

quellen gefunden worden ist, in einigen wenigen Fällen auch *Thoremation* konstatiert werden konnte. In bezug auf die geologischen Verhältnisse besteht eine deutliche Abhängigkeit des Emanationsgehaltes: Quellen aus Eruptivgesteinen sind im allgemeinen viel stärker aktiv als Quellen aus Sedimentgesteinen. Am wenigsten aktiv zeigten sich die Quellen aus Kalken und Sanden. Von über 100 untersuchten Quellen erwiesen sich am stärksten aktiv einige Heilquellen, und zwar der Kur- und Karlsbrunnen zu Bad Nauheim, die Brunnen zu Münster am Stein, Kreuznach und Bad Soden. Manche Heilquellen haben auffallend geringe Aktivität, wie z. B. der Sprudel zu Bad Nauheim. Im Wasser einer Quelle zu Kreuznach ließ sich eine nicht unerhebliche Restaktivität feststellen, die auf ein im Wasser gelöstes Radiumsalz schließen läßt. Die Radioaktivität ist fast ausschließlich eine induzierte, verschwindet also an der Luft nach einigen Tagen wieder, eine Tatsache, die zur Erklärung der auffälligen Abnahme der Wirksamkeit vieler Mineralwässer beim Versand herangezogen wird.

Von *Fetten für die pharmazeutische Praxis* sind einige Neuerungen zu erwähnen. Als Nebenprodukte der Baumwollindustrie werden mehrere Substanzen in großen Quantitäten gewonnen, die in der Technik schon seit längerer Zeit praktische Verwendung gefunden haben und in letzter Zeit auch mit Erfolg als Konstituenzen für verschiedene arzneiliche Zwecke angewendet werden. So bringt die Firma G. und R. Fritz in Wien als teilweisen Ersatz für Schweineschmalz einen neuen Salbenkörper unter dem Namen *Adeps Gossypii* in den Handel. Dasselbe ist eine strohgelbe, fast geruchlose, fettige Masse, die außer in Alkohol in den üblichen Fettlösungsmitteln löslich ist und sich mit anderen Fettarten, mit Lanolin und mit Vaseline u. dgl. durchaus gleichmäßig vermischen läßt. Das Fett ist leicht verseifbar und verändert sich nicht merklich an Licht und Luft, wodurch es einen wesentlichen Vorteil vor anderen zur Ranzidität neigenden Fettkörpern bietet. Nach Aufrecht⁴⁷⁾ besteht es aus den festeren Anteilen des Cottonöles, wie sich durch die Becchische Reaktion und die Jodzahl nachweisen läßt. Derselbe Autor setzt jedoch die allgemeine Verwendbarkeit des Präparates zu pharmazeutischen Zwecken besonders mit Rücksicht auf die geringe Wasseraufnahmefähigkeit in Zweifel. Der Preis ist niedriger als der der meisten offiziellen Fette. Das Gleiche gilt auch von den entsprechenden Ölen, von welchen das bekannte *Cotton seed oil* von der neuen amerikanischen Pharmakopöe als *Oleum Gossypii seminis* aufgenommen worden ist. Dasselbe entspricht in seinen Konstanten dem *Oleum Gossypii album* des deutschen Handels. Ein etwas billiger Ersatz besonders für kosmetische Zwecke ist das *Oleum Gossypii flavum*, das dem erstgenannten an Qualität kaum nachsteht. Das fette Öl des Senfsamens wird unter der Bezeichnung *Sinapol* als Ersatz des Olivenöls für kosmetische und pharmazeutische Zwecke empfohlen. Die ausgezeichnete Resorptionsfähigkeit des Leberthrans durch die animalische Haut gab Veranlassung zur

Darstellung eines neuen Präparates, der *Gadose*⁴⁸⁾. Sie ist das von freien Fettsäuren, Seifen und Aschebestandteilen gereinigte Fett der Dorschleber, ist von ähnlicher Zusammensetzung wie das Wollfett und bildet eine gelbe, salbenartige Masse, die besonders leicht resorbierbar ist. In wasserfreiem Zustand soll die Gadose befähigt sein, 250% Wasser aufzunehmen. In den Handel kommt sie als Gadose anhydrica, aquosa und glycerinata. Von Wollfettpräparaten sei noch das *Lanogen* genannt und der durch Patent geschützte alkoholartige Stoff, der aus den Alkoholen des Wollfettes durch Äthyl- oder Methylalkohol ausziehbar ist. Um Salbengrundlagen herzustellen, die gegen Wasser, Medikamente und kosmetische Mittel indifferent sind und dennoch eine hohe Wasseraufnahmefähigkeit besitzen, wird Vaseline oder ein ähnliches indifferentes Fett mit wenigen Prozenten dieses Stoffes verschmolzen. Ein Zusatz von 1% des bei gewöhnlicher Temperatur honigähnlichen Stoffes zu Vaseline genügt, um bei letzterem eine Wasseraufnahmefähigkeit bis zu 200% hervorzubringen, während durch Verschmelzen mit 2–3% die Wasseraufnahmefähigkeit bis auf 300% gesteigert werden kann. (D. R. P. Nr. 167 849 von Dr. Lifschütz in Berlin.)

Von pharmazeutisch wichtigen *Farbstoffen* wurden einige Ergebnisse über das *Crocetin*, den Farbstoff des Safrans, veröffentlicht. Die Chemie des Safrans ist wegen der unerquicklichen Eigenschaften seiner Bestandteile und der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials bis jetzt recht stiefmütterlich behandelt worden. Gleichzeitige Arbeiten von Decker⁴⁹⁾ in Würzburg und Pfl und Scheitz in München befaßten sich mit den Verbindungen des Crocetins und gelangten zum Teil zu den gleichen Resultaten. Pfl und Scheitz haben eine systematische Prüfung über die salzbildenden Eigenschaften des Crocetins, das eine starke Säure ist, die sogar aus Bicarbonat Kohlensäure austreibt, angestellt und erhielten kristallisierte Salze mit Chinin, Brucin und Ammoniak, Decker stellte außer dem Ammoniumsalz auch die Alkalisalze und ein Bromadditionsprodukt dar. An dieser Stelle möge noch auf die therapeutische Verwendung eines anderen Farbstoffes, des *Trypan-rot*, und die mit demselben erzielten Heilerfolge bei der Trypanosomenkrankheit und der verwandten Schlafkrankheit hingewiesen werden. Ein anderer Farbstoff, das *Hämatoxylin*, findet in Verbindung mit Formaldehyd als *Almatein* arzneiliche Anwendung.

Die Methode von Berthier zur Bestimmung des Heizwertes und die Hypothese von Welter.

Von Dr. M. STOECKER, Hildesheim.

(Eingeg. den 22. I. 1907.)

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit beschäftigt sich Langbein (Chem.-Ztg. 1906, 1115) mit der Methode von Berthier zur Heizwert-

47) Pharm. Ztg. 1906, 40, 449.

48) Chem.-Ztg. 3, 18; 17, 169.

49) Chem.-Ztg. 27, 299.

bestimmung von Brennmaterien. Ich möchte nicht unterlassen, an diese Ausführungen, die sich auch auf das Weltersche Gesetz erstrecken, einige Bemerkungen anzuknüpfen.

Welter (Ann. Chim. 19, 425 [1821]) stellte die Beziehung auf, daß die von 1 g Sauerstoff bei der Verbrennung der verschiedensten Stoffe wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor, Äthyläther erzeugten Wärmemengen gleich groß sind. Er stützt sich bei seinen Berechnungen auf die Werte von Lavoisier, Laplace, Crawford und Rumford. Am Schluß seiner Abhandlung betont er, daß die Beziehung noch nicht einwandfrei genug sei, um sie als Gesetz hinstellen zu können. Einige Jahre später (Ann. Chim. 37, 180 [1828]) suchte Despretz in einer Arbeit: La chaleur développée par la combustion die Weltersche Hypothese zu widerlegen, indem er auf Grund seiner Berechnungen feststellte, daß von allen Stoffen Wasserstoff auf geringste Sauerstoffverbrauch bezogen, die geringste Wärmemenge lieferte. 1835 gründete Berthier auf die Weltersche Hypothese seine Methode für Bestimmung des Heizwertes einiger Brennmaterien (Ann. Chim. 33, 225 [1835]). Sie besteht darin, die von den Brennmaterien bei der Verbrennung absorbierten Sauerstoffmengen durch die Menge Blei zu bestimmen, die die verschiedenen Brennstoffe beim Verbrennen mit Bleiglätte liefern. Langbein beweist in seiner Arbeit die Unhaltbarkeit der Berthierschen Methode und hoffentlich wird nun endlich diese Methode zur Heizwertbestimmung von der Bildfläche verschwinden. Langbein behauptet, „daß die meisten Lehrbücher, die etwas über das Weltersche Gesetz enthalten, als Gegenbeweis gegen die Gültigkeit dieses Gesetzes anführen, daß dasselbe bei den Elementen C und H ganz verschiedene Werte gibt. Man übersieht dabei, daß als Zahl für C meist die für Holzkohle oder Diamant, nicht für C in Bindung, für H₂ die für gasförmigen H₂, nicht für festen in Bindung eingesetzt wird.“ Wie ich weiter unten zeigen werde, finden sich in der Literatur verschiedene Angaben, die diese Verhältnisse berücksichtigen und die offenbar von Langbein übersehen worden sind. Langbein will in einem späteren Aufsatz zeigen, daß bei einfachen organischen Verbindungen auch bei den Brennstoffen das Weltersche Gesetz gruppenweise gilt. Langbein ist im Irrtum, wenn er meint, daß Berthier sich bei seinen Berechnungen auf die Zahl, die Favre und Silbermann für C bestimmt hatten, also 8080 Cal., stützte. Die Berthierschen Untersuchungen stammen aus dem Jahre 1835, während Favre und Silbermann ihre Arbeiten zusammenfassend 1852 (Ann. Chim. 34, 357 [1852]) veröffentlichten. Berthier bediente sich der von Despretz für reine Kohle gefundenen Zahl, 7815 Cal. Er setzt jeden durch einen Brennstoff reduzierten Teil Blei 230 Cal. äquivalent.

Favre und Silbermann (Ann. Chim. 34, 416 [1852]) sowie Bethke und Lürmann (Das Weltersche Gesetz und die latente Vergasungswärme des Kohlenstoffes, Z. Ver. d. Ing. 1875, 645 sowie Dinglers polyt. Journ. 1876, 182) haben die Weltersche Hypothese unter Berücksichtigung des oben von Langbein erwähnten Gesichts-

punktes betrachtet. Bei Favre und Silbermann finden sich allerdings nur Andeutungen. Der diesbezügliche Passus lautet: Puisque 1 g de carbone passant à l'état d'acide carbonique dégage 8080 Cal. et que 1 g de carbone passant de l'état de CO à celui de CO₂ dégage 5607 Cal. il en résulte que la différence entre ces deux nombres ou 2473 doit représenter la quantité de chaleur dégagée par 1 g de carbone qui passe à l'état d'oxyde de carbone. Il suit de là que le charbon passant au premier degré d'oxydation dégage une quantité de chaleur inférieure à la moitié de celle qu'il produit quand il passe de ce premier degré d'oxydation au second en prenant une nouvelle quantité d'oxygène égale à la première. Cette différence n'existerait probablement pas si à ce nombre on pourrait ajouter la chaleur nécessaire pour amener le charbon à l'état de vapeur ou à l'état qui le rend apte à se combiner. Im Gegensatz hierzu verbreiten sich Bethke und Lürmann eingehend über diese Frage. Zur Klarlegung des Sachverhaltes sei hier die Arbeit von Bethke und Lürmann auszugsweise wiedergegeben. Welter benutzte zum Beweis seiner Hypothese Zahlen, die Lavoisier und Clément bestimmt hatten. Diese hatten die Verbrennungswärme des H₂ zu H₂O zu 24 000 Cal. und die des Kohlenstoffes bei seiner Verbrennung zu CO₂ zu 8000 Cal. bestimmt. Da 1 g C bei seiner Verbrennung zu CO₂ 2,66 g O₂ verbraucht, so entwickelt umgekehrt 1 g O₂ bei der Verbrennung mit C 3000 Cal. Da ferner 1 g H₂ bei der Verbrennung zu H₂O 8 g O₂ verbraucht, so entwickelt in diesem Falle der O₂

$$\frac{24000}{8} = 3000 \text{ Cal.}$$

Nach Favre und Silbermann ist die Verbrennungswärme des Wasserstoffes 34 000 Cal. Bei der Verbrennung von 1 g H₂ zu H₂O werden somit

$$\frac{34000}{8} = 4250 \text{ Cal.}$$

entwickelt. Den Berechnungen sind folgende abgerundete Zahlen zugrunde gelegt.

1 g H ₂ zu H ₂ O	33 600	} Cal.
„ CO „ CO ₂	2 400	
„ C „ CO	2 400	
„ C „ CO ₂	8 000	

Bei H₂ entwickelt demnach 1 g O₂

$$\frac{33600}{8} = 4200 \text{ Cal.}$$

Da ferner 1 g CO sich mit 0,571 g O₂ verbindet zur Bildung von CO₂, so entwickelt in diesem Falle 1 g O₂ — 4208 Cal. Bei der Verbrennung von C zu CO entwickelt 1 g O₂ 2400 : $\frac{4}{3}$ = 1800 Cal., bei der Verbrennung von C zu CO₂ 8000 : $\frac{8}{3}$ = 3000 Cal. —

Bethke und Lürmann weisen nun darauf hin, daß bei der Verbrennung des festen Kohlenstoffes zu den gasförmigen Verbindungen eine gewisse Wärmemenge latent werden muß, die bei den Verbrennungsversuchen nicht hervortritt und deren wirklicher Wert bisher nicht ermittelt erscheint. Diese latente Vergasungswärme läßt sich leicht durch Rechnung finden. CO ist ein gasförmiger

miger Stoff; der in demselben enthaltene Kohlenstoff befindet sich also ebenfalls in gasförmigem Zustand. CO besteht aus $\frac{3}{7}$ g C und $\frac{4}{7}$ g O, enthält also bereits Sauerstoff, der offenbar bei Zutritt von neuem Sauerstoff zur Erzeugung der Verbrennungswärme nichts beitragen kann. Letztere wird vielmehr lediglich dadurch erzeugt, daß der neu hinzutretende O₂, ebenfalls $\frac{4}{7}$ g des CO, an den im CO enthaltenen C tritt. Man kann also schließen: Bei der Verbrennung des CO zu CO₂ verbinden sich $\frac{4}{7}$ g O₂ mit $\frac{3}{7}$ g gasförmigem C und erzeugen dabei eine Wärmemenge von 2400 Cal. Dies macht für 1 g gasförmigen C $2400 : \frac{3}{7} = 5600$ Cal. Da nun die direkten Verbrennungsversuche ergeben haben, daß 1 g fester C bei der Verbrennung zu CO 2400 Cal. entwickelt, so ist $5600 - 2400 = 3200$ Cal. die Wärmemenge, die bei dem Übergang des C aus dem festen in den gasförmigen Zustand gebunden wird. 1 g C entwickelt sonach bei der Verbrennung zu CO 5600 Cal., von denen 3200 Cal. latent und 2400 Cal. fühlbar werden. Zieht man dies in Rechnung, so erzeugt bei der Verbrennung von C zu CO 1 g O₂ $5600 : \frac{4}{3} = 4200$ Cal. und bei der Verbrennung von C zu CO₂ $11200 : \frac{8}{3} = 4200$ Cal. Sie schließen hieraus, daß für den gasförmigen Zustand der verbrennenden Stoffe das Welter'sche Gesetz durchaus richtig ist. Bei der Verbrennung fester Körper zu gasförmigen Produkten muß man daher die latente Vergasungswärme der ersten berücksichtigen.

Zum Schluß sei erwähnt, daß auch Scheurer-Kestner (Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux, Paris 1896, S. 269) die Verdampfungswärme des Kohlenstoffes berechnet hat. Je nachdem man von Kohlenstoff in der Form von Diamant oder in der Form von Holzkohle ausgeht, gibt Scheurer-Kestner die Werte 3191 Cal. und 3275 Cal. an. Unter Zugrundelegung dieser Zahlen ergibt sich die Verbrennungswärme von Kohlenstoff in gasförmiger Form zu 11 134 Cal. (Diamant) und 11 328 Cal. (Holzkohle).

Gasentwicklungsapparat.

Von A. KLEINE.

(Eingeg. d. 8./3. 1907.)

Wohl kein zweiter Apparat hat in den letzten Jahren eine solche mannigfaltige Umänderung erfahren wie der Kipp'sche Gasentwicklungsapparat. Noch fortwährend werden neue Apparate, welche eine Verbesserung darstellen sollen, beschrieben. Diese Gasentwicklungsapparate zerfallen in zwei Gruppen. Bei der ersten Gruppe tritt die Säure mittels eines Druckbehälters von unten her an die Stoffe heran, wobei dann die Gasentwicklung stattfindet. Beim Schließen des Apparates geht die Säure in den Druckbehälter zurück. Diese Apparate haben den Nachteil, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil der Säure, die zur Druckgebung erforderlich ist, nicht mit in Reaktion tritt, sondern immer in der Höhe verbleibt.

Bei den zur zweiten Gruppe gehörenden Apparaten tropft die Säure aus einer Druckflasche auf

die festen Stoffe. Dieselben gestatten zwar eine Ausnutzung der Drucksäure, aber erfahrungsgemäß findet, da die einmal in Reaktion getretene Säure nicht wieder beim Schließen des Apparates in die Druckflasche zurücksteigt, bei diesen Apparaten nach dem Schließen des Gasentnahmerohres noch Gasentwicklung statt. Die Entwicklung des Gases geschieht auch nicht so gleichmäßig wie bei den Apparaten der ersten Gruppe, namentlich bei Entnahme von nur kleinen Mengen des Gases. Außerdem entwickeln diese Apparate, ebenso wie die Kipp'schen, sehr oft dann am meisten Gas, wenn man dasselbe nicht nötig hat.

Der hier beschriebene Gasentwicklungsapparat gehört zur ersten Gruppe, gestattet aber ein Ausnutzen der ganzen Säure, einschließlich der Drucksäure, bis auf einige Zehntel Prozente und entwickelt zu jeder Zeit kleine und große Mengen Gas. Derselbe besteht, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, aus einem Säurebehälter D, den Säuredruckgefäßen B und C und dem Gefäße A, dessen Rohr 10—20 mm in die Säureflasche D ragt. Das Rohr des Druckgefäßes C reicht bis zum Boden, wohingegen das Rohr des Gefäßes B nur etwa 60 mm in die Flasche ragt. Nachdem das Gefäß A mit Schwefeleisen, Zink oder Marmor beschickt ist, wird durch das Gefäß B die verdünnte Säure eingefüllt, bis die Säureflasche ganz und das Gefäß B bis zur Hälfte gefüllt ist. Damit die Säure nicht in das Gefäß C steigen kann, wird dieses mit einem Quetschhahn oder Glasstab verschlossen.

Durch Öffnen des Hahnes am Gefäße A findet die Entwicklung des Gases statt. Sobald der Hahn geschlossen wird, tritt die Säure zurück, und die Gasentwicklung hört sofort auf. In der Flasche D trennen sich die gesättigte und ungesättigte Säure, indem die gesättigte schwere Säure sich im unteren Teile der Flasche D sammelt, und die ungesättigte frische Säure nach oben steigt, so daß beim Entwickeln des Gases immer die frische Säure zur Reaktion kommt. Um nun die in dem Druckgefäße B befindliche ungesättigte Säure zur Reaktion zu bringen, nachdem die Säure in der Flasche D verbraucht ist, öffne man den Quetschhahn des Druckgefäßes C und drücke mit einem Gummigebläse, welches man mit der Druckflasche B verbunden hat, die in diesem Gefäße befindliche Säure in die Flasche D. Hierbei steigt, da das Rohr des Druckbehälters C bis zum Boden reicht, die verbrauchte Säure in C.

Nunmehr schließe man das Druckgefäß B, damit die Säure in diesem Gefäße nicht mehr stei-

