

meine Herren Mitarbeiter zu Bette gebracht werden mußten. Dann trat immer starkes Erbrechen, meist auch mehrstündige Bewußtlosigkeit und verminderte Herzähnlichkeit ein, so daß der Zustand der Patienten von ärztlicher Seite als nicht ungefährlich bezeichnet werden mußte. Der eine Herr hat sich von solchen Anfällen immer ziemlich schnell erholt; der andere Herr bedurfte aber nach einer besonders schweren, akuten Erkrankung mehrwöchentlicher Erholung, ehe er seine Arbeiten im vollen Umfange wieder aufnehmen konnte.

Es erscheint im Hinblicke auf diese Mitteilungen interessant, daß ich persönlich eine Destillation von Rutheniumtetroxyd, bei der mein Mitarbeiter so schwer erkrankte, von Anfang leitete und zu Ende geführt habe, ohne irgendwelche Beschwerden zu spüren.

Erlangen, im Januar 1909.

Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks.

Von Dr. M. HOLLIGER.

(Schluß von Seite 449.)

B. Bestimmung des verbrennlichen Schwefels.

1. Methoden von Sauer und Dennstedt.

Die Bestimmung des verbrennlichen Schwefels nach Sauer läßt sich noch bedeutend abkürzen durch Anwendung titrimetrischer Methoden zur Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure. Fischer (l. c.) schlug vor, dieselbe durch Titration mit $1/10$ -n. Natronlauge, unter Anwendung von Methylorange als Indicator, zu bestimmen; natürlich nur dann, wenn Wasserstoffsuperoxyd als Absorptionsmittel verwendet wurde. Indem ich zuerst die Schwefelsäure auf diese Weise titrimetrisch bestimmte und dann in der gleichen Lösung durch Fällung mit Bariumchlorid die erhaltenen Werte gravimetrisch kontrollierte, fand ich die Übereinstimmung der gefundenen Werte nicht immer befriedigend⁹²⁾. Zunächst ist der Umschlag des Methylorange bei Anwendung von $1/10$ -n. Lauge nicht mehr sehr scharf⁹³⁾, außerdem entstehen bei der Verbrennung sehr wahrscheinlich geringe Mengen Ammoniak oder Salpetersäure, welche die acidimetrisch ermittelte Schwefelsäuremenge verkleinern oder vergrößern. Ich machte deshalb Versuche mit titrimetrischen Methoden, die auf Reaktionen beruhen, welche der Schwefelsäure eigen sind, nämlich mit der Benzidin- und der Bariumchromatmethode. Bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd kann man den Überschuß an diesem Oxydationsmittel leicht zerstören und hat dann in der Lösung keinerlei störende Substanzen. Wo aber Brom als Oxydationsmittel verwendet wurde, befindet sich Bromwasserstoff in Lösung. Im letzteren Falle gibt nur die Barium-

chromatmethode richtige Werte, während mit Benzidin zu wenig Schwefel gefunden wird. (Tabelle Nr. XIII).

Tabelle Nr. XIII.

Nr. der Probe	Titrimetr. Methode	mit H_2O_2	mit Bromwasser	Gravimetr.
2	Benzidin	2,83	2,71	2,77
4		5,43	—	5,39
6		—	1,42	1,82
7		1,23	1,03	1,17
8		0,69	0,48	0,69
11		1,27	—	1,27
1	Bariumchromat	3,12	3,00	3,05
3	Bariumchromat	3,23	3,23	3,29

Die Sauer'sche Methode ist also in der Form wie ich sie angewendet habe, sehr geeignet zur Bestimmung des verbrennlichen Schwefels.

Will man den Schwefel auf rasche Weise titrimetrisch bestimmen, so kann man es nach Fischer's Vorschlag mit $1/10$ -n. Natronlauge (eigentlich besser $1/5$ -n.), unter Anwendung von Methylorange als Indicator, tun, erhält aber dabei nur Annäherungswerte. Genauer, aber etwas weniger rasch geht die Titration nach der Benzidin- oder nach der Bariumchromatmethode.

Auf dem gleichen Prinzip, wie die eben besprochene Methode, beruht die „vereinfachte Elementaranalyse“ nach Dennstedt⁹⁴⁾, wobei ebenfalls Platin als Kontaktsubstanz dient. Um gleichzeitig neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch den Schwefel bestimmen zu können, benutzt Dennstedt als Absorptionsmittel Bleisuperoxyd, das sich in Schiffchen hinter der Kontaktsubstanz befindet und auf ca. 320° erhitzt wird. Bei Kohlen erhält man natürlich auch nach diesem Verfahren den verbrennlichen Schwefel.

Die Schwefelbestimmungen führte ich genau in der Weise aus, wie sie Dennstedt angibt, durch Digerieren des vorgelegten Bleisuperoxyds mit Sodalösung. Die nach Sauer, sowie nach Dennstedt erhaltenen Resultate sind auf Tabelle Nr. XIV zusammengestellt. Die Übereinstimmung der, bei Parallelversuchen mittels der Dennstedtschen Methode gefundenen Werte ist demnach nicht so gut, wie bei den Bestimmungen nach Sauer; bei den Proben Nr. 1 und 3 war es überhaupt nicht möglich, stimmende Werte zu erhalten. Allerdings kann man für die Ermittlung des verbrennlichen Schwefels keine so große Genauigkeit verlangen, wie z. B. bei der Bestimmung des Gesamt-schwefels, weil die gefundene Menge des verbrennlichen Schwefels von der Temperatur und der Dauer des Erhitzens der Kohle beeinflußt wird (siehe unten).

Ein Nachteil gegenüber der Sauer'schen Methode ist aber der, daß man bei dieser Elementaranalyse höchstens 0,3 g Kohlen verbrennen kann, nach dem Sauer'schen Verfahren aber ca. 1 g. Bei Kohlen, die unter 2% Schwefel enthalten, ver-

⁹²⁾ Inaug.-Diss., Zürich 1908.

⁹³⁾ Lunge, Untersuchungsmethoden, 5. Auflage I, 75.

⁹⁴⁾ Inaug.-Diss., Zürich 1908.

⁹⁵⁾ Z. anal. Chem. 41, Hft. 9. Anleitg. zur vereinf. Elementaranalyse, Hamburg 1906.

einigt man deshalb am besten das Bleisuperoxyd von zwei Verbrennungen und verarbeitet es gemeinsam. Aber auch so erhält man bei Kohlen mit ca. 1% Schwefel nur 30—40 mg Bariumsulfat, und zudem hat man in diesem Fall von zwei Verbrennungen nur eine Schwefelbestimmung und demgemäß keine Kontrolle für ihre Richtigkeit. Auch was Raschheit der Ausführung betrifft, ist die Sauer'sche Methode der Dennstedtschen überlegen, überdies hat das Bleisuperoxyd oft die lästige Eigenschaft, in fein verteiltem Zustande durchs Filter zu gehen. Die Resultate der Untersuchung der Proben Nr. 1 und 3 zeigen ferner, daß hier die Schwankungen im verbrennlichen Schwefel mehr zutage treten, was bei der geringen Menge Substanz, die man verbrennt, begreiflich ist. Dagegen hat die Dennstedtsche Schwefelbestimmungsmethode den Vorteil, daß man sie gleichzeitig mit der Elementaranalyse ausführen kann; doch halte ich es bei Kohlen mit weniger als 2% Schwefel — was auch der häufiger vorkommende Fall ist — für sicherer, die Bestimmung des verbrennlichen Schwefels getrennt von der Elementaranalyse nach Sauer auszuführen.

Tabelle Nr. XIV.

Nr. der Probe	Sauer		Dennstedt		Differenz
		Mittel		Mittel	
1	3,08	3,05	3,68	—	+ 0,63
	3,01		3,56		+ 0,51
			3,13		+ 0,08
2	2,77	2,77	2,74	2,81	+ 0,04
	2,77		2,87		
3	3,24	3,30	3,26	—	- 0,04
	3,35		3,54		+ 0,24
			3,98		+ 0,68
			3,84		+ 0,54
4	5,46	5,39	5,51	5,49	+ 0,10
	5,32		5,47		
5	0,98	0,99	0,92	0,97	- 0,02
	1,00		1,01		
6	1,78	1,82	1,76	1,82	
	1,86		1,87		
7	1,18	1,18	1,18	1,16	- 0,02
	1,17		1,13		
8	0,71	0,69	0,82	0,82	+ 0,13
	0,67		0,81		
9	2,55	2,57	2,62	2,59	+ 0,02
	2,59		2,55		
10	0,88	0,87	0,96	0,98	+ 0,11
	0,86		1,00		
11	1,27	1,27	1,12	1,11	- 0,16
	1,26		1,10		
12	1,10	1,10	1,13	1,15	+ 0,05
	1,09		1,17		

2. Methode von Pfeiffer.

Hempel⁹⁶⁾ wandte zuerst das Prinzip der Schwefelbestimmung in der calorimetrischen Bombe

⁹⁶⁾ Gasanalytische Methoden S. 397.

in der Weise an, daß er die Verbrennung der Probe in einer mit Sauerstoff gefüllten großen Glasflasche vornahm, die mit einem Stopfen verschlossen war, durch den zwei lange Platindrähte gingen. Diese dienten als Elektroden für die elektrische Zündung, und der längere von ihnen trug zugleich ein Platin-körbchen, in dem sich die Kohle befand. Nach erfolgter Verbrennung erzeugte er Unterdruck durch Abkühlen der Flasche mit kaltem Wasser und ließ durch einen Tropftrichter, der sich im Stopfen befand, mit Salzsäure angesäuertes, destilliertes Wasser, das mit etwas Brom versetzt war, einsaugen. Nachdem die durch die Verbrennungsprodukte entstandenen Nebel verschwunden waren, was etwa eine Stunde dauerte, spülte er die Flasche mit destilliertem Wasser aus, filtrierte von der Asche ab und fällte die Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Graefe⁹⁷⁾ änderte diese Methode dahin ab, daß er statt der Platindrähte Kupferdrähte verwendete, die nach seinen Versuchen keine Schwefelsäure binden. Ferner gab er vor der Verbrennung Natriumsuperoxydlösung in die Flasche. Bei seinen Versuchen, die Schwefelsäure auf titrimetrischem Wege zu ermitteln, erhielt er stets zu hohe Werte; wie er vermutet, infolge gleichzeitiger Bildung von Salpetersäure. Die neueste Modifikation dieser Methode röhrt von Pfeiffer⁹⁸⁾ her. Dieserersetzt das Platingefäß zur Aufnahme der Kohle durch einen Asbestnapf und es gelingt ihm so, ca. 1 g Kohle zu verbrennen. Da die Asche hier ziemlich vollständig zurückbleibt, so erhält man nach dieser Abänderung den verbrennlichen Schwefel oder, wie ihn Pfeiffer nennt, den „vergasbaren Schwefel“. Zudem führt er die Schwefelsäurebestimmung auf titrimetrischem Wege aus. Er bestimmt zuerst auf acidimetrischem Wege die Gesamtsäure und in einem aliquoten Teile die Salpetersäure mittels der colorimetrischen Brucinprobe von Winkler⁹⁹⁾. Dabei fand er aber, daß die Menge der letzteren ziemlich konstant und zudem nur gering ist (höchstens 0,02% Schwefel entsprechend), so daß man die Bestimmung derselben weglassen und jeweils einen der Kohlengattung entsprechenden Betrag in Abzug bringen kann. Dagegen ist es notwendig, die Salzsäure, die sich stets aus den Chloriden der Asche bildet, zu bestimmen, was nach der Mohrschen Methode leicht auszuführen ist. Die Zündung bewirkt Pfeiffer nicht auf elektrischem Wege, sondern mittels eines Stückchens brennenden Zunders. Einen Zusatz von Oxydationsmittel fand Pfeiffer unnötig.

Ich verwendete eine Anzahl Kohlen, die mir bei den vorhergehenden Methoden als Versuchsmaterial dienten zur Nachprüfung dieser Methode und bestimmt dabei zunächst die gebildete Schwefelsäure auf gravimetrischem Wege. Die Verbrennung führte ich in einer ca. 8 l fassenden Flasche aus, das Asbestnäpfchen befestigte ich an einem Kupferdraht, der durch den Stopfen ging, und die Zündung bewirkte ich auf elektrischem Wege. Da ich aber besonders bei schwefelreichen Kohlen ziemlich wechselnde Werte erhielt, änderte ich den Apparat etwas ab, indem ich den Asbestnapf an einem

⁹⁷⁾ Diese Z. 17, 616 (1904).

⁹⁸⁾ J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1905, 714.

⁹⁹⁾ Lunge, Untersuchungsmethoden 2, 792.

unten geeignet gebogenen Glassstab befestigte, da ich trotz Graeves Versuchen fürchtete, daß das Kupfer etwas Schwefelsäure binden könnte. Die Zündung bewerkstelligte ich sodann mittels eines kleinen Baumwollfadens, den ich auf die Substanz legte und vor dem Einführen in die Flasche ins Glimmen brachte (wie es auch Graeve vorgeschlagen hat). In die Flasche brachte ich entweder eine gewisse Menge Sodalösung oder Natrium-superoxydlösung; in einem Fall auch bloß destilliertes Wasser, in einem andern Falle Wasserstoff-superoxydlösung, um Anhaltspunkte für die Absorptionsverhältnisse zu gewinnen. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle Nr. XV zusammengestellt (über die titrimetrische Bestimmung siehe weiter hinten).

Tabelle Nr. XV.

Nr. der Probe	Schwefel %	Gravimetrisch Absorptionsmittel	Titrimetrisch	nach Sauer		
1	0,42	50 ccm Wasser	—	3,09		
	0,84					
	2,76	10 ccm H_2O_2 (10% ig)	—	3,01		
	3,30	50 ccm Na_2CO_3 (10% ig)				
	3,04	—	3,01			
	3,51			50% Na_2O_2 (10% ig)		
	3,47					
	3,46	—	3,01			
	3,77			abgeänderter Apparat		
3	3,38	Na_2CO_3	3,54	3,24		
	3,73					
	3,83	Na_2O_2	3,76	3,35		
	3,93					
	3,80	abgeänderter Apparat				
4	5,21	Na_2CO_3	5,39	5,46		
	5,11					
	5,28	Na_2O_2	5,32	5,32		
	5,51					
	5,07					
	5,36	abgeänderter Apparat				
5	1,23	Na_2O_2	—	0,99		
6	1,52	Na_2CO_3	1,69	1,78		
	1,61					
	1,71	Na_2O_2	1,62	1,86		
	1,72					
	1,53	abgeänderter Apparat				
7	1,25	Na_2CO_3	1,15	1,17		
	1,06					
	1,20	Na_2O_2	1,24	1,18		
	1,24					
8	0,57	Na_2CO_3	0,56	0,71		
	0,58					
10	1,30	Na_2CO_3	1,26	0,88		
	1,27					
	1,43	Na_2O_2	1,20	0,86		
	1,22					
11	1,05	Na_2CO_3	1,13	1,28		
	1,16					
	1,20	Na_2O_2	1,04	1,26		
	1,17					

Die ersten drei Versuche zeigen, daß Wasser und Wasserstoffsuperoxyd die Schwefelsäure nicht

genügend absorbieren, wie dies auch Graebe¹⁰⁰⁾ bei Bromsalzsäure gefunden hat. Aber auch bei denjenigen Bestimmungen, wo Natriumcarbonat- oder Natriumsuperoxydlösung verwendet wurde, ist die Übereinstimmung besonders bei schwefelreichen Kohlen keine gute. Die Versuche mit dem abgeänderten Apparat lieferten keine höheren Werte, das Kupfer scheint demnach keine Schwefelsäure zu binden. Die Ursache dieser nicht unerheblichen Differenzen wird wohl darin liegen, daß je nach den momentanen Verbrennungsverhältnissen bald mehr, bald weniger Schwefel in die Verbrennungsgase übergeht.

Da mein Versuchsmaterial zum Teil anomale Proben enthielt und Pfeiffer seine Methode besonders für die Bedürfnisse der Gasindustrie geschaffen hat, so untersuchte ich die Verhältnisse auch bei einigen typischen Gaskohlen (Tabelle Nr. XVI).

Tabelle Nr. XVI.

Nr.	Bezeichnung	Feuchtigkeit	Asche	Brennbares	Gas der Rein-kohle
I.	Saarkohle (Gaswerk Zürich) .	1,70	6,30	92,00	37,55
II.	Saarkohle Dudweiler	1,64	8,33	90,03	35,10
III.	Engl. Kohle Black Star	2,52	4,70	92,78	43,13
IV.	Engl. Kohle Silkestone	3,99	6,85	89,16	38,67
V.	Engl. Kohle Arley	2,91	9,81	87,28	37,89
VI.	Ruhrkohle Prosper	1,55	7,63	90,82	31,38

Bei diesen sechs Kohlen wurde der Gesamt-schwefel nach Brunk bestimmt, der verbrennliche Schwefel gravimetrisch nach Sauer und gravimetrisch wie titrimetrisch nach Pfeiffer (siehe Tabelle Nr. XVII).

Tabelle Nr. XVII.

Nr. der Probe	Gesamt-schwefel nach Brunk Mittel	Verbrennlicher Schwefel		Absorp-tions- mittel	Pfeiffer titrimetr.
		n. Sauer Mittel	n. Pfeiffer Mittel		
I.	0,85 0,87	0,86 0,67	0,65 0,66	0,64 0,62	Na_2CO_3 Na_2O_2
II.	1,48 1,48	1,48 1,22	1,25 1,24	1,13 1,09	Na_2CO_3 Na_2O_2
III.	1,87 1,88	1,88 1,83	1,83 1,83	1,85 1,55 1,62	Na_2O_2 Na_2CO_3 Na_2CO_3
IV.	1,99 2,03	2,01 1,77	1,77 1,77	1,72 1,55 1,69	Na_2O_2 Na_2CO_3 Na_2CO_3
V.	1,86 1,90	1,88 1,62	1,66 1,64	1,67 1,49 1,58	Na_2O_2 Na_2CO_3 Na_2CO_3
VI.	1,09 1,12	1,11 1,00	0,99 1,00	0,94 0,90	Na_2O_2 Na_2CO_3 Na_2CO_3

¹⁰⁰⁾ l. c.

Bei normalen Gaskohlen ist somit die Übereinstimmung eine etwas bessere. Besonders die unter Anwendung von Natriumsperoxyd auf gravimetrischem Wege erhaltenen Werte stimmen meist recht gut mit den nach Sauer gefundenen überein.

Bei den titrimetrischen Bestimmungen nach Pfeiffer wurde davon Umgang genommen, die Salpetersäure auf colorimetrischem Wege zu bestimmen, sondern es wurden jeweils die von Pfeiffer angegebenen Werte in Rechnung gebracht. Auch hier kann im großen und ganzen die Übereinstimmung eine befriedigende genannt werden. Immerhin sind die titrimetrisch erhaltenen Werte um einige Hundertstelprozent unsicher. Die Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure unter Anwendung von Methylorange gibt keinen scharfen Übergangspunkt¹⁰¹⁾, das gleiche gilt von der Bestimmung des Chlors nach Mohr¹⁰²⁾. Demzufolge halte ich es nicht für notwendig, Korrekturen für die Salpetersäure anzubringen, die nach Pfeiffer im Maximum nur 0,02% betragen würden. —

Die Übereinstimmung der bei Parallelversuchen erhaltenen Werte für den verbrennlichen Schwefel ist am größten bei der Sauer'schen Methode; weniger vollkommen bei Dennstedt. Am größten sind die Differenzen, bei höheren Schwefelgehalten, bei Pfeiffer. Die nach Sauer gefundenen Mittelwerte stimmen besser mit den nach Dennstedt ermittelten überein, als mit den nach Pfeiffer. Dies röhrt davon her, daß der sogen. verbrennliche Schwefel nicht als solcher bereits in der Kohle vorhanden ist,

sondern bloß diejenige Menge Schwefel vorstellt, welche beim Verbrennen der Kohle in die Verbrennungsgase übergeht, was je nach den Umständen verschieden sein kann.

Es läßt sich deshalb die Frage aufwerfen, ob die Bestimmung des verbrennlichen Schwefels irgend welche praktische Bedeutung habe. Schon Langbein¹⁰³⁾ gibt an, daß man aus der Verbrennung in reinem Sauerstoff nicht schließen könne, daß die betreffende Kohle in einer Feuerungsanlage unter wechselnden Bedingungen gleichviel Schwefel frei werden lasse. Genauer würde der „freie Schwefel“, wie er ihn nennt, gefunden, wenn man einerseits den Gesamtschwefel, andererseits den in den Herdrückständen zurückbleibenden ermittelte. Ich konnte in der Literatur keine Angaben über das Verhältnis des verbrennlichen Schwefels zu dem in die Rauchgase übergehenden finden, doch sind in diesem Laboratorium bereits dahinzielende Versuche im Anschluß an größere feuerungstechnische Untersuchungen im Gange. Der Ansicht von Pfeiffer¹⁰⁴⁾, daß die nach seiner Methode ermittelte Menge des verbrennlichen Schwefels als Maßstab dienen könne für den Schwefelgehalt des aus der betreffenden Kohle dargestellten Leuchtgases, kann ich nicht beipflichten, weil, wie aus Tabelle Nr. XVIII ersichtlich ist, die Mengen des bei der Destillation verschiedener Steinkohlenproben in der Retorte mit den flüchtigen Bestandteilen (Teer, Pech, Gas) entweichenden Schwefels („flüchtiger Schwefel“) in keinem Zusammenhang stehen mit den nach Sauer und Pfeiffer gefundenen Mengen des „verbrennlichen Schwefels“.

Tabelle Nr. XVIII.

Bezeichnung I.	Gesamt- schwefel II.	Flüchtiger Schwefel III.	Verbrennlicher Schwefel	
			n. Sauer IV.	n. Pfeiffer V.
Pyrenäische Kohle	5,72	3,77	5,46; 5,32	5,21; 5,11; 5,36
Kohle v. Grand Combe	2,28	0,74	1,78; 1,86	1,52; 1,61; 1,71
Penzberger Kohle	4,91	2,63	3,74; 3,72	—
Saarkohle	0,86	0,30	0,65; 0,67	0,64; 0,62
Englische Kohle, Black Star .	1,88	0,86	1,83; 1,83	1,85; 1,55; 1,62

Den Werten in Kol. III für die beiden ersten Proben lagen die Schwefelbestimmungen der in der Versuchsretorte des Gaswerks Zürich aus den betreffenden Kohlen erhaltenen Kokse (Proben Nr. 9 und 10) zugrunde¹⁰⁵⁾; bei den drei letzteren die Schwefelgehalte der betreffenden Tiegelkokse (amerikanische Methode).

Die bei der Leuchtgasfabrikation ins Gas übergehende Menge Schwefel steht somit in keinem Verhältnis zum sogen. vergasbaren Schwefel nach Pfeiffer. Übrigens gibt bereits Muck¹⁰⁶⁾ an,

¹⁰¹⁾ Siehe oben S. 493.

¹⁰²⁾ Treadwell, Lehrb. der anal. Chem., II, 510. — Lunge, Untersuchungsmethoden I, 142.

¹⁰³⁾ Post, Chem.-techn. Analyse, 3. Aufl., I, 43.

¹⁰⁴⁾ J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1905, 714.

¹⁰⁵⁾ Constanțu, Kolb, J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1908, Hft. 30.

¹⁰⁶⁾ Chemie der Steinkohle S. 97.

dass der Koks meistens mehr als die Hälfte des in der Kohle ursprünglich enthaltenen Schwefels zurückhält.

Während also der Wert der Bestimmung des verbrennlichen Schwefels für die Zwecke der Praxis etwas zweifelhaft erscheint, ist die Ermittlung desselben notwendig bei der Elementaranalyse. In den meisten Fällen ist der Gehalt der Kohlen an Aschenschwefel nicht gerade groß; bei schwefelreichen Kohlen kann er aber bis 1% und darüber betragen. Würde man in einem solchen Falle den Gesamtschwefel in die Elementaranalyse einsetzen, so würde der Wert für O + N, der ja aus der Differenz bestimmt wird, um diesen Betrag zu niedrig. Hier ist aber die Schwefelbestimmung nach Sauer oder Dennstedt eher am Platze, da bei der Pfeiffer'schen Methode die Verbrennungsverhältnisse doch nicht die nämlichen sind, wie bei der Elementaranalyse. Doch hat die Pfeiffer'sche Methode den Vorteil, ziemlich

rasch und ohne großen Arbeitsaufwand ausführbar zu sein. Sie kann deshalb in vielen Fällen zur raschen annähernden Orientierung über den ungefähren Schwefelgehalt, besonders bei Gaskohlen, gute Dienste leisten. —

Von den untersuchten Methoden scheint somit, für die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen und Koksen, die oben beschriebene A-

änderung der Methode von Brunck (mit Kobaltoxyd), für diejenige des flüchtigen Schwefels die modifizierte Sauersche Methode (mit Platinkontakt) die zuverlässigste zu sein.

Zürich, 30. Dezember 1908.

Eidgenössische Prüfungsanstalt für Brennstoffe.

Referate.

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

Verfahren zur Darstellung von Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten. (Nr. 206 343. Kl. 12g. Vom 18./7. 1907 ab. Ch emische Fabrik les Etablissements Poulenç Frères in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten, darin bestehend, daß man eine sterilisierte alkalische Lösung von p-aminophenylarsinsaurem Natrium, p-aminobenzolsulfosaurem Natrium oder 1-amino-naphthalin-4-sulfosaurem Natrium oder von Alkalisalzen anderer Aminosäuren der aromatischen Reihe, bei denen der Säurerest und die Aminogruppe in demselben Benzolkern enthalten sind, mit einer alkalisch gemachten wässerigen Chlorgoldlösung vermischt. —

Alkalosalze von Aminosäuren der aromatischen Reihe, bei denen der Säurerest und die Aminogruppe in demselben Benzolkern enthalten sind, sind bisher zur Darstellung kolloidaler Goldlösungen noch nicht benutzt worden. Die erhaltenen Lösungen weisen chemisch keine wesentlichen Verschiedenheiten auf. Vom medizinischen Standpunkte ist aber die Vereinigung von kolloidalem Gold mit Atoxyl besonders zweckmäßig. *Kn.* [R. 682.]

Verfahren zur Entwicklung von Kohlensäure für Bäder. (Nr. 206 508. Kl. 30h. Vom 7./7. 1905 ab. Dr. Leopold Sarason in Hirschgarten b. Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Entwicklung von Kohlensäure für Bäder aus Säuren und kohlensauren Salzen zum Zwecke eines gesteigerten Gehalts der Bäder an freier Kohlensäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelbestandteile bei Anwesenheit hinreichender Mengen wasserlöslicher, indifferenter, die Viscosität des Wassers erhöhender Verdickungsmittel aufeinander einwirken läßt. —

Durch die Zusätze wird die Entwicklung der Kohlensäure verlangsamt und das Absorptionsvermögen des Badewassers für die Kohlensäure gesteigert. Die bisher üblichen Zusätze hatten teils nur die Wirkung, eine zu schnelle Vermischung der Säure mit dem das Bicarbonat gelöst enthaltenden Badewasser zu hemmen (Zusatz von Chlormalcium), teils durch Capillarwirkung die Kohlensäure an zu raschem Entweichen zu verhindern (Austreiben der Kohlensäure durch humussäurehaltigen Moorschamm). Sie ergaben aber keine gesteigerte Absorption der Kohlensäure durch Vermehrung der Viscosität des Badewassers. *Kn.* [R. 690.]

Verfahren zur Darstellung von 1-Aryl-2,4-dialkyl-3-halogenmethyl-5-pyrazolonen. (Nr. 206 637. Kl. 12p. Vom 3./10. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1-Aryl-2,4-dialkyl-3-halogenmethyl-5-pyrazolonen, darin bestehend, daß man Halogene auf 1-Aryl-2,4-dialkyl-3-methyl-5-pyrazolone einwirken läßt und aus den entstehenden Additionsprodukten Halogenwasserstoff abspaltet. —

Das Halogen ist überraschenderweise in eine der Alkylgruppen und nicht in das Aryl eingetreten, wie durch Abbau hat nachgewiesen werden können. Die Austauschfähigkeit des Halogens macht die neuen Körper zu wertvollen Ausgangsmaterialien für therapeutische Präparate. *Kn.* [R. 702.]

Verfahren zur Darstellung von cholsaurem Cotarnin.

(Nr. 206 696. Kl. 12p. Vom 29./9. 1907 ab. F. Hoffmann-La Roche & Co. in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von cholsaurem Cotarnin, dadurch gekennzeichnet, daß man Cotarnin und Cholsäure in annähernd molekularen Mengen bei gewöhnlicher Temperatur in einem Lösungsmittel aufeinander einwirken läßt. —

Bisher sind zu gynäkologischen Zwecken (Stillung von Uterusblutungen) das salzsaure und das phthalsaure Cotarnin verwendet worden, deren ersteres nur durch seinen Cotarningehalt wirkt, während das phthalsaure Cotarnin die styptischen Eigenschaften beider Komponenten vereinigt. Bei dem vorliegenden Präparat dagegen wird die styptische Wirkung des Cotarnins durch die kontrahierende der Cholsäure kräftig unterstützt. *Kn.* [R. 708.]

I. 8. Elektrochemie.

G. A. Hulett und Ralph E. De Lewy. Die Reduktion von Cadmium durch Quecksilber und die elektromotorische Kraft des Cadmiumamalgams. (J. Am. Chem. Soc. **30**, 1806—1827. [Sept.] Dez. 1908. Princeton.) *Wr.* [R. 407.]

Richard Lorenz. Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode. (Z. f. Elektrochem. **14**, 781—783. 27./11. 1908. Zürich.)

Die freie Energie der Wasserbildung hat kürzlich H a b e r thermodynamisch zu 1,23 Volt berechnet. Ausnahmslos geben aber die Knallgasketten Werte für die EMK, welche kleiner sind, als der freien Energie entspricht. Verf. sucht die Ursache bei der Sauerstoffelektrode. Er fand gemeinsam mit H a u s e r , daß Silber, Nickel, Kupfer, Eisen, Blei,