wird.

Bei der darauf folgenden Debatte warnt Herr Kallab-Offenbach davor, zur Prüfung auf Lichtecktheit anstatt des Sonnenlichtes das elektrische Bogenlicht zu benutzen, da dieses ganz andere Resultate ergebe. (*Es erscheint dies selbstverständlich. D. Ref.*) Das abweichende Verhalten der Farbstoffe in Norwegen und England gegenüber Deutschland erklärt Herr Lange als im Zusammenhang mit dem Salzgehalt der Luft stehend.

Über die Frage:

**Welche Methode zur quantitativen Bestimmung des Indigos ist zur Zeit die beste?**

hatte Herr Prof. Dr. Möhlau-Dresden das Referat, Herr Dr. A. Binz-Bonn das Korreferat übernommen. Ersterer weist darauf hin, daß infolge der Beimengungen — sowohl beim natürlichen als auch beim künstlichen Indigo, die selbst bei letzterem bis 10 Proz. steigen können — die bisherigen Untersuchungsmethoden stets ein falsches, ein zu hohes Resultat ergaben, denn für die Färberei komme als Farbstoff lediglich das Indigblau in Betracht, und auf dieses allein habe sich die Untersuchung zu erstrecken. Dazu aber bedarf man als „Type“ vollkommen reines Indigblau, das herzustellen erst in letzter Zeit gelungen ist. Die Badische Anilin- und Sodafabrik erhält es durch Umkrystallisieren aus Eisessig bez. Phthalsäureanhydrid, Wangerin und Vorländer durch Umkühlen und nachheriges Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther; der Vortragende und Zimmermann aus dem von Binz und Kufferath<sup>1)</sup> beschriebenen Indigomonosulfat.

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 325, 200 (1902).

Über die Darstellung dieses Präparates muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden<sup>2)</sup>.

An so hergestelltem reinen Indigblau prüft dann der Vortragende die gebräuchlichen Untersuchungsmethoden, nämlich 1. die volumetrischen Oxydationsmethoden, 2. die gravimetrischen und die volumetrischen Reduktionsmethoden, 3. die Extraktionsmethoden. Bei den ersteren wird der Indigo als Sulfosäure in Lösung gebracht und mit einem Oxydationsmittel von bekanntem Gehalt (Permanganat) bis zum Verschwinden der blauen Farbe behandelt; bei den Reduktionsmethoden wird der Indigo entweder als Indigweißalkali in Lösung gebracht, durch Reoxydation wieder abgeschieden und gewogen; oder als Indigsulfosäure in Lösung mit einer eingestellten Hydrosulfitlösung bis zur eintretenden Entfärbung titriert. Bei den Extraktionsmethoden wird der Farbstoff als solcher durch ein Lösungsmittel entzogen, wieder abgeschieden und gewogen. Als brauchbares Lösungsmittel kommt dabei nur die Essigschwefelsäure in Betracht. Über die Erfolge der verschiedenen Methoden gab der Vortragende folgende Tabelle:

Indigosorte	Permanganat-Methode	Küpen-Methode	Hydrosulfit-Methode		Essig-Schwefel-säure-Methode
			ohne Berücksichtigung des Wasserwertes	mit Berücksichtigung des Wasserwertes	
Bengal 1	70,3 63,3 <sup>3)</sup>	65,1 <sup>4)</sup> 62,3 <sup>5)</sup>	66,2	63,3	63,8
Bengal 2	69,1 66,0 <sup>3)</sup>	63,5 <sup>4)</sup> 60,8 <sup>5)</sup>	64,4	61,4	61,6
Oude	59,0 52,9 <sup>3)</sup>	53,2 <sup>4)</sup> 50,2 <sup>5)</sup>	55,2	51,4	51,5
Guatemala	65,8 62,6 <sup>3)</sup>	59,9 <sup>4)</sup> 57,3 <sup>5)</sup>	61,6	58,4	59,7
Java	70,76 67,30 <sup>3)</sup>	—	70,80	68,0	60,39
Indigo rein, B.A.S.F. 1897	95,9	83,0	99,3	99,2	93,0
Indigo G von Höchst 1902	96,7	78,8	97,4	97,1	89,6

Hieraus schließt der Vortragende, daß beim natürlichen Indigo die Hydrosulfit- und die Essigschwefelsäuremethode annähernd gleiche, die Küpenmethode zu niedrige Resultate, die Permanganatmethode dagegen und die Hydrosulfitmethode ohne Berücksichtigung des Wasserwertes zu hohe Resultate liefern; doch auch bei Berücksichtigung des Wasserwertes ist die Richtigkeit der Hydrosulfitmethode nur eine scheinbare und zufällige, weil die beigemengten organischen Bestandteile auch Hydrosulfit beanspruchen.

Beim künstlichen Indigo liefert die

Essigschwefelsäuremethode erheblich niedrigere Werte, als die Hydrosulfit- und Permanganatmethode, weil sie allein das Indigoblau direkt bestimmt, die Küpenmethode ergibt zu niedrige Resultate, weil, wie Versuche zeigten, bei ihr 4—10 Proz. des reinen Indigoblaues zerstört werden.

Der Vortragende kommt zum Schluß, daß: eine Methode, welche bei korrekter Durchführung den Indigoblauegehalt richtig finden läßt, welche subjektiven Fehlern am wenigsten ausgesetzt ist und sich dabei durch Einfachheit und Bequemlichkeit auszeichnet, die Essigschwefelsäuremethode ist, die daher als die zur Zeit beste bezeichnet werden darf.

Kr.

### Sektion X (Elektrochemie und physikalische Chemie).

Sitzung vom 3. Juni 1903, Nachmittags.

J. Traube und Gustav Teichner:

#### Ein Versuch über die kritische Dichte.

Ein dickwandiges Glasröhrchen, das zum Teil mit Tetrachlorkohlenstoff angefüllt war, wurde in einem Paraffinbade, das seinerseits von Diphenylamindämpfen umspült wurde, bis zur kritischen Temperatur erhitzt. Durch einen Projektionsapparat wird das Bild des Röhrchens auf einen Wandschirm geworfen. Bei der kritischen Temperatur verschwindet der Meniskus, der bisher die Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf anzeigte, und der Inhalt der Röhre ist anscheinend homogen geworden. Daß dem nicht so ist, sondern daß in der Röhre Zonen verschiedener Dichte vorhanden sind, zeigt Teichner sehr sinnreich dadurch, daß er kleine Schwimmkörper aus Glas (in Form winziger Luftballons) in die Röhre bringt, die nach Verschwinden des Meniskus sich vornehmlich an der Stelle, wo dieser verschwunden ist, ansammeln. An diesen hübschen Versuch knüpfte Traube ausführliche theoretische Erörterungen. Er behauptete, dadurch sei die Annahme von Andrews, daß bei der kritischen Temperatur Flüssigkeit und Dampf gleiche Dichte besitzen, widerlegt, und versuchte die Erscheinung aus seiner eigenen jüngst aufgestellten Theorie der Gasonen und Fluidonen zu erklären, nach der eine Flüssigkeit eine Lösung von Gasmolekeln in Flüssigkeitsmolekeln, ein gesättigter Dampf eine Lösung von Flüssigkeitsmolekeln in Gasmolekeln ist und bei der kritischen Temperatur beide Molekelarten in einander unbeschränkt löslich werden.

In der Diskussion widersprach Tammann der Auffassung von Traube. Solche Dichte-

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie II, 189 (1903).

<sup>3)</sup> Titrierung auf Wolken.

<sup>4)</sup> Indigblau und Indigrot.

<sup>5)</sup> Indigblau.

unterschiede müßten auch nach der Andrewsschen Theorie an der Stelle, wo der Meniskus verschwand, eintreten. Um zu einem entscheidenden Resultate zu kommen, müsse man nicht stunden-, sondern tagelang den Versuch fortsetzen. Viel interessanter wäre es, zu untersuchen, ob die Verdampfungswärme wirklich bei der kritischen gleich Null wäre. Traube verneinte dies. Kistiaowski verwies dagegen auf Versuche von Ramsay, die zeigten, daß solche Resultate nur auf Versuchsfehlern beruhten. Teichner betont demgegenüber, daß die Dichteunterschiede nicht verschwanden, wenn er auch stundenlang  $10^9$  über die kritische Temperatur erhitzte.

#### W. Nernst:

##### Über Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen.

Bisher war es nicht gelungen ein Material für gasdichte Gefäße zu finden, das  $2000^{\circ}$  aushält. Nernst versuchte aus seltenen Erden, wie er sie in seiner bekannten Glühlampe verwendet, solches Material herzustellen. Er zeigte einen winzigen Ofen, der aus einer kleinen Röhre gebildet wurde, die aus einer Mischung von Zirkon und Yttriumoxyd bestand und mit Platinelektroden versehen war. Nachdem sie mit einem Bunsenbrenner angewärmt war, wurde ein Strom von 110 Volt und 2—4 Ampère hindurch geleitet, der das Röhrchen zu blendendster Weißglut erhitzte. Ein hineingesteckter dicker Platiniridiumdraht begann sofort zu schmelzen. Aus der Lichtausstrahlung berechnet Nernst die Temperatur im Innern des Röhrchens zu  $2500^{\circ}$ . Leider war es bisher noch nicht möglich, diesen Ofen in größeren Dimensionen herzustellen.

Zu einer anderen Ofenform wird Iridium verwendet. Trotzdem Iridium äußerst spröde und nur bei höchster Weißglut einigermaßen zu bearbeiten ist, gelang es doch Heraeus, aus diesem Metall länglich birnförmige Gefäße herzustellen, wie sie zu der Dampfdichtebestimmung nach Viktor Meyers Methode benutzt werden. An das Gefäß ist ein Platinrohr angeschweißt, mit dessen einem seitlichen Ansatz durch Gummischlauch eine mit Teilung versehene Glaskapillare verbunden ist, in der ein Quecksilberfaden als Anzeiger des Gasvolumens im Gefäß dient. Unterhalb der Ansatzstelle wird das Platinrohr durch ein von Wasser durchströmtes Kupferrohr gekühlt.

Das Iridiumgefäß wird zur Erhitzung in ein weites Iridiumrohr eingesenkt, dem durch Kupferelektroden ein sehr starker elektrischer Strom zugeleitet wird. Die obere Zuleitung

besteht aus biegsamem Kupferband wegen der Ausdehnung des Rohres durch die Hitze. Der Wechselstrom von 1000 Ampère und 2—3 Volt wird durch einen Transformator gewonnen. Die Temperatur betrug  $1950^{\circ}$ ; höher empfiehlt es sich nicht zu gehen, weil dann das Iridiumrohr gefährdet wird. Um immer auf dieselbe Temperatur einzustellen, benutzt Nernst einen seiner bekannten Glühkörper, der mit konstantem Strom erhitzt wird, sodaß er eine bestimmte Leuchtkraft (auf den Quadratmillimeter gerechnet) besitzt. In einem Spiegel wird dieser Glühkörper mit dem Iridiumrohr verglichen und dessen Temperatur so lange gesteigert, bis sich die Lichtemission des Glühkörpers nicht mehr von der des Iridiumrohrs unterscheidet.

Da der Volumeninhalt des Iridiumgefäßes nur klein ist und bei der hohen Temperatur die vergasteten Stoffe einen großen Raum einnehmen, so durfte Nernst nur sehr kleine Substanzmengen, meist weniger als 1 mg, anwenden. Um diese winzigen Mengen noch genau zu wiegen, erdachte Nernst eine originelle Wage. Er befestigte in der Mitte eines kurzen, sehr dünnen Quarzfadens senkrecht einen langen Glasfaden, der um jenen als Achse schwang. Der horizontale Arm des Glasfadens endet in einen kleinen Haken, in den man drahtförmige Gewichte einhängen kann. Das andere Ende ist schräg nach unten gebogen und spielt als Zeiger vor einer kleinen Skala. Die Maximalbelastung beträgt 2 mg; die Gewichte, mit denen der Wert der Skalenteile empirisch festgestellt wird, wiegen je  $\frac{1}{2}$  mg. Die Empfindlichkeit beträgt  $\frac{1}{1000}$  mg. Trotz ihrer Zierlichkeit ist die Wage gut transportabel.

An dieser Wage wurden die Substanzmengen in winzigen Eimerchen aus Platin oder seltenen Erden abgewogen.

Die Dampfdichte - Bestimmungen, die Nernst mit diesen Hilfsmitteln anstellte, ergaben unter anderem folgendes:

Stoff:	Molekulargewicht:	
	Berechnet:	Gefunden:
CO <sub>2</sub>	44	42,9 41,9
H <sub>2</sub> O	18	17,1
Hg	200	200 204
NaCl	58,5	59,9 60,4
KCl	74,5	81,5
S	S <sub>2</sub> = 64, S = 32	37,7 35,9

Kohlensäure und Wasser scheinen sich also bei  $1950^{\circ}$  schon etwas zu zersetzen. Hervorzuheben ist, daß Schwefeldampf bei dieser hohen Temperatur, unter Atmosphärendruck, wie sich aus obigen Zahlen ergibt, größtenteils in einatomige Molekeln zerfällt.

**Fröhlich:****Über einen neuen elektrischen Widerstandsofen.**

Fröhlich behandelte sehr ausführlich die theoretischen Anforderungen, die an einen solchen Ofen zu stellen sind. Aus der anschließenden Diskussion, an der sich die Herren Droßbach, Ruff und Nernst beteiligten, ist die Berichtigung von Droßbach bemerkenswert, daß nicht sehr wenige Körper, wie Fröhlich meint, sondern sehr viele Oxyde, wie z. B. Thoriumoxyd, völlig

rein auch bei Weißglut den elektrischen Strom nicht leiten, daß aber mit zunehmender Verunreinigung auch die Leitfähigkeit steigt. Nernst teilt mit, daß diese Erhöhung der Leitfähigkeit der molekularen Menge der Beimengung proportional ist. Er führt als weiteres Beispiel an, daß reines Magnesiumoxyd den Strom nicht leitet.

Die Vorträge von Bancroft, Kershaw und Brochet fielen aus, weil die Redner nicht erschienen waren. A.

**Patentbericht.****Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.**

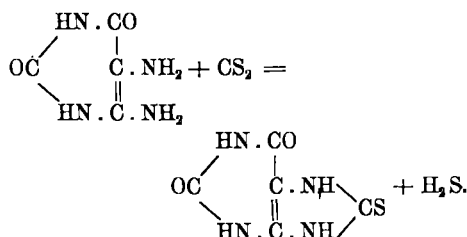
**Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride.** (No. 141187. Vom 17. Januar 1900 ab. Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion in Außig.)

**Patentansprüche:** 1. Ein Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride, bestehend aus einzeln oder zu mehreren in ein entsprechend geformtes, als Bad oder Wanne dienendes, mit einem Ablauf versehenes Gefäß eingesetzten Zellen, die so eingerichtet und angeordnet sind, daß außerhalb und seitlich der aus einem für Flüssigkeiten undurchlässigen Material gefertigten Zelle, die oben geschlossen und unten offen ist, die Kathode, innerhalb dagegen die horizontal gelagerte Anode und über dieser die Zuführstellen für die Elektrolytlösung sich befinden, dadurch gekennzeichnet, daß der Anodenkörper, der unter Umständen auch mit Durchbrechungen versehen sein kann, den Horizontalquerschnitt der Zelle so vollständig ausfüllt, daß die Kommunikation zwischen dem Zellenraum oberhalb der Anode und dem Raum unterhalb derselben nur durch enge Spalten vermittelt wird, zu dem Zweck, daß die in den Raum oberhalb des Anodenkörpers zugeführte Elektrolytlösung nur durch diese Spalten in den Raum unterhalb der Anode herabfließen kann, und auf diesem Wege durch die am Anodenkörper entwickelten und von diesem aufsteigenden Chlorbasen stetig mit der im Gehalt an Alkalichlorid bereits geschwächten Anodenlange innig und gleichmäßig vermischt wird. 2. Eine Ausführungsform des durch den Anspruch 1 geschützten Apparates, bei welcher der Vertikalabstand der unteren Anodenfläche von dem Niveau des unteren Zellrandes mindestens 0,5 cm für jedes zu erzielende Prozent an Alkalihydrat in der ablaufenden alkalischen Lauge beträgt.

**Darstellung von Thioxanthin aus 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin.** (No. 142468. Vom 10. Juli 1902 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.)

Es wurde gefunden, daß sich das 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin (4,5-Diaminouracil) durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff unter Schwefel-

wasserstoffabspaltung in das Thioxanthin (2,6-Dioxy-8-thiopurin) überführen läßt. Die Reaktion vollzieht sich gemäß folgender Gleichung:



**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Thioxanthin, darin bestehend, daß man 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin (Diaminouracil) mit Schwefelkohlenstoff in alkalischer Lösung behandelt.

**Darstellung neutral löslicher Silberverbindungen der Gelatosen.** (No. 141967. Vom 5. Juli 1900 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man aus Gelatosen neutrale wasserlösliche hochprozentige Silberverbindungen gewinnen kann, in welchen das Silber maskiert fest gebunden ist und die vermöge dieser Eigenschaft therapeutisch wertvoll sind: sie enthalten bis 20 Proz. und mehr Silber. Unter Gelatosen sind zu verstehen die Spaltungsprodukte des Glutins und Aldehydglutins, die unter den Namen Glatosen (Proto-, Deutero- u. s. w. Glutose), Leimpepton, Leimalbumose, Semiglutin u. s. w. bekannt sind. Zur Gewinnung der neuen Silberverbindungen neutralisiert man die wässrige Lösung der Gelatosen, versetzt mit Silbernitratlösung und dampft sodann ein oder fällt die Silberverbindungen durch Alkohol oder Aceton.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung neutral löslicher Silberverbindungen der Gelatosen, darin bestehend, daß man Lösungen von Gelatosen neutralisiert und mit Silbernitratlösung versetzt, sodann die Lösungen zur Trockne bringt oder durch Zusatz von Alkohol oder Aceton die Silberverbindungen fällt.

**Darstellung eines Cyclogeraniolenaldehyds.**

(No. 141973. Vom 11. Januar 1902 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)