

weniger getrübt das hinzugebrachte Hydrosol ist, also je kleinere Teilchen dasselbe enthält, und je mehr von diesem zugesetzt wird. Es ist also kein Zweifel, daß die Teilchen des hinzugebrachten Hydrosols als Keime fungieren, an denen allein sich die Teilchen des sich bildenden Hydrosols anlagern. Es handelt sich hier offenbar um einen ganz ähnlichen Vorgang wie bei Einleitung der Krystallisation in einer übersättigten Lösung durch Einführung eines kleinen Krystalles des gelösten Stoffes als Keim. Auch beim Goldrubbinglase<sup>58)</sup> haben wir es mit einem solchen Vorgange zu tun. Bringen wir in einen geschmolzenen Glasfluß Gold, so wird dies vollkommen gelöst. Kühlen wir die Masse schnell genug ab, so bilden sich wohl Keime metallischen Goldes; diese bleiben aber infolge der immer größer werdenden inneren Reibung des Glases amikroskopisch klein, bleiben also selbst optisch unerkennbar, da die größte Menge des Goldes eine übersättigte Lösung bildet. Erhitzen wir aber das Glas wieder, so wird die innere Reibung wieder kleiner, und es scheidet sich das gelöste Gold nach und nach an den Goldkeimen ab, diese vergrößernd. Sind die Keime zahlreich und klein genug, wie es bei richtig verlaufender Kühlung der Fall ist, so entsteht beim Wiedererhitzen (dem Anlaufenlassen) das prächtig purpurrot gefärbte fast ungetrübte Goldglas. Sind die Keime dagegen sehr wenig zahlreich, so wachsen diese zu großen Goldteilen an, und das Goldglas erscheint getrübt, lebrig.

Die Anätzungsmethode endlich ist von Kuzel benutzt worden, um Metallhydrosole schwer schmelzbarer Metalle, namentlich von Wolfram, Molybdän usw. und deren Gele herzustellen, welche sich vorzüglich zu Fäden für Metallfadenlampen verarbeiten lassen. Das aus dem Hydrosol durch vorsichtigen Elektrolytzusatz gefällte Gel besitzt nämlich in ausgesprochener Weise die Eigenschaft der Plastizität. Es läßt sich durch äußerst feine Düsen zu höchst dünnen Fäden pressen, die durch Erhitzung leitend für den elektrischen Strom werden, vollkommen kohlenstofffrei und in allen Teilen von gleicher Dicke sind. Das hat den außerordentlichen Vorteil, daß sie ungemein ausdauernd im Gebrauche in Glühlampen sind (1000 Brennstunden werden garantiert) und auch eine bedeutende Überlastung über die normale Belastung mit 1 Watt pro Normalkerze ungefähr bis 0,3 Watt pro Kerze vertragen, ohne ein dauernde Änderung zu erfahren.

Man sieht, daß die kolloiden Elemente schon eine recht ausgedehnte Anwendung in Wissenschaft und Technik gefunden haben, die gewiß noch einer weitgehenden Ausbreitung fähig ist.

## Der Pulvermönch Berthold 1313 oder 1393.

Von F. M. FELDHAUS-Friedenau.

(Eingeg. d. 16/12. 1907.)

An dieser Stelle<sup>1)</sup> veröffentlichte ich meine Untersuchung über Berthold den Schwarzen

und hielt mich darin bei der Datierung an die Nachrichten des Kölner Schlossers und Büchsenmeisters Franz Helm, der uns in einer Handschrift des Königlichen Zeughäuses in Berlin berichtet: „...wer tz geschitzt erdacht vnd erfunden hat, der ist gewessen ain Bernhardinerminch mit namen Bartoldus nigersten ... da man Zelt 1380 Jahr...“

Mit dieser Datierung setzte ich mich zunächst im Gegensatz zu Hansjakob, der in seiner 1891 zu Freiburg i. B. erschienenen Schrift: „Der schwarze Berthold“, die Lebzeit des angeblichen Freiburger Pulvermönchs in die Zeit der drei bekannten Berichterstatter vom Schießpulver, Roger Baco, Albertus Magnus und Marchus Graecus, zu schieben versucht. Hansjakob hat keinen anderen Beweis, als eine oberflächliche Behauptung des Schweizer Theologen Heinrichlin aus dem Jahre 1450 und das Vorkommen des Wortes Büchse in einem nicht genau datierbaren oberrheinischen Gedicht.

Ferner geriet ich in Widerspruch mit dem verdienten Historiker des Schießpulvers, Oskar Guttman in London, der in seinem Prachtwerk „Monumenta pulveris pyrii“ den schwarzen Berthold als eine historisch erwiesene Person im ersten Viertel des 14. Jahrhunderts angenommen hat. Ich habe mich brieflich mit Guttman über diesen streitigen Punkt nicht zu einigen vermocht, und gerade in England hat man gegen meine Ansicht Widerspruch erhoben. The Kynoch Journal brachte im 7. Band Seite 168 aus der Feder von Prof. A. G. Greenhill einen Aufsatz über die von Guttman aufgefundenen alten Geschützabbildung aus dem Jahre 1326 und daran anschließend im 8. Band Seite 75 einige weitere Notizen von Guttman und Greenhill. Guttman nimmt dabei auf meine Arbeit über Berthold den Schwarzen in der Zeitschrift für historische Waffenkunde Bezug. Er möchte zu gern für sich die Datierung 1313 im Genter Memorieboek retten. Ich hingegen lege Wert darauf, daß im Genter Memorieboek ehemals 1393 eine Nachricht über die Schießpulvererfindung stand, und daß nachträglich dieses Jahr in 1313 umgeändert wurde. Guttman schrieb mir, Prof. Greenhill habe im letzten Augenblicke in Gent eine der vielen Handschriften des Memorieboek aufgefunden, in dem tatsächlich die Nachricht bei 1313 gestanden habe. Leider konnte ich von Gent aus hierüber keine Bestätigung erhalten. Dagegen hat der Genter Archivar Victor van der Haeghen in seinem „Mémoire sur les documents faux relatifs aux anciens peintres, sculpteurs et graveurs flamands (Brüssel 1899, S. 116—117)“ nachgewiesen, daß das Memorieboek eine keineswegs einwandfreie Quelle ist, und daß keine der Handschriften vor dem Anfang des 15. Jahrhunderts entstanden ist. Man müßte doch also ganz genaue Angaben veröffentlichten und insbesondere das Signum der Handschrift angeben, wenn man das Jahr 1313 retten wollte. Halte ich am Jahr 1380 für die Lebzeit des schwarzen Berthold fest, so kann der Eintrag beim Jahr 1393 wahrscheinlicher gelten als ein Eintrag beim Jahr 1313.

Greenhill hat das Manuskrift nicht namhaft gemacht, in dem der Eintrag beim Jahr 1313 stehen soll. Ich nehme deshalb an, daß es sich um

<sup>58)</sup> Z. physikal. Chem. 56, 65 und 77 (1906).

<sup>59)</sup> Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 128ff.

<sup>1)</sup> 1906, Heft 11, Seite 465—467.

ein Manuscript des Memorieboek handelt, über das ich folgendes aus Belgien erfuhr:

1. Die Masse der Manuskripte des Memorieboek hat die Phrase von einem Pulvermönch beim Jahr 1393.

2. Ein einziges aus dem 16. Jahrhundert stammendes hat die Phrase zweimal, sowohl bei 1313 wie bei 1393.

Nun haben die Herren Guttman und Greenhill das Wort, damit der arme schwarze Berthold, dem seine Erfindung schon den Kopf kostete, endlich in der Geschichte ein festes Ruheplatzchen findet.

## Beitrag zur Bestimmung der Härte, sowie der freien, halbgebundenen und gebundenen Kohlensäure in Wässern.

Mitteilung aus dem staatlichen hygienischen Institut zu Hamburg.

Direktor Prof. Dr. Dunbar.

Von Dr. H. Noll.

(Eingeg. d. 8.2. 1908.)

Die oben angeführten Bestimmungen leiden an mancherlei Fehlerquellen, was jedem Wasseranalytiker hinreichend bekannt sein dürfte. Anstatt die temporäre Härte aus der Differenz der gewichtsanalytischen Befunde der Gesamthärte und der permanenten Härte zu ermitteln, wird sie häufig aus der gebundenen Kohlensäure berechnet. Ein sehr gebräuchliches Verfahren zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure ist das, ein bestimmtes Volumen Wasser mit einer abgemessenen Menge Schwefelsäure zu kochen, und aus der nicht verbrauchten Schwefelsäure den Gehalt an gebundener Kohlensäure zu ermitteln. Lunge hat die Methode dadurch vereinfacht, daß er ein bestimmtes Volumen Wasser in der Kälte unter Anwendung von Methyloange als Indicator mit eingestellter Salzsäure titriert. Die Methode ist schnell ausführbar und bequem, weil das umständliche Auskochen des Wassers unnötig wird. Anfängern bietet der Umschlag des Indicators oft Schwierigkeiten, die aber bei einiger Übung bald überwunden werden. Sobald Alkalicarbonate im Wasser vorhanden sind, so verfährt man zwecks Feststellung der Alkalität nach Lunge<sup>1)</sup> in der Weise, daß man die gebundene Kohlensäure in der Kälte bestimmt, dann das Wasser auskocht und im Filtrat, nachdem es wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt ist, nochmals die Alkalität bestimmt. Diese zeigt dann die restierenden Alkalicarbonate an. Nach diesem Verfahren findet man natürlich die Alkalicarbonate zu hoch, da Kalzium- und Magnesiumcarbonat in kohlensäurefreiem Wasser etwas löslich sind. Durch diesen Fehler wird die Alkalität resp. temporäre Härte zu niedrig, und infolgedessen auch die permanente Härte, die sich aus der Differenz der temporären und der Gesamthärte ergibt, zu hoch gefunden. An diesem Fehler leiden aber auch

die übrigen Methoden. Ein anderer nicht zu unterschätzender Fehler ist der, daß dem Eisenbicarbonat keine weitere Beachtung geschenkt wird. Ist ein Wasser reich an Eisenbicarbonat, so wird nach Lunge die gebundene Kohlensäure — vorausgesetzt, daß sie bald nach der Entnahme der Wasserprobe bestimmt wird — richtig, aber dem Eisengehalt entsprechend höher gefunden als nach der Methode, bei der man das Wasser mit einer abgemessenen Menge Schwefelsäure kocht und die nicht verbrauchte Säure mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Im ersten Falle tritt der Umschlag von Methylorange erst ein, nachdem die Kalzium-, Magnesium- und Eisenverbindungen in die Chloride resp. in das Chlorür übergeführt sind, im letzteren Falle wird beim Zurücktitrieren der Säure auch die an Eisen gebundene wieder mittitriert. Ich setze hierbei voraus, daß das Eisen als Bicarbonat vorhanden ist. Wäre es z. B. als Sulfat vorhanden, so würde es bei der Lunge'schen Methode nicht in Betracht kommen, dagegen würde man nach der anderen Methode die an Eisen gebundene Schwefelsäure mittitrieren und dadurch einen geringeren Verbrauch an Schwefelsäure finden.

Ein kleiner Versuch, den ich nach dieser Richtung hin ausführte, möge als Beispiel dienen: In ein Gemisch von 2 g Ferrosulfat und ca. 200 ccm destillierten Wassers wurde ein mäßiger Strom von Kohlendioxyd eingeleitet. Nach dem Auflösen der Krystalle wurden, ohne die Zufuhr von Kohlendioxyd zu unterbrechen, 5 g Natriumcarbonat in ca. 200 ccm destilliertem Wasser gelöst, hinzugesetzt. Der so entstandene Niederschlag von Ferrocarbonat verringerte sich bald beträchtlich unter Bildung von Bicarbonat. Nun wurde die Flüssigkeit schnell filtriert und in je 50 ccm die gebundene Kohlensäure nach Lunge und durch Auskochen mit Schwefelsäure bestimmt. Außerdem wurde in 50 ccm der Eisengehalt bestimmt. Nach Lunge wurden bis zum Umschlag des Indikators 40,4 ccm  $1/10$ -n. Schwefelsäure verbraucht und nach der anderen Methode 28 ccm. Die Befunde an gebundener Kohlensäure betragen:

1. Nach Lunge 88,88 mg,
  2. durch Auskochen mit Schwefelsäure 61,60 mg
- Die Differenz im Schwefelsäureverbrauch betrug 12,4 ccm und entsprach 34,7 mg Fe. Gefunden wurde an Eisen: 47,6 mg  $Fe_2O_3$  = 33,3 mg Fe.

Die gebundene Kohlensäure wird nach Lunge richtig gefunden. Wird dieselbe aber in temporäre Härte umgerechnet, so würde das einen Fehler von ca. 33% ergeben. Bei der anderen Methode wird die gebundene Kohlensäure um ca. 33% zu niedrig gefunden, sie entspricht aber der temporären Härte des Wassers. Man darf also die nach Lunge gefundene gebundene Kohlensäure nicht ohne weiteres in temporäre Härte umrechnen, ohne eine Korrektur auf Eisen angebracht zu haben. Da die freie Kohlensäure durch Abzug der gebundenen von der freien und halbgebundenen erhalten wird, so ist aus den obigen Befunden ersichtlich, daß nach der jeweiligen Auswahl der Methode natürlich ganz verschiedene Werte gefunden werden müssen.

Die freie und halbgebundene Kohlensäure wird meistens nach Pettenkofer in der Weise bestimmt, daß man zu einem Gemisch aus 45 ccm ca.

1) G. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, 839.