

proben mit großem Erfolge unterworfen, wober die Fachzeitschriften eingehend berichtet haben. So wurden umhüllte Säulen und Träger, isolierende Decken, Wände und Fußböden, sowie Brandmauern und Abschlußtüren aus Asbestzement in Altona während sechs Stunden einer Hitze von etwa 1000° ausgesetzt, während bei einer Probe in Hamburg diese Objekte etwa viereinhalb Stunden in einem 1400° heißen Feuer verblieben, ohne sich wesentlich zu verändern.

Der Asbestzement kann direkt auf den eisernen Kern geputzt werden; eine Rostbildung ist dabei nicht zu befürchten. Das hat neben anderen Vorteilen einen geringeren Raumverlust zur Folge gegenüber den Materialien, die eine isolierende Lufthülle zwischen Kern und Mantel verlangen. Bei einer Mantelstärke von 2½ cm stellt sich z. B. das Quadratmeter Säulenummantelung auf M. 5,—. In den Zementmantel selbst wird zur besseren Haltbarkeit Drahtgeflecht eingelegt. Außer zu feuersicheren Ummantelungen von eisernen Trägern und Säulen — für Träger wird eine besondere schnellbindende Marke hergestellt — sowie zu feuersicheren und zugleich rauchsicheren Türen und isolierenden Wänden eignet sich der Asbestzement zu feuersicherem Verputz von Holzbalkendecken, Treppenuntersichten, für Transmissionsschächte usw.

Da der Portlandzement aus bekannten Gründen mit der Zeit stark von der Kohlensäure der Luft und des Wassers korrodiert wird, was besonders bei Wasserbauten ins Gewicht fällt und zur Anwendung von Mitteln wie Siderosthen-Lubrose geführt hat, ließ ich den Asbestzement durch die genannte Dresdner Versuchsanstalt auf sein Verhalten gegen diese Säure prüfen. Es ergab sich, daß kohlensäurehaltige Luft und mit Kohlensäure gesättigtes Wasser (also mit einem Kohlensäuregehalt, wie er in der Baupraxis nicht vorkommt) während etwa vier Wochen die Oberfläche von Probekörpern aus abgebundenem Asbestzementmörtel in keiner Weise angriff. Im Gegenteil, es hatte die Kohlensäure auf die Erhärtung des Asbestzementes sehr günstig eingewirkt; seine Festigkeit hatte sogar bedeutend zugenommen in einem Falle war die Druckfestigkeit auf 207 kg gestiegen. Dieses Resultat stellt dem Asbestzement ein recht günstiges Prognostikon. Er verlangt also keinen Überzug von z. B. Siderosthen.

Ammoniak in 0,5%iger wässriger Lösung wirkte länger als zwei Monate auf Asbestzement ein, ohne denselben merklich anzugreifen. Er eignet sich deshalb gut für Herstellung von Fäkalengruben, Dungstätten usw.

Säuren und Alkalien anderer Art, wie sie in den städtischen Abwässern auftreten, greifen mit Asbestzement eingefüllte Zement-schrot-Schleußenrohre nur sehr wenig an. Sauer reagierende Fette und Öle wirken auf Asbestzement nicht ein.

Übrigens sind die praktischen Versuche über die Verwendbarkeit des Asbestzementes bei Schleusenanlagen noch nicht abgeschlossen.

Es erübrigt nur noch, auf das eingangs erwähnte Verhalten des Asbestzementes gegen schroffen Temperatur- und Witterungswechsel hinzuweisen. Vermöge seiner geringeren Härte und Sprödigkeit und seiner ganzen Zusammensetzung verträgt er schnellwechselnde Berührung von kalten und heißen Flüssigkeiten und Gasen, ohne rissig zu werden. Dies macht ihn sehr tauglich zur Auskleidung von Dampfschornsteinen, Fischteichen, Trockenkammern, Eishäusern, Heißluftkanälen, Heißwasserbehältern usw. Auch durch scharfes Austrocknen wird Asbestzementputz nicht rissig.

Salzhaltige neutrale Wässer, auch Meerwasser, wirken nicht verändernd auf Asbestzementputz ein, ein Verhalten, welches für die chemische Industrie und für den Schiffsbau Interesse bietet. In etwas anderer Zusammensetzung und unter dem Namen „Mineralit“ kann Asbestzement als fugenlose Fußboden-, Treppen- und Wandbelagmasse auf jedwede trockne und feste Unterlage estrichartig verlegt werden, und zwar in verschiedenen Farben. Solcher Estrich ist fußwarm, schalldämpfend, feuersicher und wasserundurchlässig und dabei dauerhaft und billig.

Zum Schlusse sei ausdrücklich, entgegen der vielfach selbst unter Bausachverständigen verbreiteten, ganz irrigen Ansicht betont, daß ein Zement, der den oben genannten Zwecken dienen soll, durchaus keine große Härte zu besitzen braucht, es ist vielmehr als ein Vorzug zu betrachten, wenn er mehr elastisch als spröde ist.

## Bestimmung des Zinns im Weißblech.

Von Dr. HENRI ANGENOT, Antwerpen.  
(Eingeg. d. 28. 1. 1904.)

Soviel ich sehe, ist in den letzten zehn Jahren über die Bestimmung des Zinns im Weißblech wenig veröffentlicht worden. Im Jahre 1895 hat Lunge<sup>1)</sup> für die vorhergehenden Jahre dieselbe Bemerkung gemacht. Er schlug vor, das Zinn im Chlorstrom zu verflüchtigen, unter gewissen Vorsichtsmaßregeln,

<sup>1)</sup> Diese Z. 1895, 429.

um nicht gleichzeitig Eisenchlorid mitzureißen. Das Zinn wurde dann in Lösung gebracht, mit Ammoniumnitrat gefällt und endlich als  $\text{SnO}_2$  gewogen. Aber abgesehen davon, daß die Anwendung des Chlors unbequem ist, fordert die Methode einen komplizierten Apparat, und, wie der Verfasser selbst bemerkt, mißglückt der Versuch, wenn man zu hoch erhitzt. Diese Übelstände wurden schon zwei Jahre später von Mastbaum<sup>2)</sup> erwähnt. Dieser Forscher beschreibt ein anderes Verfahren: er behandelt das Weißblech wiederholt mit 10%iger Salzsäure. Das Zinn geht dabei völlig in Lösung, während die Menge des gelösten Eisens sehr gering ist. Ohne hier auf Einzelheiten einzugehen, sei noch erwähnt, daß das Zinn weiter mit Schwefelwasserstoff gefällt und dann in Zinndioxyd übergeführt wird. Der Verfasser ist der Ansicht, daß seine Methode der Lungeschen überlegen sei. Sie ist aber immer noch zu lang. Der Analytiker weiß, wieviel Zeit die Abscheidung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und die Oxydation des Sulfids erfordert.

Die meisten anderen Versuche, das Zinn im Weißblech zu bestimmen, zeigen Übelstände derselben Art. Es war also von Wichtigkeit, ein Verfahren zu finden, das schneller zum Ziele führte und die Anwendung komplizierter Apparate vermied. Die von mir ausgearbeitete und im folgenden wiedergegebene Methode erfüllt diese Bedingungen in hinreichender Weise.

Wenn man Stücke von verzinnem Eisenblech mit Natriumsuperoxyd erhitzt, so geht das Zinn in Natriumstannat über. Dieses wird gelöst und kann dann durch Schwefelsäure als Zinnhydroxyd gefällt und schließlich in Zinndioxyd übergeführt werden. Nach diesem Verfahren, das ich neben dem Mastbaumschen angewendet habe, wurden zufriedenstellende Resultate erzielt.

Man schneidet das Weißblech in Stücke von ungefähr 1 cm Seitenlänge und wägt 3–4 g ab. Die abgewogenen Stücke werden in einem kleinen Eisentiegel mit der doppelten Gewichtsmenge Natriumsuperoxyd so gemischt, daß sie von dem Salz bedeckt sind. Der geschlossene Tiegel wird zuerst schwach, dann stärker erhitzt, bis das Superoxyd in vollem Fluß ist. Man erhitzt noch zehn Minuten weiter, bis das Zinn vollständig von der Oberfläche der Blechstückchen verschwunden ist, was man leicht an ihrem Aussehen erkennen kann. Man läßt den Tiegel alsdann erkalten und stellt ihn in ein mit einem Uhrglas bedecktes Becherglas. Nun lüftet man das Uhrglas ein wenig und läßt an der

Wand entlang ungefähr 100 ccm kaltes Wasser in das Glas fließen, so daß der Tiegelinhalt nicht berührt wird. Dann kippt man den Tiegel um. Sobald das Aufzischen vorüber ist, hebt man den Tiegel mit einer Pinzette heraus und wäscht ihn aus. Der Inhalt des Becherglases und die Waschwässer werden in einem 250 ccm-Kolben vereinigt. Nach dem völligen Erkalten füllt man bis zur Marke auf und rührt um. Man filtriert in ein trockenes Becherglas durch ein ebenfalls trockenes Faltenfilter<sup>3)</sup>. Das Filtrat enthält das Zinn als Natriumstannat, während das zum Teil aus dem Tiegel, zum Teil aus dem analysierten Blech stammende Eisenoxyd auf dem Filter zurückbleibt. Von dem ohne Waschen erhaltenen Filtrat gibt man 200 ccm in ein Becherglas und fügt verdünnte Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) bis zur sauren Reaktion hinzu. Es fällt Zinnhydroxyd aus. Man erhitzt fünf Minuten lang zum Sieden, läßt den Niederschlag sich setzen, dekantiert durch ein Filter und wäscht den Niederschlag schließlich auf dem Filter mit kochendem Wasser aus, bis im Filtrat mit Baryumchlorid keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Auf diese Weise erfordert das Filtrieren nur wenig Zeit. Nach dem Trocknen und Glühen wird das gebildete  $\text{SnO}_2$  gewogen. Das gefundene Gewicht wird mit 1,25 multipliziert und so die der angewandten Substanz entsprechende Menge  $\text{SnO}_2$  erhalten. Das Zinn erhält man daraus durch Rechnung.

Das zur Verzinnung des Eisens dienende Zinn enthält manchmal Blei. Dieses Metall wird in der Superoxydschmelze oxydiert und geht mit dem Zinn in die alkalische Lösung über. Zeigen bei einer Weißblechanalyse einige Tropfen der beim Lösen der Schmelze erhaltenen Flüssigkeit mit Schwefelnatrium die bekannte Reaktion auf Blei, so muß das Verfahren etwas abgeändert werden. Denn beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure fällt das Blei zugleich mit dem Zinn aus. Der Niederschlag ist nicht weiß, sondern bräunlich gelb. Um ihn vom Bleioxyd zu befreien, muß man ihn nach dem Waschen samt dem Filter in einem kleinen Becherglas unter Erwärmen digerieren. Nach einigen Minuten ist die Zinnsäure weiß geworden; man fügt Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und filtriert. Die weitere Bestimmung erfolgt wie oben.

Die ganze Analyse erfordert nicht mehr als drei Stunden Zeit. Ein Nachteil des Verfahrens könnte in dem Gebrauch von

<sup>3)</sup> Die ersten durchlaufenden Tropfen sind trübe. Es genügt, sie von neuem durch das Filter zu gießen.

<sup>2)</sup> Diese Z. 1897, 330.

Natriumsuperoxyd gesehen werden. Ich habe damit in diesem Falle keine schlechteren Erfahrungen gemacht als mit irgend einem anderen Oxydationsmittel. Das Natriumsuperoxyd ist nur dann gefährlich, wenn es in Berührung mit feuchten brennbaren Substanzen kommt<sup>4)</sup>, was hier nicht der Fall ist. Man muß es nur in gutverschlossenen Büchsen mit eingeschliffenen Stöpseln aufbewahren und in geeigneten Gefäßen aus Porzellan oder Glas abwägen.

Ich gebe zum Schluß die nach meinem Verfahren gewonnenen Resultate. Die unter II aufgeführten Zahlen wurden bei denselben Proben nach der Methode von Mastbaum erhalten:

	a.	b.	c.
Sn %: I.	1,61	4,10	3,25
II.	1,64	3,98	3,29

Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen habe ich das Schmelzen mit Natriumsuperoxyd auch für die Trennung von Zinn und Antimon und ihre Bestimmung in den Legierungen benutzt. Ich werde darüber Bericht erstatten, sobald ich genug Resultate gesammelt habe.

## Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers.

Von Dr. H. IHLDER.

(Eingeg. d. 4./3. 1904.)

Seit einer Reihe von Jahren liegen Arbeiten vor, die sich mit der Untersuchung der basischen Bestandteile des Braunkohlenteers befassen. Rosenthal<sup>1)</sup> hat das Pyridin, Döbener<sup>2)</sup> das Chinolin, Oehler<sup>3)</sup> das Anilin und kürzlich Frese<sup>4)</sup> das  $\alpha$ -Pikolin aus demselben als chemisches Individuum isoliert. Während im Steinkohlenteer durch ältere Arbeiten bereits eine große Anzahl von Basen nachgewiesen ist, und neuerdings durch englische Chemiker das Schieferteeröl nach gleicher Richtung untersucht wird, fehlen die entsprechenden Arbeiten bisher beim Braunkohlenteer.

Es war zu erwarten, daß von den basischen Bestandteilen des Steinkohlenteers die meisten sich auch im Braunkohlenteer wiederfinden würden. Ich habe mich nun mit der Isolierung der Pyridinbasen aus dem letzteren befaßt, einmal um überhaupt die Anwesenheit der einzelnen Homologen festzustellen, vor allem aber, um zu untersuchen, ob sich Pyridinderivate im Teer befinden, die eine größere Seitenkette als das einfache  $-\text{CH}_3$  enthalten. Bei der Rosenthalschen Arbeit<sup>5)</sup> über die Fettsäuren des Schweißwassers war aufgefallen, daß sich Säuren

mit verzweigten Kohlenstoffketten nicht hatten nachweisen lassen. Es war von Interesse festzustellen, ob sich ähnliche Verhältnisse bei den Pyridinabkömmlingen wiederholen würden.

Als Ausgangsmaterial diente ein Basengemisch, das auf bekannte Weise<sup>4)</sup> gewonnen war, und das von ca. 100—280° siedete. Es wurde durch vielfach wiederholte fraktionierte Destillation in Anteile zerlegt, die von 5 zu 5° übergingen. Da die niederen Angehörigen der Pyridinreihe bereits bekannt sind, begann ich meine Untersuchungen mit der Fraktion 141—146°.

### 1. Fraktion 141—146°.

Dieselbe wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst und mit kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung sukzessive gefällt. Das in schönen farblosen Blättchen auskristallisierende Salz wurde aus angesäuertem Wasser vielfach umkristallisiert, bis es dauernd den Schmelzpunkt 187° zeigte. Dasselbe enthielt 48,44 % Hg, für ein Lutidinsalz mit 2 Mol.  $\text{HgCl}_2$  sind 48,25 % berechnet.

Um die Vermutung, das vorliegende Salz sei das Quecksilberdoppelsalz des  $\alpha$ -a-Lutidins, zu bestätigen, wurde aus dem Salz mit Natron die Base freigemacht, im Dampfstrom abdestilliert und nach Weidel und Herzig<sup>6)</sup> mit der berechneten Menge  $\text{KMnO}_4$  in neutraler 3%-iger Lösung oxydiert, wobei das Kochen der Lösung durch Einleiten von Wasserdampf bewirkt wurde, da bei direktem Erhitzen durch die Bildung von  $\text{MnO}_2$  ein sehr heftiges Stoßen der Flüssigkeit, einmal sogar explosionsartige Zertrümmerung des Kolbens hervorgerufen wurde.

Aus der vom Mangansuperoxyd abfiltrierten Lösung wurde nach dem Einengen und Neutralisieren das Silbersalz der gebildeten Säure durch Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  und etwas Essigsäure gefällt, ausgewaschen, mit Salmiak umgesetzt, vom ausgeschiedenen  $\text{AgCl}$  abfiltriert und die heiße Lösung des Ammoniaksalzes mit Salzsäure übersättigt. Beim Erkalten erstarrt der ganze Kolbeninhalt in feinen, haarförmigen Nadeln, die mehrfach umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 240° (frühere Angaben 226°<sup>7)</sup>, 236°<sup>8)</sup>). Bei einer Titration wurde für eine zweibasische Säure gefunden: Mol.-Gew. 167,8 ber. für  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2$  — 167; die wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol rot gefärbt, mit Bleiacetat gibt sie keinen Niederschlag; sämtliche Eigenschaften weisen auf die  $\alpha$ -a'-Pyridindicarbonsäure hin.

Das Kupfersalz der Säure kristallisierte in kurzen, dunkelblauen Prismen mit 27,68 % Cu, ber. 27,82 % Cu, das Silbersalz in kleinen, farblosen Prismen. Die Säure selbst ließ sich auch in der zweiten Modifikation in Form von Prismen erhalten.

Die Base, von der ausgegangen wurde, ist daher als  $\alpha$ -a'-Dimethylpyridin anzusprechen. Sie siedet bei 142—144° und zeigt den charakteristischen pfefferminzartigen Geruch. Ihr Platindoppelsalz schmilzt bei 208°.

<sup>4)</sup> Z. anal. Chem. 34, 598.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 14, 870.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 28, 106.

<sup>3)</sup> Diese Z. 1899, 561.

<sup>4)</sup> Diese Z. 1903, 12.

<sup>5)</sup> Diese Z. 1903, 221.

<sup>6)</sup> Wiener Monatshefte 1, 10.

<sup>7)</sup> Berl. Berichte 18, 53. 19, 289, 786.

<sup>8)</sup> Berl. Berichte 18, 1744. 19, R. 18.