

fähigkeit) eine rein additive Eigenschaft der Ionen ist, und daß sich die Giftwirkung von Salzgemischen in der allereinfachsten Weise durch Addition der Giftwirkung der Grundbestandteile ermitteln läßt.

Zum Schluß gebe ich, um die Entwicklung des Gedankens der Salzgemische noch einmal zusammenhängend zu zeigen, eine Zusammenstellung der hierauf bezüglichen Patente in Stichworten.

### I. Ältere Gruppe:

- Dänemark: 1904 Nr. 6318, Albrechtson: Kochsalz und Salpeter.  
 Deutschland: 1878 Nr. 8166, Franks: Kalkmilch und Urin.  
 1885 Nr. 33700, Röper: Kalkmilch, Urin und Soda.  
 Frankreich: 1853 Real: Chlorzink, Kupfervitriol, Alaun.  
 1863 Vannequé: Kupfervitriol, Eisensulfat, Alaun, Kalkmilch, Knoblauch.  
 1864 Bazine: Metallsalz und Alaun.  
 1865 Megré: Zinksulfat und Alaun.  
 1865 Vannequé: Kupfervitriol, Pottasche, Seesalz, Kalkmilch, Alaun.  
 1883 Koch und Herre: Eisensulfat, Kochsalz, Alaun.  
 England: 1876 Sainsbury: Kupfervitriol, Alaun, Natriumbromid und -jodid.  
 1876 Alexander: Bleisulfat, Ammoniumphosphat, Calciumchlorid, Sublimat, Soda.  
 1904 Pryor: Sublimat, Eisensulfat, Salzsäure.

### II. Hasselmannguppe:

- 1896: Hasselmann und Sonnenmann: Eisenvitriol und schwefelsaure Tonerde, danach Chlорcalcium und Kalkmilch.  
 1898: Hasselmann: Adlervitriol und schwefelsaure Tonerde und Kainit bei 140°.  
 1904: Wolman: wie vor, aber bei niedrigeren Temperaturen.  
 1908: Marmetschke und Brüning (B.-M.-Verfahren): Chlorzink, Kupfervitriol und Alaun.  
 1911: Hasselmann: Eisenchlorid, Ammonium und Magnesiumchlorid.

### III. Gruppe: Zusätze zum Neutralisieren freier Säuren:

- 1904: Wolman: Zusatz von Ammoniumacetat oder Ammoniumformiat.  
 1907: Wolman: Schwermetallsalze mit Fluornatrium.  
 1907: Malenkowicz: Schwermetallfluoride mit Kaliumfluorid.  
 1907: Wolman: Metallsalze mit Flüssäure.  
 1907: Malenkowicz: Die Holzkonservierung im Hochbau.  
 1907: Diamand: Zusatz von Sulfitablaage.  
 1906: Wolman: Zufügung organischer Verbindungen, wie von Kresolen.

### IV. Gruppe: Gemisch organischer und anorganischer Verbindungen:

- 1902: Gaily: β-Naphthol und Fluornatrium.  
 1912: Meister Lucius & Brüning: Phenole und ligninsulfosaure Salze.  
 1913: Bayer & Co.: Chlorphenolquecksilber.  
 1913: Grubenholzprägnierung: Fluor-, Phenol- und Chromsalze.  
 1914: „ Phenol-, Polynitrophenole und Fluorsalze.  
 1915: „ Fluor-, Naphtholverbindungen und Paraformaldehyd.  
 1911: „ Ammonium-Magnesiumsalze mit Phenol-, Naphthol- und Fluorverbindungen.

[A. 205.]

## Merkwürdige Beobachtungen bei der Verbrennung von Holzkohle mittels Salpetersäure.

Von FRIEDRICH C. G. MÜLLER, Brandenburg.

Holzkohle läßt sich im schwer schmelzenden Glasrohr ebenso bequem und glatt mittels Salpetersäuredampf verbrennen, wie mittels Sauerstoff. In das eine Ende des 15 mm weiten mit einer 20 cm langen Schicht feinkörniger, frisch ausgeglühter Holzkohle beschickten Rohres ist der Hals einer 50 ccm fassenden, 10 g  $\text{KNO}_3$  und 20 g  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthaltenden Retorte mittels eines Kautschukrings dicht eingepaßt. Das andere Ende ist mit einem gekühlten U-Rohr und dieses mit einer Tauchmeßglocke oder einer sonstigen Auffangvorrichtung verbunden. Nachdem das Rohr mit einem Reihenbrenner genügend erhitzt worden, wird mit einer ganz kleinen Flamme aus der Retorte  $\text{NO}_3\text{H}$ -Dampf ausgetrieben, bei dessen Einwirkung die vorderen Kohleteilchen unter lebhaftem Erglühen fortbrennen. Der Zustrom wird so geregelt, daß binnen 1 Minute etwa 500 ccm Gas in die Aufsaugglocke treten.

Eine größere Zahl solcher Versuche wurde von mir durchgeführt und die Gase analysiert, worüber eingehend in der Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht XXXII, 41 berichtet worden. Die beiden letzten Verbrennungen lieferten Gase folgender Zusammensetzung:

$\text{CO}_2$	57,2	55,2	52,2
CO	13,3	14,7	14,0
$\text{H}_2$	4,6	3,4	4,0
$\text{N}_2$	24,9	26,7	25,8
	100,0	100,0	100,0

Der überraschend hohe CO-Gehalt und die Anwesenheit von freiem Wasserstoff steht in Einklang mit den im vorangehenden Aufsatz mitgeteilten Beobachtungen bei der Verbrennung von Holzkohle mit Sauerstoff. Ganz merkwürdig aber ist die neue Beobachtung, daß das wässrige Kondensat im U-Rohr stets stark nach Ammoniak roch und auf 1000 ccm entwickelten Gases etwa 3 ccm Normalsalzsäure zu sättigen vermochte. Eine Theorie dieser Ammoniakbildung dürfte auf Schwierigkeiten stoßen, besonders unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Reaktionstemperatur innerhalb der brennenden Kohlenschicht nicht unter 1000° liegt.

### Eine schulmäßige Analyse der Salpetersäure.

Eine empfindliche Lücke im Bereich des chemischen Unterrichtsexperiments war die, daß man nicht zeigen konnte, daß eine so wichtige anorganische Säure, wie die Salpetersäure, eine Stickstoffsäure ist, geschweige denn, daß ihre quantitative Zusammensetzung der Formel  $\text{NO}_3\text{H}$  entspricht. Die vorstehend beschriebene Verbrennung von Kohle durch Salpetersäuredampf kann nahezu als eine Lösung der Aufgabe gelten. Denn neben 26% N entstehen 52%  $\text{CO}_2$  und 14% CO, woraus sich ohne weiteres das Volumenverhältnis von  $\text{O}_2$  zu  $\text{N}_2$  nahezu wie 2: 5 ergibt. Leider wird durch die erwähnten Nebenreaktionen das Ergebnis stark getrübt. Um dennoch zum Ziele zu gelangen, lag es nahe, die Kohle durch einen geeigneten chemisch einfachen Stoff zu ersetzen. Als solcher fand sich poröses, gekörntes Kupfer. Wenn man dieses statt Kohle in das Verbrennungsrohr bringt und sonst genau so verfährt, wie beschrieben, entweicht in die Auffangglocke reines Stickgas. Das Kupfer ist auf einige Zentimeter unter Erglühen zu Oxyd verbrannt, während die Hauptmenge dahinter rein rot verbleibt. Die Gewichtszunahme des Rohrs entspricht dem Sauerstoffgehalt, die des mit Chlорcalcium beschickten U-Rohrs dem Hydratwasser. Aus diesen Daten ergibt sich nach Vornahme einer kleinen Korrektur wegen der im Apparat vorhandenen gewesenen Luft mit befriedigender Genauigkeit die Formel  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{OH}_2$ , auch wenn die Wägungen mit einer nur auf 0,01 genau gehenden Tarierwaage vorgenommen werden. Der Versuch läßt sich binnen drei Viertelstunden durchführen, wobei selbstverständlich 30 Minuten Leerzeit sind, behufs Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur.

[A. 201.]