

winnen, um die Gesamtmenge des im Körper verankerten Arsens zu berechnen.

Es ist nun noch die Frage zu beantworten, wann das Arsen in die Knochen gelangt.

Im vorliegenden Fall erkrankte der Vergiftete plötzlich 8 Tage vor seinem Tode. Die Vergiftung war also offenbar 8 Tage vor dem Tode erfolgt.

Bekanntlich wird das Arsen nach der Aufnahme durch den Magen- und Darmkanal im ganzen Körper verteilt und besonders in der Leber und den Knochen abgelagert. Aus der Leber verschwindet das Arsen im weiteren Verlauf der Krankheit, um ebenfalls, soweit es nicht ausgeschieden wird, in den Knochen verankert zu werden.

Daß auch schon gleich nach der Vergiftung das Arsen in den Knochen abgelagert wird, zeigt eine weitere Untersuchung, welche im hiesigen Institut im Jahre 1917 zur Ausführung kam und welche aus wissenschaftlichem Interesse bis ins einzelne durchgeführt wurde. Es han-

delte sich um ein 25 Jahre altes Mädchen, dem am Abend vor seinem Tode sein Liebhaber einige Stücke mit Arsen vergifteten Kuchen verabreichte. Ein Fall also, welcher innerhalb von 12 Stunden zum Tode führte (Tab. 2).

Hier wurde nur eine sehr kleine Menge des eingegebenen Arsens resorbiert, während das meiste noch in Magen, Speiseröhre, Dünn- und Dickdarm und besonders in deren Inhalt sich befand. Von den übrigen Organen, welche nicht direkt, sondern nur auf dem Blutwege mit dem Magen- und Darmkanal in Verbindung stehen, sind auch hier schon die Knochen diejenigen Stelle, welche den zweitgrößten Arsengehalt aufweist.

Es soll durch das Gesagte erneut darauf hingewiesen werden, wie wichtig es ist, bei Verdacht auf Arsenvergiftung die Knochen mit in den Bereich der Untersuchung einzubeziehen, da diese nicht nur bei chronischen, sondern auch akuten Vergiftungen einen relativ großen Anteil der eingegebenen Menge enthalten. [A. 121.]

## Über die Umsetzung von Rohphosphat mit Schwefelsäure.

Von Dozent Dr. F. Halla,

Institut für physikalische Chemie der Techn. Hochschule Wien.

In einer sehr schönen Studie über das gleiche Thema gelangt W. Stollenwerk<sup>1)</sup> zu dem Ergebnis, daß die Umsetzung zwischen Schwefelsäure und Tricalciumphosphat in zwei Stufen erfolgt; in der ersten, schnell verlaufenden, werden nur zwei Drittel der als Phosphat in den Prozeß eingeführten Phosphorsäure frei gemacht.

Als Erklärungsmöglichkeiten werden die Bindung von Schwefelsäure als Calciumhydrosulfat oder die Bildung eines Komplexes zwischen ihr und dem unaufgeschlossenen Phosphat ins Auge gefaßt, jedoch später auf Grund besonderer Versuche verneint. Der Autor glaubt schließlich, sein Ergebnis durch die Eigentümlichkeiten des vorliegenden heterogenen Systems erklären zu müssen (l. c. S. 619).

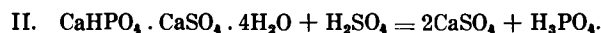
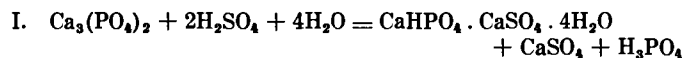
Es scheint jedoch, daß der Schlüssel zu dem Problem in der Existenz eines Doppelsalzes  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  liegt, das von J. Schädler in den vorweltlichen Guanoablagerungen der Cioclovina-Höhle in Siebenbürgen entdeckt, von mir als solches röntgenographisch identifiziert wurde<sup>2)</sup> und für

<sup>1)</sup> W. Stollenwerk, Ztschr. angew. Chem. 40, 613 [1927]. Für den Literaturhinweis sei Herrn Prof. R. J. Meyer, Berlin, bestens gedankt.

<sup>2)</sup> F. Halla, Ztschr. Krystallogr. Mineral., im Druck.

welches der Name Ardealit vorgeschlagen worden ist<sup>3)</sup>. Es stellt ein singuläres chemisches Individuum zwischen den beiden isomorphen Endgliedern  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dar, analog wie der Dolomit zwischen  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$ , nur daß die Rolle von Kation und Anion vertauscht ist.

Danach müßte die Umsetzungsgleichung geschrieben werden:



In der ersten Phase würden 50% der Phosphorsäure frei gemacht, während es erfahrungsgemäß etwa 67% sind; da aber letztere Zahl keinen stöchiometrischen Koeffizienten vorstellt, so wird man wohl annehmen dürfen, daß die weiteren 17% bereits einer gleichzeitigen Reaktion nach II ihr Vorhandensein verdanken.

Da es sich beim Aufschluß um eine Reaktion im heterogenen System handelt, deren Geschwindigkeit durch die Diffusion bestimmt ist, ist der von Stollenwerk (l. c.) festgestellte unimolekulare Charakter der in der Kälte verlaufenden Reaktion nicht im Widerspruch mit unserer Formulierung der Reaktionsphasen.

Wie man sich leicht überzeugt, ist die nach Gleichung I zur Bildung des Doppelsalzes erforderliche Wassermenge unter den Arbeitsbedingungen der Praxis stets vorhanden.

<sup>3)</sup> J. Schädler, Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont., im Druck.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung der Braunkohlenstiftung an der Bergakademie Freiberg i. Sa.

27. Juni 1931.

Mitgliederversammlung im Braunkohlenforschungsinstitut zu Freiberg i. Sa. In der Beiratssitzung wies der Vorsitzende darauf hin, daß die seitherigen jährlichen Zuwendungen seitens der Industrie in Anbetracht der schlechten Wirtschaftslage für das neue Geschäftsjahr beschränkt werden müssen. Die Form der Anlage der Stiftungsmittel wurde genehmigt, ebenso eine Zuweisung aus den Stiftungsmitteln in Höhe von RM. 1000,— an das Brennstoffgeologische Institut (Prof. Dr. Stutzer) zu einem weiteren Ausbau einer Kohlen-sammlung. Hierauf folgten drei Vorträge.

Dr. Bielenberg: „Zur Bestimmung des Wassergehaltes von Braunkohlen aus ihrer Dielektrizitätskonstante.“

Die gemeinsam mit Dr. O. Zdralek durchgeführten Arbeiten ergaben, daß die Kapazitätsmessungen mit steigendem Wassergehalt der Braunkohle frequenzabhängig werden; eine Erscheinung, die auf die ebenfalls zunehmende Leitfähigkeit der Kohlen zurückgeführt werden konnte. Es wurden für Braunkohlen mit zunehmenden Wassergehalten spez. Leitfähigkeiten von  $<10^{-14}$  bis  $>10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Deren Einfluß kann nur durch entsprechende Steigerung der Meß-

frequenz ausgeschaltet werden; Frequenzen von  $\sim 10^6$  Hz sind noch nicht ausreichend. Bei den untersuchten Kohlen bedeutet dies, daß bei Wassergehalten von 18 bis 24% bereits fehlerhafte  $\epsilon$ -Werte auftreten. Diese Grenze ist anscheinend verschieblich in Abhängigkeit von der Hygroskopizität der Kohlen. Jede an den verschiedenen Kohlen beobachtete Leitfähigkeit gleicher Größenordnung ist nämlich an Wassergehalte gebunden, die um so höher liegen, je hygroskopischer die Kohle ist. Die Dielektrizitätskonstante (DK) des hygroskopischen Wassers ist zudem offenbar wesentlich niedriger als 80; demzufolge sind auch wahre  $\epsilon$ -Werte für Kohlen gleichen Wassergehaltes aber verschiedener Herkunft hinsichtlich ihrer Höhe von der Hygroskopizität des Materials abhängig. Eine Wasserbestimmungsmethode für Braunkohle, die sich auf der Änderung aufbaut, welche die DK der Kohle mit wachsendem Wassergehalt erfährt, ist also gegenüber wechselnden Eigenschaften der Kohle innerhalb eines Flözes empfindlich und damit in ihrer Zuverlässigkeit beeinträchtigt. — Die DK der trockenen Kohle wurde zu 1,9 bis 2,0 ermittelt. —

Dr.-Ing. Winkler: „Untersuchungen über die Absiebung von Rohbraunkohlen.“

Die Erkenntnis der Tatsache, daß die Wassergehaltsspanne im Brikettiergut, die ausschlaggebend ist für die Brikettfestigkeit, für eine bestimmte Kohle eine Funktion der Kornzusammensetzung der Rohkohle ist, führte zu weitgehender Aufbereitung der Rohkohle. Neben der Zerkleinerung spielt für die Rohkohlenaufbereitung vor allem die Klassierung eine