Zeitschrift: Schweizerische Polytechnische Zeitschrift

Band: 11 (1866)

Heft: 3

Rubrik: Chemisch-technische Mittheilungen

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

lich gegen einander verschoben (Fig. 14). Durch entsprechendes Drehen des Plättchens wird jedoch auch der Strahl $c^1 a$ um A verschoben und trifft in m ebenfalls mit dem Strahl $c^2 b m$ zusammen. Beim Visiren gewahrt man in diesem Falle beide Objekte senkrecht übereinander (Fig. 15). Wenn nämlich ein Lichtstrahl $r s$ (Fig. 18) auf ein gegen ihn geneigtes Glasplättchen von der Dicke $D = s q$ trifft, so wird derselbe seinem Einfallswinkel, resp. dem Drehungswinkel des Plättchens $p s q = \alpha$ entsprechend um

$$tp. = A = \frac{D}{\cos \beta} \sin (\alpha - \beta)$$

zu seiner frühern Richtung parallel verschoben, wobei $\angle \beta = \angle q s t$ der dem Einfallswinkel α entsprechende Brechungswinkel ist. (Für Glas ist bekanntlich $\sin \beta = {}^2/_3 \sin \alpha$.)

Entspricht nun z. B. der festgesetzten Minimaldistanz des Instrumentes ein Maximaldrehungswinkel des Plättchens $\alpha = 50^0$, und dieser einem Winkel $c = 10$ Minuten, so wird mit Hülfe der vorgetragenen Winkelmessmethode ein Winkel von 10 Minuten in ebenso viele, wenn auch nicht gleiche — doch nach entwickeltem Gesetze stetig wachsende — Theile getheilt, als der Winkel von 50 Grad, nämlich leicht in 3000 Theile, was einer Genauigkeit der Messung von $^1/_5$ bis $^2/_5$ Sekunden entspricht. Es ist aber die Zielfähigkeit eines guten Perspektives von 25facher Vergrösserung erst gleich $^3/_5$ Sekunden (vide Stampfer's Versuche, 18. Bd. der Jahrbücher des Wiener polytechn. Institutes), folglich die Genauigkeit der vorgetragenen Methode zum Messen sehr kleiner Winkel eine grössere, als die Zielfähigkeit der besten Fernrohre.

Das Justiren des Instrumentes würde in einfacher Weise vorzunehmen sein, wenn man an einer geraden Eisenbahnlinie in gleichen Entfernungen Stangen aussteckt, diese einvisirt und sodann die entsprechenden Winkel (α) in eine Tabelle einträgt.

Die Leistungsfähigkeit eines Instrumentes von zwei Fuss Basis ($a b$) und 25facher Vergrösserung ergibt sich bei 6000 Fuss Distanz folgendermassen: Hier ist $\angle c =$ 68 Sekunden; ein Zuwachs dieses Winkels um $^3/_5$ Sekunden gibt einen Distanzzuwachs von 53 Fuss; demnach ist im gegebenen Falle die theoretische Leistungsfähigkeit = 0,9 Prozent; die effektive kann wegen der mehrmaligen Reflexion zu $\varrho . 0{,}9\,\%$ angenommen werden, wobei ϱ zu 1,5 bis 2 anzunehmen sein dürfte.

Beschriebenes Instrument lässt folgende Veränderungen zu:

1) Es könnte das Ocular auf der Axe $b a$ bei o^1 (Fig. 19) angebracht sein. Hierdurch würde zwar für das Bild vom Objektive c^2 etwas an Helligkeit gewonnen werden, allein bei Elevationen des Instrumentes bekäme das Fadenkreuz eine schiefe Stellung, wodurch das Resultat bedeutend beeinträchtigt werden würde;

2) Könnte jedes Objektiv ein eigenes Ocular haben o^1, o^2 (Fig. 20). Die Helligkeit wäre in diesem Falle gar nicht geschwächt, allein es würden wieder Fehler in Folge der hierbei auftretenden Parallaxe des Vertikalfadens entstehen, was durch obige Anordnungen, wie bereits dargethan, vermieden ist;

3) Ein Vorschlag zur Beseitigung dieses Fehlers könnte darin bestehen, jedes Ocular mit einer Ausziehvorrichtung zu versehen; es frägt sich jedoch, ob eine solche so vollkommen hergestellt werden kann, dass beim Verstellen der Röhre jede seitliche Verschiebung derselben gänzlich vermieden werden kann.

Wie nun vorstehende Winkelmessmethode zur Construction von Distanzmessern angewandt ist, so kann dieselbe überhaupt da von Vortheil sein, wo es sich um sehr genaue Messung sehr kleiner Winkel und Linien handelt, wie dies in der Astronomie, in der Physik zur Bestimmung von Coeffizienten u. dgl., sodann in der Spektralanalyse zur relativen Bestimmung der Frauenhofer'schen Linien etc. der Fall ist. (Civ. Ingen.)

Chemisch-technische Mittheilungen.

Dampfapparat im technisch-chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich.

(Hiezu Tafel VII.)

Es ist mir schon häufig vorgekommen, dass Vorsteher chemischer Institute, welche die hiesige Anstalt besuchten, den Wunsch äusserten, von einzelnen Einrichtungen des technischen Laboratoriums, namentlich von dessen Dampfapparaten, Abbildungen zu erhalten, so dass ich die nachfolgende Veröffentlichung für gerechtfertigt halte. Der Apparat ging hervor zunächst aus dem Bedürfniss, gleichzeitig eine grössere Anzahl von Präparaten, namentlich organische, abdampfen zu können, ohne der Gefahr der Verunreinigung mit Staub und Rauch und des Anbrennens ausgesetzt zu sein, welche in einer Anstalt, in der gelernt werden soll, Präparate zu machen, begreiflicherweise sehr gross ist. Bei einer Anzahl von etwa 60 Practikanten, die meist sich mit Darstellung technisch oder pharmazentisch wichtiger Präparate beschäftigen, benöthigt man nicht geringe Quantitäten destillirten Wassers, dessen

Erzeugung ebenfalls dem Apparate zugedacht wurde. Endlich musste auf Warmpressung, auf Warmfiltration, auf Trocknung, auf Destillation von Weingeist, auf Rectification von Aether und andere kleinere Operationen bei Anlage des Laboratoriums Bedacht genommen werden, welche sämmtlich in zweckmässiger Weise nur unter Anwendung von Dampf ausgeführt werden können, darum mit dem Apparate in Verbindung zu bringen waren. Derselbe ist nach meinen Angaben in der Maschinenfabrik der Herren Gebr. Sulzer in Winterthur construirt.

Auf Tafel 7 sind alle Bestandtheile desselben, welche für die Benutzung des Dampfes dienen, in Durchschnitten oder Grundrissen dargestellt.

Fig. 1 senkrechter Längendurchschnitt und theilweise Vorderansicht für Abdampfungen, Dampffiltration und Dampftrocknung. Fig. 2 der Grundriss der gleichen Einrichtung, beide in $1/25$ der wirklichen Grösse.

Fig. 3, 4 und 5 zeigen in $1/50$ Grösse den Dampfkessel im Längen-Querschnitt und Grundriss, die Fig. 3 und 5 gleichzeitig die Stellen des Kessels und der Abdampfeinrichtung und ihre Verbindung miteinander. Der Kessel *A* ist ein gewöhnlicher cylindrischer Niederdruckkessel, im Souterrain des Gebäudes aufgestellt und für Steinkohlenfeuerung eingerichtet. *B* ist das Kamin für denselben. Die Rauchgase können vollkommen senkrecht nach aussen, oder mittelst der Züge *b b* unter den Eisenplatten des Sandbades *C* im Zikzak geleitet, dort zur Erwärmung benutzt und dann erst nach aussen abgeführt werden.

Das Sandbad hat daneben aber, für den Fall, dass der Kessel nicht geheizt wird, eine besondere Feuerung.

D ist die Dampfröhre, durch das Gewölbe des Souterrain in das Laboratorium führend, wo sie sich (vid. Fig. 1 und 2) in der horizontalen nach rechts und links verzweigt. *E E* ist ein eisernes Gestell, in welchem die Kupferpfannen *F F* von vier verschiedenen Grössen eineingehängt sind. Jede dieser Pfannen ist durch ein mit Hahn abschliessbares Rohr *G* mit dem Dampfrohr *D* in Verbindung. Ebenso ist jede derselben durch Rohre *H* mit den Condensationswasserröhren *J* und J^1 verbunden, welche in das Souterrain zurückführen, wo das Wasser zunächst in ein Kästchen *L* zur vollkommenen Condensation und von da in das gemauerte Reservoir *M* läuft. *N* ist eine Pumpe, die durch die Röhre N^1 den Kessel *A* aus dem Reservoir *M* mit Wasser versieht. *K* ist die Zuflussröhre für kaltes Wasser nach dem Behälter *M*.

Ausser den Dampfpfannen *F*, welche nur einwandig sind, sind noch zwei auf der Erhöhung des Gestelles *E* aufgestellte F^1 F^1 mit doppelten Wänden vorhanden, die übrigens ebenso wie die *F* mit dem Dampfrohre *D* und einer der Condensationswasserröhren J^1 verbunden sind.

Die nähere Einrichtung der Pfannen *F* ist die, dass die Dampfzufuhrrohre *g* sich dicht unter dem Pfannenrand in kreisförmiger Biegung anlegen, wie in Fig. 2 *g' g'* deutlicher sichtbar ist. Die Figur 6 stellt eine der grössern Dampfpfannen in $1/10$ Grösse vor. Das Rohr *g' g'* hat nach seiner ganzen Länge innerhalb der Pfannen *F* eine Reihe kleiner Oeffnungen, durch welche der Dampf beim Oeffnen von *g* central in die Pfannen einströmt. Auf den Dampfpfannen sitzen Ringe *o o* knapp an den Rand anschliessend. Diese dienen dazu, Filzringe auf dem Rande festzuhalten. Der Filzring ist um 2—3 Linien breiter, als der Kupferring *o*, so dass er nach innen zu etwas vorspringt. Der Filzring dient dazu, etwas festern Anschluss zwischen der in die Dampfpfannen *F* eingesetzten Porzelanschale und dem Rande der Kupferpfannen zu bewirken. In einem Laboratorium mit vielen Praktikanten kann an einen Verschluss zwischen Dampfapparat und Porzelanschale, wie er sich z. B. bei den sogenannten Beindorff'schen in Apotheken vorkommenden Apparaten findet, nicht gedacht werden, da jeder seine gewöhnliche Schale bringt und aufsetzt. Die Filzringe leiden indess durch die Dämpfe, die freilich nicht immer reine Wasserdämpfe sind, sehr, und werden bald mürbe. Der Dampfverlust ist aber nicht stark vermehrt, wenn sie hinweg gelassen werden. Der aus den Dampfpfannen verlorne und der durch Verdunstung aus den Abdampfschalen entweichende Dampf werden durch zwei der Kamine *B' B'*, welche mit der Einwandung *P* des ganzen Apparates, die aus Holz mit vielen Glas hüren besteht, in Verbindung gebracht sind, grösstentheils abgeführt. Der Abzug der Dämpfe geschieht um so vollständiger, je wärmer diese Kamine sind.

Die Dampfpfannen *F' F'* sind doppelwandig, ihre Leistungen sind aber ziemlich geringer als die der übrigen, da die Wände der Porzelanschalen nicht enge genug an den innern Kupferwänden dieser Pfannen anschliessen. Sie dienen zu langsamern Abdampfungen, zum Trocknen von Niederschlägen, zum Warmhalten von Flüssigkeiten u. s. w.

F'' F'' sind zwei Dampftrichter, ein grösserer und ein kleinerer. Sie bestehen aus viereckigen Kupferkästchen, in welche innen kupferne Konen eingelöthet sind, die unten eine Oeffnung und den Neigungswinkel der gebräuchlichen Glastrichter haben.

Unter denselben werden Brettlagen auf dem Gestelle *E* eingeschoben, auf die die Flaschen gestellt werden, welche das Filtrat aufnehmen sollen. Zwischen dem Konus und dem würfelförmigen Theil des Dampftrichters circulirt Dampf, der durch einen Hahn *G' g'* beliebig abgesperrt werden kann, das Condensationswasser läuft durch *H' H'* nach *J'*.

Endlich ist mit dem gleichen Apparat verbunden das Dampftrockenkästchen *Q*. Es ist aus Gusseisen, mit Asphaltfirniss angestrichen, und besteht aus vier Kammern mit gesonderten Thüren, zum Einstellen von Filtern u. s. w., die getrocknet werden sollen. Zwischen den Wänden der Kammern und den äussern Wänden circulirt der Dampf, der durch *G''* einströmt und theilweise condensirt durch *H''* nach *J'* abfliesst. Das Kästchen ist in die Glaswand des Gehäuses *P* eingesetzt, so dass die Thüren desselben ausserhalb des Glasgehäuses sich öffnen lassen. Andere mit dem Dampfkessel in Verbindung gebrachte Apparate sind in den Fig. 7—12 abgebildet.

Fig. 7 ist ein auf einem Holzfusse stehender Blechcylinder, der als Kühlfass für die aus dem Zinnrohre *R'* kommenden Wasserdämpfe dient. Dieser Apparat dient also für Darstellung von destillirtem Wasser. Das Zinn-

rohr *R'* ist an dem Dampfrohr *R* durch Pflanschen angesetzt und mit Hahn versehen. Es biegt sich zuerst aufwärts, damit nicht mit den Dämpfen Schlammtheile oder undestillirtes Wasser in das Rohr *R'* gelangen könne. Der Kühlcylinder ist mit einem Hahn *o* Fig. 7 in Verbindung, durch welchen stets kaltes Wasser in den untersten Theil des Cylinders zugeführt werden kann, während das laugewordene Kühlwasser durch *o'* oben abläuft und in den Spühlraum geführt wird, wo es, während der Winterszeit namentlich, sehr gute Dienste thut.

Durch den Hahn *o''* kann der Kühlcylinder geleert werden. Das destillirte Wasser läuft durch *p* ab in untergestellte Flaschen.

Fig. 8 und 9 sind zwei vertikale und senkrecht zu einander stehende Durchschnitte durch eine Presse mit horizontal wirkender Schraube. Das Gestell *a a* ist von Holz und an einem Pfeiler des Gewölbes im Souterrain festgemacht. Die beiden Schrauben *b b*, vermöge deren die Pressdeckel gegeneinander geführt werden, können jede einzeln durch die Kurbel *c* oder gemeinsam durch das Getriebe *d*, das in die beiden Getriebe *e e* eingreift, bewegt werden. Die Pressplatten sind gewöhnlich von Holz. Will man unter Anwendung von Wärme, z. B. Oelliefernde Substanzen pressen, so setzt man die gusseisernen Pressplatten *f f* ein. Diese sind hohl und können durch Schläuche mit der Röhre *g g* in Verbindung gebracht werden, welche ihrerseits wieder von der Röhre *R* Fig. 3 und 7 ausgeht.

In Fig. 10 ist der Durchschnitt eines Apparates dargestellt, der zur Rectification rohen Aethers bestimmt ist. Derselbe steht in einem Raume, der ferne von jeder Feuerung ist. *a* ist eine kupferne Dampfpfanne ganz wie die Pfannen *F F* in Fig. 1 und 2. Der Dampf wird ihr zugeführt durch eine Röhre *b*, die durch eine Mauer hindurch gehend von der Röhre *R* Fig. 7 und Fig. 3 abzweigt. Der Raum, worin der Apparat Fig. 10 aufgestellt ist, ist durch zwei Thüren vom Kesselraum getrennt, und vom Kessel selbst mindestens 25' entfernt, so dass grössere Mengen, aus Unvorsichtigkeit zum Verdunsten gelangenden Aethers nicht Feuer fangen können. *b* ist ein Deckel, *c* ein Glasballon, der auf einem Ring steht, und vermöge des aufgesetzten oben durchbrochenen Domes *b* ganz von Dampf umgeben ist, *d* ist der Abkühlapparat, an welchem sich keine Abweichung vom gewöhnlichen zeigt. Das Condensationswasser aus *a* läuft durch *c*, das laue Kühlwasser aus *d* durch *e'* nach *f* in einen Kanal ab.

Der Apparat in Fig. 11, im senkrechten Durchschnitt, und Fig. 12 im Grundriss abgebildet, dient dazu, die häufig sich ergebenden Destillationen von Weingeist aus weingeistigen Extracten vorzunehmen, *a* ist ein Blechkasten mit Asphaltfirniss angestrichen, *b* ist ein Siebboden darin, worauf 3 kleinere Ballons *mmm* aufgestellt werden können, *ooo* sind drei Paar Klappdeckel, die das allzu massenhafte Entweichen des Dampfes verhindern sollen. Der Dampf wird durch *s* eingeführt, eine Röhre, die ebenfalls von *R* Fig. 3 und 7 kommt. *t* ist der senkrechte, aus Blech gemachte cylinderische Kühlapparat, in welchen drei Glasröhren eingekittet sind, die durch Kautschukrohrstücke und die 3 Winkelröhren *vvv* von Glas mit den Flaschen *mmm* verbinden werden. Aus *n* fliesst Kühlwasser nach *x* unten in *t* ein, das laugewordene fliesst durch *y*, das Condensationswasser von dem Dampfkästchen *a* durch *y'* nach *z* und von dort in einen Kanal ab.

Es finden sich ausser dem Beschriebenen noch verschiedene Schlauch-Hahnen an mehreren Stellen des Souterrains und des Laboratoriums, durch welche Dampf ausströmen gelassen werden kann, um zu Heizung von Apparaten zu dienen, die man mit Kautschukröhren anhängt. Für Anwendung überhitzten Dampfes z. B. wird nur ein spiralig gewundenes, in einem gewöhnlichen Kohlenofen liegendes schmiedeisernes Rohr angesteckt; directe Dampfkochungen, oder andere Destillationen, als die mit den beschriebenen Apparaten, lassen sich an verschiedenen Stellen des Laboratoriums ausführen. Ich habe die Absicht in nächster Zeit mit dem Dampfkessel noch eine Einrichtung zu verbinden zur Erzeugung luftverdünnten Raumes, ähnlich dem, welchen v. Liebig in seinem Laboratorium in München errichtete, obwohl einfacher.

Ich habe stets diese ganze Einrichtung sehr schätzenswerth gefunden, sie ist bequem, reinlich, sichert bessere Präparate, und zeigt sich auch im Betriebe sehr einfach und wohlfeil, letzteres in ganz bedeutendem Maase, wenn ich die Kosten damit vergleiche, die durch viele kleinere Kohlenfeuer, bei welchen stets über die Hälfte der Kohlen nutzlos verloren gehen, oder gar durch Gasflammen verursacht würden. By.

Ueber Verwandtschaftserscheinungen bei phosphorsauren Salzen.

Von Dr. J. Piccard, Privatdocent am eidg. Polytechnikum.

Die aus der sogenannten einfachen und doppelten Wahlverwandtschaft resultirenden chemischen Vorgänge sind schon am Ende des vorigen Jahrhunderts, in einer Zeit, wo man nur über wenige Mittel zu ihrer Erklärung verfügen konnte, der Gegenstand verschiedener Hypothesen gewesen. Obgleich die Anzahl der Thatsachen sich seither bedeutend vermehrt und mancher neuer Gesichtspunkt sich eröffnet hat, ist die Lösung dieser interessanten Frage im Ganzen nicht viel weiter vorgeschritten; allgemein gültige Gesetze sind noch nicht entdeckt; heute noch stehen sich wie damals zwei Theorien gegenüber, zu welchen man für die Erklärung jedes einzelnen Phänomens nach Belieben seine Zuflucht nehmen muss.

Bergmann schrieb die Zerlegung eines Salzes durch eine Säure einzig und allein der grösseren Affinität derselben für die Basis zu. Nach seiner Ansicht ferner, verbindet sich sofort die ganze Menge der Basis mit der ganzen Menge der stärkeren Säure, indem die schwächere vollständig in Freiheit gesetzt wird; eine Annahme und Ausdrucksweise, welche ihrer Einfachheit wegen jetzt noch sehr verbreitet ist.

Nach Berthollet's Ansicht dagegen, ist die Affinität zweier Körper zu einander nichts weniger als eine constante Grösse, sie wechselt viel mehr mit den Umständen

und hängt wesentlich von physikalischen Momenten ab, wie z. B. von Temperatur, äusserem Druck, Löslichkeit, Flüchtigkeit und ganz besonders auch vom Mengenverhältniss der auf einander einwirkenden Körper.

Wenn zwei Basen Kali und Ammoniak mit einer zu ihrer vollständigen Sättigung ungenügenden Quantität Schwefelsäure vermischt werden, so geht nach Berthollet nicht die ganze Menge Schwefelsäure zum stärkern Alkali sofort über, es entsteht nicht von vorn herein, wie Bergmann es annahm, schwefelsaures Kali und freies Ammoniak. Die Säure wird viel mehr unter beide Basen vertheilt, so dass zunächst eine Mischung von vier Substanzen: Schwefelsaures Kali, Schwefelsaures Ammoniak, freies Kali und freies Ammoniak in einem bestimmten gegenseitigen Verhältniss entsteht. Es tritt zwischen diesen vier Bestandtheilen eine Art Gleichgewichtszustand ein; wird aber irgend einer derselben z. B. das freie Ammoniak durch Verflüchtigung dem Wirkungskreis der übrigen entzogen, so muss durch Einwirkung des freien Kalis auf das noch vorhandene schwefelsaure Ammoniak eine neue Menge freien Ammoniaks ausgeschieden und auf diese Weise das Gleichgewicht zwischen den übrig bleibenden Elementen wieder hergestellt werden. So geht es fort bis zuletzt alles Ammoniaksalz zerlegt und alle Schwefelsäure an Kali gebunden ist.

Nach dieser Hypothese wäre die Zersetzung des schwefelsauren Ammoniaks durch Kali nicht allein bedingt durch die grosse Affinität des letzteren für die Schwefelsäure, sondern auch wesentlich durch die physikalische Eigenschaft des Ammoniaks, flüchtig zu sein. Auch das dabei erforderliche Erhitzen hätte nicht allein zum Zwecke, die Affinität des Alkalis zur Säure zu vermehren, sondern noch die Verflüchtigung des Ammoniaks zu erleichtern. Derselbe Erfolg müsste sich durch Verminderung des Druckes erreichen lassen.

Die Erscheinungen der doppelten Wahlverwandtschaft bei Salzen erklärt Berthollet auf ähnliche Weise durch das Unlöslichwerden eines der vier möglichen Salze. Nach seiner Ansicht gehen solche Zersetzungen nie auf ein Mal, sondern nach und nach vor sich, und in der That sprechen zahlreiche Thatsachen zu Gunsten dieser Anschauungsweise, z. B. das allmählige Entstehen der Niederschläge.

Während ferner Bergmann auf die Mengenverhältnisse der in Wechselwirkung kommenden Körper kein grosses Gewicht legte und der Ansicht war, dass ein Aequivalent Kali zur vollständigen Zerlegung eines Aequivalents Ammonsalzes unter allen Umständen genügen müsse, und dass jeder Ueberschuss desselben bei der Reaction unbetheiligt bleibe, behauptet Berthollet, dass die Affinität der im Ammonsalze enthaltenen Schwefelsäure zum Kali durch einen Ueberschuss des Letzteren bedeutend gesteigert und die Zersetzung daher erleichtert werden könne.

Die Erfahrung hat ebenfalls über diesen Punkt Berthollet Recht gegeben. Man weiss z. B., dass die Bereitung von Salpetersäure bei Anwendung von viel Schwefelsäure leichter vor sich geht, als bei Anwendung eines einzigen Aequivalentes. Im Folgenden werde ich Gelegenheit haben, ein noch sprechenderes Beispiel solcher Massenwirkungen anzuführen (Versuch I).

Obgleich die Berthollet'sche Theorie nicht mehr zur Erklärung aller jetzt bekannten Thatsachen genügt, so muss man doch erkennen, dass sie eine grosse Anzahl von Thatsachen auf eine eben so einfache als sinnreiche Weise veranschaulicht, und dass sie seit mehr als einem halben Jahrhundert durch keine bessere ersetzt werden konnte. Ja, man muss immer mehr den Scharfblick des genialen Mannes bewundern, der diese Theorie in einer Zeit aufstellte, wo die Chemie kaum im Entstehen war.

Seither hat man sich vielfach bemüht, in der Berthollet'schen Richtung weiter zu gehen, und das Spiel der Verwandtschaften namentlich zwischen Säuren und Basen in einer Lösung zweier Salze zu erforschen. In den wenigsten Fällen ist es aber gelungen, über die wirkliche Vertheilung der verschiedenen Bestandtheile unter einander, mehr als blosse Vermuthungen zu gewinnen. Auch ist es wahrscheinlich, dass dieses mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln sobald nicht gelingen wird; denn wie schwach die Agentien auch seien, welche man zur Trennung der verschiedenen Salze anwenden mag, so bleibt doch immer die Möglichkeit einer innern Veränderung der Mischungsverhältnisse durch diese Agentien selbst nicht ausgeschlossen. Nur unter besonderen Umständen, wo man die Beobachtung gewisser physikalischer Eigenschaften, wie Farbenveränderung, Löslichkeitsverhältnisse etc. verwerthen kann, wird die Ermittelung jener Vertheilung gelingen.

Obgleich man also in den meisten Fällen gänzlich darauf verzichten muss, Einsicht zu bekommen in die innere Constitution einer Lösung von mehreren Stoffen im statischen Zustande, so kann nichts destoweniger ein sorgfältiges Studium der unter dem Einfluss verschiedener Kräfte hervorgebrachten Veränderungen interessante Schlüsse gestatten, namentlich, wenn man damit eine genaue Beobachtung der Quantitätsverhältnisse und physikalischen Umstände verbindet, unter welchen die Zersetzung stattgefunden hat. Auch in praktischer Hinsicht können solche Versuche einen grossen Werth haben.

Was die Wahl der Stoffe betrifft, so lässt es sich zum Voraus denken, dass die mehrbasischen Säuren sich zu diesem Zweck besser eignen werden als die einbasischen, weil sie mehrere Angriffspunkte bieten, und bei ihrer Verbindung mit Basen eine grössere Anzahl von Salzen zu erzeugen im Stande sind, als diese. Der Umstand z. B., dass 1 Aequivalent Schwefelsäure bei der Siedhitze nicht mehr als ein halbes Aequivalent Salzsäure aus dem Kochsalz austreibt, erlaubt auf die Bildung eines doppel-schwefelsauren Natrons zu schliessen.

Jener Grund hat mich veranlasst, mit einer der wichtigsten und interessantesten dreibasischen Säuren, der Phosphorsäure, einige Versuche anzustellen, namentlich über ihr Verhalten gegen Chlorcalcium. Alle im Folgenden beschriebenen Versuche sind bei gewöhnlichem Druck ausgeführt worden; die sub. A bei 100°, sub. B bei der Rothglühhitze und sub. C bei gewöhnlicher Temperatur.

Verhalten des Chlorcalciums gegen Phosphorsäure und der Salzsäure gegen phosphorsauren Kalk.

A. Bei 100° C.

I. Phosphorsaurer Kalk wird bekanntlich durch Salzsäure bei 100° vollkommen aufgelöst. Nicht wenig auffallend ist es daher, dass bei der nämlichen Temperatur auch umgekehrt eine Lösung von Chlorcalcium durch Phosphorsäure unter Bildung von salzsauren Dämpfen vollständig zerlegt werden kann, wenn nämlich die Phosphorsäure in genügender Quantität angewendet wird.

Man ersieht aus diesem Doppelversuch den grossen Einfluss der Quantitätsverhältnisse bei chemischen Reactionen: ein Mal ist die Salzsäure stärker als die Phosphorsäure, sofern sie ein Salz der letzteren zerlegt; ein anderes Mal verhält es sich gerade umgekehrt, indem die Salzsäure durch Phosphorsäure aus ihrem Salze vertrieben wird und zwar in beiden Fällen bei der nämlichen Temperatur. Die chemische Kraft eines Körpers, oder richtiger dessen chemischer Effect hängt also nicht allein ab von der Grösse seiner Affinität für die Substanz mit welcher er sich verbinden soll, sondern auch von der angewandten Masse desselben. Welchen relativen Werth diese zwei Faktoren, wirkliche Affinität und Quantität haben, lässt sich nicht bestimmen. Berthollet nahm das Product beider als Ausdruck des chemischen Effectes an, und bezeichnete dasselbe als chemische Masse.

Aus diesem Versuch leuchtet ferner hervor, welchen Einfluss die Art des Agregatzustandes auf das Resultat einer chemischen Reaction ausübt. Die vollständige Zersetzung des Chlorcalciums ist nur darum möglich, weil die Salzsäure in dem Mass als sie in der Flüssigkeit entsteht, durch Verflüchtigung entfernt werden kann. In der That ist es immer nur eine geringe Quantität Salzsäure auf ein Mal und nicht die ganze Menge derselben, welche durch die Phosphorsäure verdrängt wird, denn es ist ein wiederholtes Eindampfen der Lösung zu diesem Zweck erforderlich. Es ist klar, dass der Kalk sich anfangs zwischen beide Säuren vertheilt, und dass die vollständige Zersetzung nur allmählig unter Bildung verschiedener Zwischenprodukte erfolgt.

Um die Art und Weise, wie jene Vertheilung des Kalkes stattfindet, d. h. den jedesmaligen Gleichgewichtszustand der beiden Säuren und die Zusammensetzung jener Zwischenprodukte ermitteln zu können, muss man die drei Körper in verschiedenen bestimmten Verhältnissen auf einander einwirken lassen.

II. Es wurden desshalb 3 Aequivalent Chlorcalcium mit 1 Aequivalent Phosphorsäure, oder was das Gleiche ist, 1 Aequivalent dreibasisch phosphorsaurer Kalk mit 3 Aequivalent Salzsäure vermischt und einer Temperatur von 100° ausgesetzt.

Sobald die Lösung einen gewissen Concentrationsgrad erreicht hat, entweichen mit dem Wasser Salzsäuredämpfe, was auf die Bildung von saurem phosphorsaurem Kalk nach folgender Gleichung schliessen lässt:

$$3\,CaCl + (3\,HO)\,PO_5 = (2\,HO)\,CaO.\,PO_5 + 2\,CaCl + HCl$$

Es fragt sich nun, ob die Einwirkung hiebei stehen bleibt, oder ob sie weiter geht, ob nämlich das Chlorcalcium auch durch sauren phosphorsauren Kalk zerlegt werden kann.

Man überzeugt sich bald, dass Letzteres in der That stattfindet: es entwickelt sich noch weitere Salzsäure; ein zweites Aeq. Kalk des Chlorcalciums geht zur Phosphorsäure über und bildet mit derselben das unlösliche Bikalkphosphat. Erst wenn alle Phosphorsäure in dieser Form aus der Lösung verschwunden ist, hört die Reaction auf, so dass das letzte Aeq. CaCl unverändert bleibt. Der Gleichgewichtszustand ist alsdann eingetreten:

$$(2\,HO)\,CaO.\,PO_5 + 2\,CaCl = HO\,(2\,CaO)\,PO_5 + CaCl + HCl$$

Die Zusammensetzung des entstandenen Niederschlages ergab sich nach dem Glühen und Wägen desselben aus seiner Kalkbestimmung:

	Gefunden:	Aus der Formel $(2\,CaO).PO_5$ berechnet
CaO	46.2	44.1
PO_5	53.8	55.9
	100.0	100.0

Die vollständige Zersetzung nach obiger Gleichung ist jedoch sehr schwer zu erreichen, denn nach 20 Mal wiederholtem Eindampfen und Befeuchten mit Wasser, konnten noch mittelst essigsauren Urans geringe Quantitäten von Phosphorsäure in der Lösung nachgewiesen werden. Diese Spuren werden allerdings immer unbedeutender, so dass man ihr Verschwinden als die äusserste Grenze des Vorgangs betrachten kann. Vielleicht auch ist das Bikalkphosphat im Wasser nicht ganz unlöslich. Es wäre endlich nicht unmöglich, dass der Phosphorsäuregehalt der Lösung desshalb nicht vollständig verschwindet, weil das Bikalkphosphat in kochendem Wasser sich theilweise in saures und dreibasisches Salz zersetzen könnte; ein Umstand, der den geringen Kalküberschuss im Niederschlag erklären würde *).

III. Durch den vorigen Versuch haben wir erkannt, dass bei der Einwirkung von 1 Aeq. Phosphorsäure auf 3 Aeq. Chlorcalcium zunächst nur 2 Aeq. Chlorcalcium zersetzt werden. Nimmt man dagegen anderthalb Aeq. Phosphorsäure ($3\,PO_5$ auf 6 CaCl), so geht die Einwirkung eine Stufe weiter: es wird alles Chlorcalcium zerlegt, alle Salzsäure ausgetrieben und alle Phosphorsäure als Bikalkphosphat niedergeschlagen. In der Lösung bleibt nichts zurück:

$$6\,CaCl + 3\,(PO_5.3\,HO) = 3\,(2\,CaO.HO.PO_5) + 6\,HCl$$

Bei der praktischen Ausführung des Versuches bemerkt man wie beim vorigen, dass die Vollendung der Reaction als eine Grenze zu betrachten sei, welche sich nur schwer vollkommen erreichen lässt.

IV. Nimmt man endlich 3 Aeq. Phosphorsäure auf 3 Aeq. Chlorcalcium, so erfolgt ebenfalls vollständige Zersetzung des letzteren mit dem Unterschiede, dass in diesem

*) Für die analytische Chemie ergibt sich aus dem Versuch (II) der praktische Wink: wenn bei der Aufschliessung von phosphorsaurem Kalk enthaltenden Substanzen mit Salzsäure die Flüssigkeit zur Trockne (oder nur theilweise) eingedampft wurde, so ist der Rückstand, wenn er auch noch sauer riecht, vor der Behandlung mit Wasser noch mit frischer Salzsäure zu befeuchten, um die möglichenfalls unlöslich gewordene Phosphorsäure wieder aufzulösen.

Fall alle Phosphorsäure als Monokalkphosphat in der Lösung bleibt:

$$CaCl + PO_5.3HO = CaO.2HO.PO_5 + HCl.$$

B. Beim Glühen.

Als Endergebniss der Einwirkung haben wir im Vorigen das Bikalkphosphat erhalten; bei 100° scheint dasselbe auf Chlormetalle nicht weiter einzuwirken. Anders verhält es sich beim Glühen.

Da indess das Chlorcalcium für sich allein zersetzt wird und der Versuch mit Chlorkalium oder Chlornatrium wegen ihrer Flüchtigkeit nicht vorgenommen werden kann, habe ich im Folgenden die schwefelsauren Salze angewandt, welche einer sehr hohen Temperatur vollkommen widerstehen.

V. Glüht man ein inniges Gemenge von 3 Aeq. schwefelsaurem Kalk und 1 Aeq. Phosphorsäure, so werden zunächst wie früher 2 Aeq. Schwefelsäure mit Leichtigkeit ausgetrieben. Die Einwirkung bleibt aber nicht dabei stehen, sie geht eine dritte und letzte Stufe weiter, indem der zweibasische phosphorsaure Kalk auch noch das dritte Aeq. schwefelsauren Kalk unter Bildung von dreibasischem Kalkphosphat zerlegt.

$$3\,CaO.SO_3 + PO_5 = 3\,CaOPO_5 + 3\,SO_3.$$

Während also bei 100° anderthalb Aeq. Phosphorsäure zur vollständigen Austreibung der Salzsäure von 3 CaCl erforderlich waren, ist beim Glühen ein einziges Aequivalent genügend. Eine vollständige Zersetzung erfordert allerdings in praxi sehr viel Zeit, indem die letzten Antheile Schwefelsäure nur mit Mühe ausgetrieben werden können, wie die nachstehenden Angaben es zeigen:

Es wurde durch Auflösen von 1,004 Gr. reine Knochenerde in Salzsäure und Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure ein inniges Gemenge von 1,321 Gyps und und 0,460 Phosphorsäure hergestellt.

$3(CaO.SO_3) + PO_5$ wiegen	= 1,781 Gr.
Nach 10 Minuten Rothglühhitze	= 1,138 »
» 15 » »	= 1,098 »
» 20 » »	= 1,054 »
Aeusserste theoret. Grenze $(3\,CaO)PO_5$	= 1,004 »

Nach einem 20 Minuten lange fortgesetzten Glühen blieben also von 0,777 Theilen Schwefelsäure, die ursprünglich in 1,321 Gyps vorhanden waren, nur noch 0,050 Theile übrig. Der Versuch wurde hier unterbrochen. Mit schwefelsaurem Natron erhielt ich ähnliche Resultate.

Es geht hieraus hervor, dass zur Ueberführung der zweibasischen in dreibasische Phosphate nicht etwa kohlensäure oder Aetzalkalien erforderlich sind, sondern dass schwefelsaure Salze auch das Gleiche thun.

Da bekanntlich Binatriumphosphat entschieden alkalisch reagirt, haben wir hier den Fall, dass Schwefelsäure aus ihren Salzen durch eine alkalische Substanz vertrieben werden kann.

So gross ist das Bestreben der Phosphorsäure, dreibadische Salze zu bilden. *)

C. Bei gewöhnlicher Temperatur.

VI. Durch Vermischen von 3 Aeq. Chlorcalcium und 1 Aeq. Phosphorsäure oder, was zum Gleichen herauskommt, von 1 Aeq. Knochenerde mit 3 Aeq. Salzsäure, bildet sich aller Wahrscheinlichkeit nach, schon bei gewöhnlicher Temperatur, saurer phosphorsaurer Kalk und 1 Aeq. freie Salzsäure. Da aber letztere in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, fehlt der Beweis ihrer Entstehung als solche; sie befindet sich dann in zu geringer Quantität, um durch ihren Geruch mit Sicherheit erkannt zu werden.

Ich brachte nun, um das Vorhandensein von freier Salzsäure nachzuweisen, ohne jedoch die chemischen oder physikalischen Bedingungen des Versuches zu modifiziren, die Mischung unter eine Glocke über Kalihydrat. Die geringen Quantitäten Salzsäure, welche sich durch Diffusion in die Luft verbreiten, werden in dem Maass, als das Kali sie absorbirt, durch neue Dämpfe ersetzt u. s. f., bis die Reaction beendigt ist. Dieser Punkt konnte allerdings nicht beobachtet werden, aber die Bildung eines unlöslichen Körpers lässt keinen Zweifel über den Verlauf der Reaction, welche mit derjenigen vom Versuch II identisch ist:

$$3\,CaCl + PO_5.3HO = HO\,2HO.PO_5 + CaCl + 2\,HCl.$$

Der eingetrocknete Rückstand ist wiederholt zu befeuchten, damit die Zersetzung befördert werde.

VII. Die Zerlegbarkeit des Chlorcalciums durch Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich auf eine andere Weise darthun. Vermischt man nämlich die wässerige Lösung der beiden Substanzen mit Weingeist, so entsteht ein flockiger, anfangs amorpher Niederschlag, der nach einem Tage krystallinisch wird und wesentlich aus $HO\,2\,CaO.PO_5$ besteht (*a*). Wir haben hier den Fall des Entstehens eines alkalischen Niederschlages in mitten einer stark sauren Flüssigkeit. Der gleiche Niederschlag lässt sich aus einer salzsauren Lösung von Knochenerde durch Zusatz von Weingeist erhalten (*b*).

Die geglühten Niederschläge enthielten:

	a	*b*	berechnet aus $2\,CaO.PO_5$
CaO	43.3	43.5	44.1
PO_5	56.7	56.5	55.9
	100.0	100.0	100.0

Eine ähnliche Verbindung wurde schon früher durch Fällen von saurem phosphorsaurem Kalk mittelst Alkohol erhalten und von Einigen als unveränderter $CaO.2\,HO.PO_5$, von Anderen als eine Verbindung des Mono- mit

*) Es lässt sich an diese Thatsache eine practische Bemerkung anknüpfen: die meisten im Handel vorkommenden Knochensuperphosphate enthalten mehr Kalk, als zur Sättigung der Schwefelsäure und der Phosphorsäure (letztere als ein- oder zweibasische Salze) erforderlich ist; manche sogar reagiren nicht einmal sauer (siehe VIII), so dass man bei ihrer Analyse leicht bewogen werden könnte, die organische Substanz durch Glühen, und alsdann die Schwefelsäure im geglühten Rückstand zu bestimmen. Beide Bestimmungen würden jedoch falsch ausfallen, weil unter allen Umständen Schwefelsäure verflüchtigt wird.

dem Bikalkphosphat angesehen. Berzelius gibt ihr die Formel: $(2\,CaO.HO.PO_5) + 2\,(CaO.2\,HO.PO_5)$. Raewsky dagegen: $(2\,CaO.HO.PO_5) + (CaO.2\,HO.PO_5)$. Ich habe dasselbe Salz aus reinem saurem phosphorsaurem Kalk dargestellt (welcher durch Behandlung von Kalkmilch mit wässeriger Phosphorsäure erhalten war). Die geglühte Masse enthielt 42.7% Kalk, was zu der Formel führt $8\,(2\,CaO.HO.PO_5) + CaO.2\,HO.PO_5$.

Welche Rolle der Weingeist bei diesem Vorgang spielt, habe ich wegen Mangel an Zeit bis jetzt nicht näher untersuchen können. Vielleicht wirkt er Phosphorsäure entziehend auf den sauren phosphorsauren Kalk, so dass ein Phosphorsäureäther neben Bikalkphosphat entsteht.

Die Bildung des Aethers durch directes Zusammenbringen von Alkohol und Phosphorsäure geht sonst nur in sehr geringer Quantität vor sich. Sie müsste wahrscheinlich in unserem Fall durch die grosse Neigung des Kalkphosphats, sich unlöslich auszuscheiden, bedeutend unterstützt werden. Vielleicht könnte dieser Umstand zur Darstellung des Aethers mit Vortheil benutzt werden.

VIII. Zur vollständigen Auflösung eines Aeq. Knochenerde (155 Theile) sind bekanntlich 2 Aeq. Salzsäure (73 Theile) nöthig:

$$3\,CaO.PO_5 + 2\,HCl = CaO.2\,HO.PO_5 + 2\,CaCl.$$

Was würde nun geschehen, wenn man auf die nämliche Quantität Knochenerde bloss die Hälfte, nämlich 36,5 Theile Salzsäure einwirken liesse?

Es kann zweierlei geschehen, je nachdem die Einwirkung kurze oder lange Zeit dauert: schüttelt man nämlich einerseits 155 Theile Knochenerde mit 36,5 Theile Salzsäure tüchtig zusammen und filtrirt nach kurzer Digestion, so findet sich, wie zu erwarten stand, im Filtrat genau die Hälfte der gesammten Phosphorsäure aufgelöst.

Lässt man dagegen die nämliche Mischung längere Zeit stehen, so nimmt der Phosphorsäuregehalt der Lösung, nachdem er sein Maximum erreicht hat, allmälig wieder ab und verschwindet zuletzt vollständig. Wir haben hier die sonderbare Erscheinung einer Substanz, welche sich nach kürzerer Digestion mit einer Flüssigkeit in derselben viel reichlicher auflöst, als nach längerer Digestion.

Der Vorgang ist übrigens leicht zu erklären: Anfangs löst sich die eine Hälfte des Trikalkphosphates zu Monophosphat nach obiger Gleichung auf; später setzt sich das lösliche saure Kalksalz mit dem andern ungelöst gebliebenen Hälfte Triphosphat unter Bildung von unlöslichem Biphosphat um:

$$\left.\begin{matrix} CaO \\ CaO \\ CaO \end{matrix}\right\} PO_5 + \left.\begin{matrix} CaO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5 = 2\left.\begin{matrix} CaO \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5$$

Diese Umsetzung wird durch eine gelinde Temperaturerhöhung beschleunigt, in welchem Fall man das zweibasische Salz in der Form eines krystallinischen Niederschlages erhält. Geht dieselbe aber bei niedriger Temperatur langsam vor sich, so schiesst die Verbindung in schönen 2—3 Linien grossen Krystallen an, wie man sie auf keine andere Weise erhalten kann.

Dieses Verhalten der Knochenerde gegen Säuren ist in landwirthschaftlich-chemischer Beziehung von Interesse, indem es erklärt, warum der Gehalt an löslicher Phosphorsäure eines und desselben Superphosphates von verschiedenen Chemikern manchmal sehr verschieden gefunden wird, indem die Quantität löslicher Phosphorsäure wesentlich von der Länge der Zeit abhängt, während welcher man die Substanz mit Wasser digerirt.

Ferner erklärt es, warum der Gehalt an löslicher Phosphorsäure in einem frischen Superphosphat immer grösser als in einem alten gefunden wird, und endlich warum diese Erscheinung nur bei solchen Producten beobachtet wird, bei deren Bereitung eine zur vollständigen Aufschliessung ungenügende Menge Schwefelsäure angewandt wurde, welche also neben löslichem Phosphat noch viel unzersetztes unlösliches Triphosphat enthalten.

Zum Schlusse erlaube ich mir, an ein Mittel zu erinnern, welches sehr geeignet ist, schwache Wirkungen bei gewöhnlicher Temperatur hervorzubringen und desshalb beim Studium der Affinitätserscheinungen mit Vortheil angewandt werden kann: die Dialyse. Leider gebrach es mir an Zeit, um die Versuche mit den phosphorsauren Salzen in dieser Richtung auszudehnen.

Juni 1866.

Färberei und Zeugdruck.

Ueber die Rolle, welche das Kupfer bei der Bildung des Alinschwarz spielt; von Rosenstiel. — Hinsichtlich der Wirkung, welche ein Kupferoxydsalz auf ein Anilinsalz ausüben kann, sind nur zwei Fälle möglich: das Kupfer tritt entweder in Verbindung, und bildet einen integrirenden Theil des Schwarz; oder es wirkt oxydirend, indem es sich selbst reducirt. Was den ersteren Fall betrifft, so habe ich Anilinschwarz dargestellt, indem ich ein Anilinsalz mit einem chlorsauren Salze erhitzte, und zwar mit oder ohne Zusatz von Kupfersalz; das gebildete Schwarz, welches ein dunkelgrünes Pulver ist, enthielt aber niemals Kupfer; übrigens schliesst die geringe Menge Kupfer, welche hinreicht, um Schwarz auf dem Stoffe zu erzeugen, diesen Gedanken schon aus.

Wenn das Kupferoxydsalz als Oxydationsmittel wirkt, so wird es reducirt, es kann dann in Berührung mit einem chlorsauren Salze wieder zu Oxydsalz werden, und so durch seine abwechselnde Reduction und Oxydation als Zwischenmittel zwischen dem chlorsauren Salze und Anilinsalze dienen.

Diese Theorie ist so einfach und so wahrscheinlich, dass sie allgemein Eingang fand; leider stimmt sie nicht mit den Thatsachen überein.

Wie erwähnt, nimmt diese Theorie an:

1) die Reduction des Kupferoxydsalzes;

2) die Wiederoxydation des gebildeten Kupferoxydulsalzes, in Berührung mit der Luft oder dem chlorsauren Salze.

Die letztere Reaction erfolgt leicht und sicher, wenn dem Kupferoxydulsalz ein Lösungsmittel wie Salmiak oder Salzsäure dargeboten ist, eine Bedingung, welche in dem von uns untersuchten Falle realisirt ist. Aber die erstere Reaction kann unter den in der Praxis stattfindenden Umständen keineswegs erfolgen.

Wenn die Reduction erfolgen würde, so müsste in dem gegebenen Falle Kupferchlorür entstehen, welches bekanntlich die Eigenschaft besitzt, das Kohlenoxyd zu absorbiren. Ich habe mich versichert, dass diese Absorption auch in Gegenwart des chlorwasserstoffsauren Anilins erfolgt. Wir haben folglich hiermit ein sehr einfaches Mittel, um zu erfahren, ob eine Reduction des Kupfersalzes stattfindet.

Das für diese Versuche erforderliche Kohlenoxydgas kann man nicht über Quecksilber sammeln, welches an und für sich das Kupferchlorid reducirt; ich sammelte daher dieses Gas entweder in chlorwasserstoffsaurem Anilin, oder in Kupferchlorid.

Meine Versuche ergaben:

1) dass ein kaltes Gemisch von Kupferchlorid und chlorwasserstoffsaurem Anilin das Kohlenoxydgas nicht absorbirt; in der Kälte findet daher keine Reduction des Kupfersalzes statt;

2) ein Gemisch derselben Substanzen, mehrere Stunden lang bei abgeschlossener Luft auf 30° C. erhitzt, absorbirt eben so wenig das Gas;

3) dasselbe Gemisch, welches einige Zeit gekocht hat, gibt Anilinschwarz, und absorbirt alsdann das Kohlenoxyd.

Somit findet unter den in der Praxis gegebenen Umständen zwischen dem Anilinsalz und dem Kupfersalz keine Wirkung statt.

Folgender Versuch zeigt, dass das Kupfersalz nicht das Zwischenmittel zwischen dem oxydirenden Medium und der oxydirbaren Substanz ist:

Wenn man Zeugstückchen, welche mit reinem oder ein Kupfersalz enthaltendem chlorwasserstoffsauren Anilin imprägnirt sind, in einer Atmosphäre aufhängt, die ein wenig Chlor, Ozon oder Antozon enthält, so erhält man Schwarz, und in diesem Falle begünstigt die Gegenwart des Kupfersalzes die Oxydation nicht mehr.

Ich druckte auf Baumwollzeug Gemische von reinem Kupferchlorid und chlorwasserstoffsaurem Anilin, oder von salpetersaurem Kupferoxyd mit salpetersaurem Anilin, und diese Gemische entwickelten kein Schwarz; ich erhielt aber ein mehr oder weniger intensives Schwarz, als ich ein Gemisch von salpetersaurem Kupferoxyd und chlorwasserstoffsaurem Anilin, oder von Kupferchlorid und salpetersaurem Anilin aufdruckte; im letzteren Falle erklärt sich die Bildung des Schwarz durch die Wirkung des Chlors, welches das Gemisch von salpetersauren und salzsauren Salzen erzeugt hatte.

Ich habe nun noch die Wirkung des Kupfers auf das chlorsaure Ammoniak zu untersuchen.

Um mich den in der Praxis gegebenen Umständen so viel als möglich zu nähern, imprägnirte ich Baumwollzeuge mit Auflösungen von reinem chlorsaurem Ammoniak oder solchem, welches ein wenig Kupferchlorid enthielt; nach dem Austrocknen des Gewebes bestimmte ich die Quantität des in einem Quadrat-Decimeter enthaltenen chlorsauren Salzes.

Diese Zeuge wurden in der Luft bei der mittleren Temperatur von 16° C. aufgehängt; man wiederholte die erwähnte Bestimmung von Zeit zu Zeit, und es ergab sich keine Zersetzung des chlorsauren Salzes. Sogar nach fünf Tagen hatte sich die Menge des chlorsauren Salzes nicht geändert. Diess scheint zu beweisen, dass unter den erwähnten Umständen das chlorsaure Ammoniak viel beständiger ist als man gewöhnlich glaubt.

Die Resultate ändern sich aber, wenn man bei der Temperatur von 35° C. operirt. Es ergibt sich dann eine Zersetzung sowohl des reinen als des kupferhaltigen chlorsauren Ammoniaks, aber letzteres zersetzt sich viel schneller: so hatte nach Verlauf einer Stunde das reine chlorsaure Ammoniak 5,5 Proc. und das kupferhaltige 46 Proc. verloren.

Es ist folglich erwiesen, dass das chlorsaure Ammoniak sich in Gegenwart eines Kupfersalzes schneller zersetzt.

Nun bleibt noch die Reaction zu erklären, welche diese Zersetzung hervorbringt.

Zwei Fälle sind möglich:

Erster Fall. — Das Kupfer wirkt auf das chlorsaure Ammoniak wie das Kobalthyperoxyd auf eine Chlorkalklösung, wobei nach Fleitmann ein höheres Kobalthyperoxyd entsteht, welches sehr unbeständig ist und sich augenblicklich in Sauerstoff und ein niederes Hyperoxyd zersetzt, daher eine Chlorkalklösung von 50° C. Temperatur mit einer Spur von Kobaltoxyd eine regelmässige Sauerstoff-Entbindung liefert, indem dieses Oxyd sich fortwährend in das höhere Hyperoxyd verwandelt und wieder auf das niedere Oxyd reducirt. Derselbe Versuch gelingt auch sehr gut mit dem Kupferoxyd. Da das Kobalt- und das Kupferoxyd in gleicher Weise auf den Chlorkalk wirken, so war es interessant, ihre Wirkung auf das chlorsaure Ammoniak zu ermitteln; es ergab sich aber, dass weder das eine noch das andere Oxyd mit etzterem Salze eine Sauerstoff-Entbindung hervorbringt.

Ich wollte jedoch wissen, ob das Kobaltoxyd die Bildung des Schwarz nicht begünstigen könne; eine Portion Druckfarbe für Schwarz mit chlorsaurem Ammoniak wurde daher in drei Theile getheilt: der erste Theil wurde rein aufgedruckt, in den zweiten brachte man eine Quantität Kupfer (in Form von Schwefelkupfer), entsprechend 2 Grm. per Liter, in die dritte ebensoviel Kobaltoxyd. Diese Farben wurden mit Handformen auf dasselbe Gewebe gedruckt und dann der gewöhnlichen Behandlung für Schwarz unterzogen.

Die Druckfarbe mit Kupferzusatz gab ein schönes Schwarz (von derselben Intensität wie dasjenige, welches man mit der freien Chlorsäure erhält), diejenige mit chlorsaurem Ammoniak gab ein schwärzliches Blau, und diejenige mit Kobaltoxyd eine Zwischenfarbe.

Zweiter Fall. — Es kann sich chlorsaures Kupferoxyd bilden, und dieses Salz würde sich leichter zersetzen als das chlorsaure Ammoniak.

Um hierüber Gewissheit zu erhalten, bereitete ich

reines chlorsaures Kupferoxyd, imprägnirte Baumwollzeuge mit seiner Auflösung, trocknete sie und bestimmte den Gehalt an chlorsaurem Salz per Quadrat-Decimeter Zeug. Aus diesen Bestimmungen ging hervor, dass das chlorsaure Kupferoxyd sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht verändert, hingegen rasch bei 35° C.

Das chlorsaure Kupferoxyd wirkt auch rascher als alle anderen chlorsauren Salze auf das Anilinsalz.

Wenn man Gemische von chlorwasserstoffsaurem Anilin und verschiedenen chlorsauren Salzen in dasselbe, auf beiläufig 30° C. erhitzte Wasserbad stellt, so sieht man, dass sich das Schwarz in dem Gefässe bildet, welches das chlorsaure Kupferoxyd enthält, die anderen schwärzen sich nicht bei dieser Temperatur.

Ich habe schliesslich nur noch zu untersuchen, wie sich das chlorsaure Kupferoxyd in den für das Anilinschwarz vorgeschlagenen Gemischen bilden kann.

Wenn man annimmt, dass das Kupfer ursprünglich als schwefelsaures Salz oder als Chlorid vorhanden ist, so lässt sich leicht eine doppelte Zersetzung zwischen demselben und dem chlorsauren Ammoniak annehmen. Nun habe ich wirklich durch Versuche gefunden, dass diese doppelte Zersetzung im gegebenen Falle stattfindet; das Kupferoxyd verdrängt das Ammoniak sogar bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann daher ohne Anstand annehmen, dass in der Druckfarbe für Anilinschwarz chlorsaures Kupferoxyd gebildet und das chlorwasserstoffsaure Anilin durch dieses chlorsaure Salz oxydirt wird.

In dieser Abhandlung glaube ich gezeigt zu haben, dass im Widerspruch mit der gewöhnlichen Annahme das Kupfer nicht als Oxydationsmittel wirkt; dass es keinen constituirenden Bestandtheil der entwickelten Farbe bildet; dass man Anilinschwarz ohne chlorsaures Ammoniak und ohne Kupfer erhalten kann, durch die Wirkung des Ozons, Antozons, Wasserstoffhyperoxyds oder Chlors auf das chlorwasserstoffsaure Anilin; dass in einem Gemisch von chlorsaurem Ammoniak und einem Kupfersalz sich chlorsaures Kupferoxyd bildet; und dass das chlorsaure Kupferoxyd von allen chlorsauren Salzen dasjenige ist, welches am schnellsten und bei der niedrigsten Temperatur auf das chlorwasserstoffsaure Anilin wirkt, sogar kräftiger als die Chlorsäure selbst.

(Bull. de la Soc. industr. de Mulh. V. Dingl. Auszug.)

Billiges Anilinroth für Braun und Modefarben. — Seit einiger Zeit kommt im Handel ein Anilinroth vor, welches zu dem höchst billigen Preise von 25 bis 30 Sgr. per Zollpfund verkauft wird. Die Form ist entweder Pulver oder Krystalle. Die Anilinfarbenfabrik von Joh. Rud. Geigy in Basel, mit deren Fabrikat wir am besten gearbeitet, verkauft dasselbe in Krystallform unter dem Namen Cerise, und haben nachstehende Notizen Bezug auf eben dieses Präparat.

Auflösungsweise. — 1 Pfd. Cerise wird mit 6 Pfd. Essigsäure angerieben und in einer Kruke resp. irgend einem steinernen Gefässe über Nacht in eine warme Flotte eingehängt. Am anderen Morgen gibt man dieses Gemisch in einen Kessel voll heissen Wassers, der ungefähr 15 bis 20 Handeimer fasst, lässt einige Zeit gut aufkochen, schäumt sehr gut ab und decantirt oder filtrirt alsdann. Die so gewonnene braunrothe Flüssigkeit kann nun direct zum Färben benutzt werden.

Das Färben mit der Auflösung von Cerise. — Färbt man Wolle mit der obigen Auflösung, so erhält man direct eine Nüance, welche zwischen Ponceau und Carmoisin liegt: Cerise. Diese Farbe lässt sich beliebig mittelst Fuchsin (bläulich), Orseille oder Persio und Curcuma nüanciren.

Ungleich wichtiger, als die Benutzung der sich direct ergebenden Nüancen, ist die Anwendung dieses Farbstoffes zur Herstellung von braunen Farben, den braunen Ausläufern der Ponceau-, Carmoisin-, kurz aller rothen Schattirungen sowohl, als auch von gewöhnlichem Dunkelbraun.

Die Farben haben das Feuer von Orseille-Braun, stellen sich jedoch noch um die Hälfte billiger, als Rothholz-Braun.

Um 60 Pfd. Wollengarn dunkelbraun zu färben, wurden gebraucht:

2½ Pfd. schwefelsaure Indigolösung (s. unten),
1 Pfd. Cerise,
6 Pfd. Essigsäure.

Schwefelsaure Indigolösung. — 2 Pfd. gepulverter Indigo werden in 8 Pfd. rauchender Schwefelsäure gelöst und dann mit 14 Pfd. Wasser verdünnt.

Das Färben an und für sich ist sehr einfach und geht sehr rasch von Statten, da sich die Garne sehr egalisiren Ein Uebelstand ist der, dass die braune Farbe einigermassen abfärbt, doch lässt sich auch diess vermeiden, wenn man beim Ausfärben etwas Weinstein mit verwendet.

Bei Modefarben und gelbbraunen Farben lässt sich das Cerise auf das Vortheilhafteste als Ersatzmittel für Persio und Orseille verwenden; man gebraucht dabei als Sud Weinstein und Alaun.

Das Cerise von J. R. Geigy in Basel hat sich als das ergiebigste und die schönsten Nüancen liefernde Präparat herausgestellt, wesshalb wir dasselbe mit vollem Recht empfehlen können. (Musterzeitung.)

Sogenanntes Naphtabraun für die Färberei. — Das de Laire'sche Anilinbraun wird selten vom Färber verlangt; einer grösseren Anwendung dagegen erfreut sich bereits ein anderes Braun, welches unter dem Namen Naphtabraun einen billigen, aber geschätzten Handelsartikel abgibt. Es ist dieser Farbstoff nichts Anderes, als ein nicht oder mangelhaft gereinigtes Fuchsin, welches in beliebiger Form geliefert und mit 1 bis 1½ Thlr. per Pfund berechnet wird. Um diesen Farbstoff zu lösen, verfahre man folgendermassen: Man rühre 1 Pfund festes Naphtabraun mit 2 Pfund Essigsäure zu einem gleichmässigen Brei zusammen und bringe diese Mischung in einen Kessel, in welchem man 100 Pfund Wasser zum

Kochen gebracht. Man lasse nun circa 10 Minuten sieden, dann erkalten, filtrire und verwende die filtrirte Flüssigkeit allein oder mit anderen Farbstoffen gemischt zum Färben. Bedauerlich ist, dass die mit Naphtabraun hergestellten Farben nicht echt sind, auch klagen mehrere Drucker über Abfärben der braunen Zeuge; da es jedoch möglich ist, ein helles Carmoisinbraun mittelst Naphta zu erzeugen, was früher nur durch Anwendung von Orseille, Orseille-Extract oder Persio oder von Rothholz mit Alaunsud gelang, und da sich ferner die mit dem neuen Braun versehenen Zeuge durch Fülle und Schönheit der Nüance hervorthun, so wird das Naphtabraun gewiss bald eine ausgedehnte Anwendung finden, zumal der Preis ein verhältnissmässig sehr billiger ist.

(Vogel „Die Entwickelung der Anilin-Industrie".)

Vorzügliches Schwarz auf Baumwollgarn. — Das gekettete Garn wird eine Stunde lang in Loheabkochung ausgekocht. Auf 10 Pfund Garn werden dazu 2 Pfund frischer Lohe gut ausgekocht und durch ein Sieb gegossen. Nach dem Auskochen gibt man die heisse Flotte in eine Kufe, kettet das Garn aus, hängt es an Strippen hinein und lässt es dann, nachdem es mehreremale gestürzt, über Nacht darin liegen. Dann bringt man das Garn auf ein kaltes Eisenbad (2 Pfund Eisenvitriol auf 10 Pfund Garn), zieht 6 Mal um und dreht dann sehr gut ab. Das abgerungene Garn kommt nun auf ein heisses Chrombad, in welchem es 5 bis 6 Mal umgezogen wird. Man rechnet bei der ersten Post auf 10 Pfund Garn ½ Pfund rothes chromsaures Kali; bei der zweiten Post bricht man schon ab und nimmt nur 6 Loth Chromkali. Aus dem Chrombade, in welchem das Garn eine Olivenfarbe annimmt, muss dasselbe sehr gut gespült werden, weil die geringste Spur in dem Garn verbleibenden Chroms die Blauholzflotte bei dem jetzt folgenden Ausfärben brechen und so die Wirkung des Blauholzes theilweise vernichten würde. Man stellt das Ausfärbebad mit 4 Pfund Blauholz und 1 Pfund Quercitron an und färbt heiss aus. Sobald die Flotte ausgezogen, gibt man ein wenig Oel hinein, rührt gut durch, zieht das Garn noch einige Mal um, nimmt heraus, dreht ab und trocknet; das Oel gibt dem Garn Geschmeidigkeit und Glanz.

Dieses Schwarz eignet sich namentlich für solche Waare, wo es auf ein tiefes und sehr echtes Schwarz ankommt. Die Herstellungsweise ist nicht billig und das Schwarz desshalb in wenig Lohnfärbereien gebräuchlich.

(Musterzeitung.)

Düngersubstanzen.

Ueber ein neues Verfahren zur Aufschliessung der Knochen für landwirthschaftliche Zwecke; von Ilienkoff. — Ich theile im Folgenden eine Art der Knochendüngerbereitung mit, welche mir als neu und für einige, namentlich russische Verhältnisse als praktisch erscheint.*)

Im Winter 1864 war ich eingeladen, einige populäre Vorträge über die wichtigsten Fragen der Pflanzenernährung und über die Bedeutung der Düngemittel für Pflanze und Boden im landwirthschafllichen Museum zu Petersburg zu halten. Indem ich über die Wichtigkeit der Phosphate für unsere ausschliesslich dem Kornbau gewidmete Dreifelderwirthschaft mit besonderem Nachdrucke zu sprechen beabsichtigte und auf diesen Gegenstand meine Gedanken richtete, kam ich zur Ueberzeugung, dass in Russland die Nichtanwendung der Knochen als Düngemittel, trotzdem dass dieselben fast überall zu sehr billigen Preisen zu haben sind, hauptsächlich darin ihren Grund hat, dass der russische Landwirth keine Mittel besitzt, dieselben im passenden Zustande bequem zu erhalten. Die Anzahl der Knochenmehlbereitungsfabriken ist verschwindend klein, und die Entfernungen so entsetzlich gross, die Geldausgabe für einen Gegenstand, dessen Nützlichkeit einem ungebildeten Landwirth noch zweifelhaft ist, erscheint so verschwenderisch, dass man sich nicht wundern kann, dass ungeheure Massen von Knochen unbenutzt verloren gehen, und dass die Knochendüngung in Russland fast ganz unbekannt bleibt, nur die Ostseeprovinzen ausgenommen. Die Quantität Knochen, welche ins Ausland ausgeführt wird oder in der einheimischen Zuckerindustrie eine nützliche Anwendung findet, ist höchst gering für das ganze Reich.

Mir schien es wichtig, ein Mittel zu finden, welches jedem kleinen Landwirthe zugänglich wäre, um den Knochen, die er in seiner Umgebung sammeln kann, einen zur Düngung geeigneten Zustand zu geben. Da bei unseren klimatischen Verhältnissen in jeder Haushaltung grosse Quantitäten Holzasche sich anhäufen, so fiel es mir ein, die Zersetzung der Knochen durch Alkalien zu versuchen. Mein erster Versuch bestand darin, dass ich einige Knochen in einer Aetzkalilösung von 10 Proc. Kaligehalt liegen liess. Nach einigen Tagen waren die Knochen sehr stark angegriffen und mit einem Holzspatel konnte man von ihrer Oberfläche eine weiche, dem frisch geronnenen Caseïn ähnliche Masse abschaben; diese weiche Masse mit grösseren Quantitäten Wasser versetzt bildete eine Emulsion; sie bestand aus einer kalischen Osseïnlösung, in welcher der phosphorsaure Kalk im feinsten Zustande suspendirt war. Eine Woche reichte hin, um die Knochen vollständig in solchen Zustand überzuführen. Aehnliche Wirkung leistete ein Gemisch von kohlensaurer Kalilösung und Aetzkalk in passenden Quantitäten genommen, und ich konnte erwarten, dass eine Mischung von Holzasche und Aetzkalk zu einem Brei mit Wasser versetzt

*) Es dürfte wohl kaum nöthig sein, die Aufmerksamkeit der Landwirthe noch besonders auf das Verfahren des Herrn Professors Ilienkoff zu lenken, welches sich durch seine Einfachheit und Zweckmässigkeit für Gegenden, wo Holzasche noch leicht und wohlfeil zu haben, so sehr empfiehlt. Für die vollständige Erweichung der Knochen ist es wichtig, das Gemenge von Kalk, Asche und Knochen stets feucht zu erhalten, und ein Zusatz von Gyps dürfte diesen Dünger für manche Früchte vielleicht wesentlich verbessern. Justus v. Liebig.

auch zersetzend auf die Knochen wirken wird. Bei meinem Vortrage theilte ich diese Thatsachen mit, zeigte auch einige Präparate und ersuchte, in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen, um ein für die Praxis geeignetes Verfahren zu finden. Mein Freund Alexander Engelhardt, dem ich schon früher meine Idee mitgetheilt habe und der auch meinem Vortrage beiwohnte, hat nun wirklich sehr viele Versuche in dieser Richtung angestellt, und ihm gebührt die Ehre, den russischen Landwirthen eine sehr einfache, für jede kleine Wirthschaft ausführbare Zubereitungsmethode der Knochen gezeigt zu haben. Engelhardt hat seine Versuche und die auf denselben begründete Zubereitungsmethode in russischen landwirthschaftlichen Zeitschriften der Oeffentlichkeit übergeben. Ich entnehme daraus folgendes Beispiel:

Enthält die Holzasche 10 Proc. kohlensaures Kali und will man 4000 Pfund Knochen in Arbeit nehmen, so muss man dazu 4000 Pfund Asche, 600 Pfund Aetzkalk und 4500 Pfund Wasser verwenden. Dabei verfährt man auf folgende Weise: man gräbt eine 2 Fuss tiefe Grube von solcher Länge und Breite, dass sie 600 Pfund des Gemisches fassen könnte; nebenbei wird eine zweite um 25 Proc. grössere Grube gegraben. Die Gruben werden mit Bretern ausgelegt. Zuerst löscht man den Kalk zu einem Pulver und vermischt ihn mit der Holzasche; mit dieses Mischung werden 2000 Pfund Knochen in der kleineren Grube schichtenweise bedeckt, die Masse mit 3600 Pfund Wasser versetzt und sich selbst überlassen. Von Zeit zu Zeit setzt man kleine Quantitäten Wasser zu, um die Masse feucht zu erhalten. Bemerkt man, dass diese erste Portion Knochen so weit zersetzt ist, dass sie beim Reiben zwischen den Fingern wie eine schmierige weiche Masse sich zertheilen lassen, so wird die zweite Hälfte der Knochen in der grösseren Grube mit dieser Masse schichtenweise bedeckt und der weiteren Zersetzung überlassen. Ist auch diese zweite Portion Knochen zersetzt, so lässt man die Masse abtrocknen, indem man dieselbe aus der Grube herausnimmt; zuletzt, um ihr eine pulverige Beschaffenheit zu geben, setzt man 4000 Pfund trockenes Torfpulver oder trockene vegetabilische Erde zu. Dieses Gemisch wird mehrere Male umgeschaufelt und kann in diesem Zustande auf die Felder gebracht werden. Der auf diese Weise zubereitete Dünger wird circa 12 Proc. PO^5, 3CaO, 2 Proc. alkalischer Salze und 6 Proc. stickstoffhaltige Substanz enthalten. In der erwähnten Schrift von Engelhardt sind viele Versuche über die Wirkung der Alkalien in ätzendem und in kohlensaurem Zustande auf die Knochen in der Kälte und beim Kochen beschrieben, welche ich nicht weiter berühre, da diese Zeilen nur den Zweck haben, über diese neue Zubereitung der Knochen auf chemischem Wege eine Mittheilung zu machen.

(Aus den Annalen der Chemie und Pharmacie.)

Ueber die Zusammensetzung des sogenannten Westindia-Phosphats, eines angeblichen Mineraldüngers, von Phipson. — Unter dem Namen »WestIndia Phosphate« — der gebräuchlichen Bezeichnung für eine ganze Reihe der verschiedenartigsten phosphorsäurehaltigen Stoffe, welche unter den englischen Landwirthen Absatz finden — kam im Sommer vorigen Jahres eine Substanz in den Handel, welche angeblich aus Amerika eingeführt sein und hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk bestehen sollte. Indessen fand Phipson bei der chemischen Untersuchung zahlreicher, ihm von mehreren Handlungshäusern eingesandter Proben, dass dieses neue Product keine Spur von Phosphorsäure enthält, sondern im Durchschnitte besteht aus:

schwefelsaurem Kalk . . .	65,00
Wasser	13,50
Magnesia	19,00
Eisenoxyd und Thonerde . .	0,86
Chlornatrium	0,70
Sand	0,45
	99,50

Dasselbe enthält also die sämmtlichen Substanzen, aus welchen der Kesselstein von Seedampfschiffen besteht.

Es ist eine sehr eigenthümliche neue Art von Industrie, den aus den Kesseln der grossen Seedampfer ausgekratzten Kesselstein als »Westindia-Phosphat« in den Handel zu bringen und das Publikum dadurch in der frechsten Weise zu betrügen!

Dieses »Westindia-Phosphat« bildet ziemlich harte, mehr oder weniger cylindrische, concave oder convexe, eine feine Streifung zeigende Stücke, welche zum Theil gewissen fossilen Muscheln gleichen, während andere ein ganz anderes Ansehen haben. Die Substanz löst sich in Säuren leicht und vollständig; an destillirtes Wasser gibt sie eine nicht unbedeutende Menge Chlornatrium ab. — Die Kesselsteine der mit Seewasser gespeisten Dampfkessel wurden von Cousté (polytechn. Journal Bd. CXXV S. 258) und von Völcker (Cosmos vom 18. October 1865) untersucht.

(Chemical News.)

Ueber den aufgeschlossenen Peruguano. — Der aufgeschlossene Peruguano, auch Peruguano-Superphosphat oder ammoniakalisches Superphosphat genannt, wird aus dem Peruguano durch Beimischung einer gewissen Menge von Schwefelsäure dargestellt und hat vor dem gewöhnlichen Peruguano die Vortheile

1) dass eine etwaige Verflüchtigung von Ammoniak vollständig gehindert ist;

2) dass fast sämmtliche Phosphorsäure in Wasser leicht löslich ist und daher rasch und gleichzeitig mit dem vorhandenen Stickstoff zur Wirksamkeit gelangt;

3) dass endlich das Präparat ein feines, durchaus gleichmässiges Pulver darstellt und dadurch das Zerstossen und Absieben unnöthig wird, welche Operationen bei dem Peruguano einigen Kostenaufwand und einen nicht unbeträchtlichen Gewichtsverlust verursachen.

Im Durchschnitt zahlreicher chemischer Analysen enthält der aufgeschlossene Peruguano reichlich 10 Proc. lösliche Phosphorsäure und 11 Proc. Stickstoff; die Schwankungen im Gehalte dieser beiden wichtigsten Be-

standtheile betragen in guter Waare nur bis zu 1 Proc. Der Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure ist also um etwa 2 Proc. niedriger, als im reinen Peruguano.

Schon seit längerer Zeit hat man in der Praxis die Beimischung von Superphosphat zum Peruguano, die gleichzeitige Anwendung beider Düngemittel als zweckmässig und vortheilhaft erkannt; eine derartige Mischung ist bezüglich des aufgeschlossenen Peruguanos weniger nöthig und man hat jetzt in diesem Präparat ein treffliches Mittel, um selbst bei Anwendung der geringen Menge von ½ bis 1 Ctr. per Morgen, mit dem nöthigen Quantum guter Erde vermischt und gleichmässig über den Acker vertheilt, besonders die Repspflanzen in der ersten Vegetationsperiode und junge Getreidesaaten rasch zu kräftigen und zur reichlicheren Aufnahme von Nahrung aus anderweitigen Quellen zu befähigen.

Der aufgeschlossene Peruguano ist in guter Qualität von den Gebrüdern Rümelin in Heilbronn für den Preis von 8 fl. 48 kr. per Centner zu beziehen, während der reine Peruguano mit 8 fl. 24 kr. verkauft wird. Dr. E. Wolff.

(Württemb. Wochenblatt für Land- und Forstwirthschaft.)

Prüfungs-, Bestimmungs- und Scheidungsmethoden.

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleis und Zinns. Von Dr. Graeger. — Bekanntlich lassen die Methoden, die die Maassanalyse zur Bestimmung der beiden Metalle besitzt, noch Mancherlei zu wünschen übrig, so dass man immer wieder Veranlassung findet, dieselben wo möglich durch eine bessere zu ersetzen. In dieser Absicht versuchte ich, nach dem Vorgange Gallettis, ob sich nicht auch das Blei durch Ferrocyankalium volumetrisch bestimmen lasse, und ich will gleich hier bemerken, dass meine Versuche zu durchaus befriedigenden Resultaten geführt haben. Der Vorgang bei der Umsetzung erklärt sich aus dem Schema

$$2PbO, NO_5 + 2K, cfCy = 2KO, NO_5 + cfC + 2Pb.$$

Ein Aequivalent Blutlaugensalz zerlegt also 2 Aeq. eines Bleioxydsalzes, mit diesem 1 Aeq. Ferrocyanblei bildend. Das Ferrocyanblei ist in sauren Flüssigkeiten so gut wie unauflöslich, denn als 0,1 C.C. einer $^1/_{10}$-salpetersauren Bleioxydlösung, enthaltend 0,0010357 Grm. Blei, in 100 C.C. Wasser gegeben und hierauf ein Tropfen normales Blutlaugensalz zugesetzt wurde, erschien sofort die ganze Flüssigkeit fast milchig getrübt, obgleich sie jetzt nur 0,000010357 Grm. Blei enthielt.

Eine andere Frage war, ob die Zersetzung eine gegenseitig vollständige, ob nicht die vollständige Abscheidung des Blei durch einen Ueberschuss von Blutlaugensalz bedingt sei. Es wurden, um diess zu entscheiden, 10 C.C. einer $^1/_{10}$-normal salpetersauren Bleioxydlösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure etwas angesäuert worden war, unter die mit $^1/_{10}$-Blutlaugensalz gefüllte Bürette gebracht, und von der Maassflüssigkeit so viel zufliessen gelassen, bis sich durch Eisenchlorid ein Ueberschuss von Ferrocyankalium erkennen liess; es waren verbraucht worden 5,05 C.C. In der abfiltrirten Flüssigkeit entstand durch Schwefelwasserstoff eine erst nach längerer Ruhe am Boden des Glases wahrnehmbare Bräunung. Es war demnach nicht allein alles Blei gefällt, es war darauf auch nicht mehr Ferrocyankalium gegangen, als die obige Gleichung voraussetzte, denn die mehr verbrauchten 0,05 C.C. können füglich als Ueberschuss über die nöthige Menge hinaus angesehen werden. Um aber in Betreff dieses Punktes jeden Zweifel zu beseitigen, wurde der auf einem Filter ausgewaschene Niederschlag von Bleieisencyanür, sammt dem Filter in einem Becherglase mit angesäuertem Wasser übergossen, aufgerührt und hierauf mit Chamäleon titrirt. Bis zum Stehen der rothen Färbung wurden von diesem 2,76 C.C. verbraucht. 10 C.C. der zur Fällung verwendeten Blutlaugensalzlösung verlangten von demselben Chamäleon 5,60 C.C.; es hätten also statt 2,76 C.C. 2,80 C.C. verbraucht werden sollen; diese Differenz ist an sich schon unbedeutend, erklärt sich aber ausserdem hinlänglich aus dem bei der Filtration unvermeidlichen Verlust. Es ist daher von dem Bleiniederschlag auch kein unverändertes Blutlaugensalz mit niedergerissen worden. Bei einem anderen Versuche wurden

3 C.C. $^1/_{10}$-salpetersaures Bleioxyd durch 20 C.C. $^1/_{10}$-Blutlaugensalz, also einen sehr grossen Ueberschuss, gefällt, das Ganze auf 50 C.C. verdünnt, durch ein trocknes Filter in ein trocknes Becherglas filtrirt und je 10 C.C. mit Chamäleon gemessen.

1)	10 C.C.	erforderten	2,0	C.C.	Chamäleon.
2)	10 »	»	1,93	»	»
3)	10 »	»	1,88	»	»
4)	10 »	»	1,95	»	»
		für 40 C.C.	7,76	C.C.;	

oder wenn man die erste Zahl als fehlerhaft heraus lässt, für 30 C.C. 5,76 Chamäleon; für 50 C.C. also 9,6 C.C.; 20 C.C. Blutlaugensalz verbrauchten von demselben Chamäleon 11,2 C.C., hiervon 9,6 abgezogen, bleiben für den Bleiniederschlag 1,60 C.C.; nach der Gleichung hätten 1,5 C.C. Blutlaugensalz verbraucht werden sollen; es wurden also gefunden: $0{,}010357 \times 1{,}6 = 0{,}0165952$ Grm. statt 0,0155355 Grm. Blei.

Hieraus dürfte der Schluss zu ziehen sein, dass man die Bleisalze geradezu durch einen Ueberschuss von Ferrocyankalium fällen, diesen durch Chamäleon zurückmessen und das Fehlende auf Blei berechnen kann. Man hat daher bei Anwendung dieser Methode eine doppelte Controle für die anfängliche Tüpfelanalyse, nämlich: die Titrirung des gewaschenen Niederschlags direct auf Blei, oder die des Filtrats auf den Rest an Blutlaugensalz, beide Male durch Chamäleon.

Auf Zinn, im Zustande als Chlorür, ist die Methode nicht anwendbar, wie aus dem folgenden Versuche hervorgeht.

Es wurden 10 C.C. $^1/_{10}$-Zinnchlorürlösung (Factor 0,89) mit 20 C.C. $^1/_{10}$-Blutlaugensalz versetzt, die Flüssigkeit auf 100 C.C. verdünnt und durch ein trocknes Filter in ein trocknes Becherglas filtrirt.

20 C.C.	dieser	Flüssigkeit	brauchten	1,80 *C.C.*	Chamäleon.
20 »	»	»	»	1,85 »	»
40 »	»	»	»	3,70 »	»
20 »	im Mittel			1,883 »	»
				9,233 C.C.	

Da 5,6 C.C. Chamäleon = 10 C.C. Blutlaugensalz, so entsprechen 9,233 C.C. Chamäleon 16,49 C.C. Blutlaugensalz. Der ausgewaschene Niederschlag titrirt forderte 11,27 C.C. Chamäleon; es waren also im Ganzen verbraucht 20,50 C.C. Chamäleon, wovon 8,9 C.C. auf das Zinnchlorür kommen; für Blutlaugensalz bleiben daher 11,6 C.C. für 11.2 C.C.; es ist also zwar seiner ganzen Menge nach wieder gefunden worden, nur nicht in dem Verhältnisse im Niederschlage, wodurch die Methode brauchbar geworden sein würde. Das Zinneisencyanür ist weit auflöslicher als das entsprechende Bleisalz, so dass, abgesehen von allem Anderen, schon hierdurch allein bei verschiedenen Graden der Verdünnung verschiedene Resultate herbeigeführt werden müssen. Dem entsprechend entsteht daher auch in der von dem Zinneisencyanür abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Schwefelzinn.

Dagegen lässt sich das Zinn, wenn es als Chlorid vorhanden ist, sehr wohl durch Blutlaugensalz volumetrisch bestimmen.

10 C.C. $^1/_{10}$-Zinnchlorür von obiger Stärke wurden mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Chlorid verwandelt, mit 150 C.C. Wasser verdünnt und mit

20 C.C. $^1/_{10}$-Blutlaugensatz versetzt. Schon der erste Tropfen brachte durch die ganze Flüssigkeit eine starke Trübung; unter allmählichem weiteren Zusatz entstand ein ast gelatinöser Niederschlag, der jedoch nicht hinderte, dass sich die Flüssigkeit nach dem Umschütteln ziemlich schnell klärte, so dass man recht wohl an der ausbleibenden Trübung das Ende der Reaction würde beobachten können. Von der auf 200 C.C. verdünnten und hierauf durch ein trocknes Filter und in ein trocknes Becherglas filtrirten Flüssigkeit wurden 3 Mal je 50 C.C., nachdem sie mit Salzsäure versetzt worden war, mit Chamäleon bis zum Erscheinen der rothgelben Lüsterfarbe titrirt.

Es wurden verbraucht:

1)	2,2	C.C.	Chamäleon.
2)	2,1	»	»
3)	2,2	»	»
	2,17	»	im Mittel.
	8,67	C.C.	Chamäleon.

Da 5,6 C.C. gleich waren 10 C.C. Blutlaugensalz, so entsprechen 8,67 C.C. Chamäleon 15,49 C.C. Blutlaugensalz und diese von 20 C.C. abgezogen, bleiben 4,51 C.C. Blutlaugensalz auf das Zinnchlorid. Jene 10 C.C. SnCl mit dem Factor 0,89 würden 4,45 C.C. Blutlaugensalz verlangt haben; gefunden wurde 4,51 C.C., die Differenz beträgt also 0,06 C.C., es wurden also statt 0,026255 Grm. 0,026609 Grm. Zinn erhalten.

Bei Wiederholung dieser Versuche wurden völlig mit obigen übereinstimmende Resultate erhalten, und es machte sich kein Unterschied bemerklich, wenn auch die Verdünnung innerhalb gewisser Grenzen eine sehr verschiedene war. Bei concentrirteren Flüssigkeiten fällt der Zinneisencyanür-Niederschlag geradezu gelatinös aus, auch wirkt alsdann die Salzsäure etwas zersetzend auf das Kaliumeisencyanür ein, ohne dass jedoch hierdurch das Resultat merklich geändert wurde. Es darf daher diese Methode der Zinnbestimmung empfohlen werden, um so mehr, als sich das Zinn weit häufiger als Chlorid, denn als Chlorür der Untersuchung darbietet.

(Journal für prakt. Chemie.)

Nachweisung von Holzgeist im Weingeist. Von J. Th. Miller. — Man löst $1^1/_4$ Grm. $KO.2CrO_3$ in $11^1/_4$ Grm. HO, fügt 20 Tropfen conc. Schwefelsäure und 30 Tropfen des zu untersuchenden Alkohols hinzu. Nach 10 Minuten versetzt man die Flüssigkeit mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, filtrirt, wäscht und fällt die Flüssigkeit durch einen geringen Ueberschuss von Bleizucker. Das Filtrat wird bis auf $7^1/_2$ Grm. eingekocht, dann mit einem Tropfen Essigsäure und etwas Silberlösung einige Minuten lang nahe beim Kochpunkte erhalten. Da eine Trübung der Flüssigkeit nicht nothwendig auf einen Gehalt an Holzgeist schliessen lässt, so giesst man das Probeglas aus, spült es mit reinem Wssser aus, füllt es mit destill. Wasser und sieht zu, indem man das Glas gegen weisses Papier hält, ob der untere Theil des Glases braun gefärbt ist. Im letzteren Fall enthält der Weingeist über 2% Holzgeist. (Ch. News. D. Zeitsch. f. Chem.)

Ueber die Nachweisung von Alkohol in ätherischen Oelen. — Zur sicheren Erkennung der Verfälschung ätherischer Oele mit Alkohol empfahl Puscher im Nürnberger Gewerbeverein Fuchsin, welches in Alkohol sehr leicht, in ätherischen Oelen dagegen unlöslich ist, so dass schon die Beimengung von 1 Procent Alkohol dadurch ermittelt werden kann.

Zur Unterscheidung des Rüböls von Leinöl verwendet Zabludowski zwei Drachmen des fraglichen Oels, schüttelt dieses mit $^1/_2$ Unze Spiessglanzbutter stark durcheinander und mischt dann 1 Unze Ammoniakflüssigkeit hinzu. Wird zu dieser seifenartigen Mischung dann allmählich 1 Unze verdünnte Schwefelsäure (1 : 6) hinzugefügt, so wird, wenn das Oel Rüböl war, die seifenartige Mischung augenblicklich unter Abscheidung des Oeles zersetzt. War das Oel hingegen Leinöl, so erfolgt diese Zersetzung erst nach einigen Stunden. (Soll durch den Gewerbeverein in Hannover geprüft worden sein.)

Neue Reaction auf Traubenzucker. Von C. D. Braun. — Erwärmt man Traubenzuckerlösung mit Kali- oder Natronlauge, mit Baryt- oder Kalkwasser, oder endlich mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so erhält man (in nicht sehr concentrirten Lösungen) eine citronengelb gefärbte Flüssigkeit, die ihre Farbe beim Eintropfen

von Pikrinsäurelösung und bei erneuertem Erhitzen bis zum Kochen in tief blutroth verwandelt. Von den genannten basischen Agentien wirkt Natron- oder Kalilauge am kräftigsten.

Für den praktischen Chemiker ergibt sich aus diesem Verhalten der Pikrinsäure eine recht brauchbare Reaction zur Nachweisung der Glucose. Die Pikrinsäurelösung bereitet man hierbei am besten von der Concentration, wie ich dieselbe zur Nachweisung von Blausäure benutzte, so dass auf 1 Theil Säure 250 Theile Wasser kommen. Man verfährt bei der Prüfung zweckmässig in der Weise, dass man in die mit etwas Natronlauge versetzte Traubenzuckerlösung, nachdem sie auf etwa 90° Cel. erhitzt worden ist, ein Paar Tropfen Pikrinsäurelösung gibt und dann zum Kochen erhitzt. War die Traubenzuckerlösung nur einigermassen concentrirt, so erhält man jetzt eine intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit, während die Farbe in verdünnten Traubenzuckerlösungen tief roth erscheint. Da Rohrzucker dieses Verhalten durchaus nicht zeigt, so dürfte sich für den Praktiker hiervon ein einfaches Mittel ableiten, um Traubenzucker in Rübenzucker u. dgl. zu erkennen. Für den praktischen Arzt wird die neue Reaction ebenfalls von Interesse sein, um in gegebenen Fällen zu entscheiden, ob ein fraglicher Harn diabetisch sei oder nicht. Ich hatte verschiedene Male Gelegenheit, den Harn von an Diabetes mellitus Leidenden zu prüfen und erhielt unter Anwendung obiger Reaction eine sehr stark roth gefärbte Flüssigkeit. Wie Traubenzucker zeigt auch Fruchtzucker und Milchzucker die schöne Reaction, nicht aber Rohrzucker und Mannit. (Zeitschr. f. analyt. Chemie.)

Bestimmung des Kupferoxyds als metallisches Kupfer. Von Dr. Alex. Classen. — Wendet man zur Reduction einer Kupferoxydsalzlösung metallisches Zink an, so ist es vor allen Dingen erforderlich, dass dasselbe sich in Säuren vollkommen löst und keine Kohle u. s. w. hinterlässt. Die Darstellung von ganz chemisch reinem Zink ist jedoch etwas umständlich, wesshalb ich versuchte, das Zink durch Cadmium zu ersetzen. Letzteres bietet den Vortheil grösserer Reinheit und löst sich nicht so stürmisch in Säuren, als Zink es thut. Wendet man zur Reduction Cadmium an, so scheidet sich das Kupfer meist als schwammige Masse, oft aber auch ganz krystallinisch aus und lässt sich durch Decantation leicht reinigen. Die Stangenform ist dem gewalzten Metalle vorzuziehen, weil letzteres, besonders wenn die Lösung stark sauer ist, leicht in kleinere Stückchen zerfällt und dann schwieriger zu entfernen ist. Vielleicht wäre das Cadmium auch mit Vortheil bei Kupfer und Zink haltenden Legirungen zur Bestimmung des Kupfers anzuwenden. Die Fällung selbst ist eine vollständige, man überzeugt sich davon leicht durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu der farblosen Flüssigkeit. Eine geringe Menge nicht reducirten Kupferoxyds wird durch die blaue Färbung der Flüssigkeit auf diese Weise leicht angezeigt.

(Journal für prakt. Chemie.)

Beitrag zur Unterscheidung der fetten Oele; von J. Nicklès. — Im Handel kommt unter dem Namen Aprikosenöl ein aus dem Süden zu uns gelangendes Fettöl vor, welches dem sogenannten Süssmandelöle*) gleicht, und, obgleich es billiger ist als dieses, die wesentlichsten Eigenschaften desselben besitzt. Es ist daher nicht zu verwundern, dass das aus dem Droguenhandel oder aus Apotheken bezogene Süssmandelöl stets eine mehr oder weniger bedeutende Menge Aprikosenöl enthält.

Im Verlaufe der Untersuchung eines verdächtigen Oeles fand ich eine Reaction auf, welche allerdings auch andere Fettöle zeigen, die aber dem Aprikosenöl in sehr hohem Grade eigen ist, nämlich mit gepulvertem Kalkhydrat**) eine Emulsion zu bilden, welche, selbst in der Kälte, nach und nach eine salbenartige Consistenz annimmt. Mandelöl hingegen bildet mit dem genannten Reagens keine Emulsion, sondern bei ruhigem Stehen scheidet sich das Kalkpulver allmählich wieder ab und das Oel nimmt seine frühere Klarheit wieder an.

Enthält aber das Mandelöl eine gewisse Menge Aprikosenöl, so bildet es beim Umrühren mit Kalkhydrat eine Emulsion und setzt nach einiger Zeit eine salbenartige Substanz ab, welche sich in der Kälte abfiltriren lässt; dieselbe entsteht aus dem fremden Oele, denn in reinem Mandelöle bildet sie sich nicht, auch dann nicht, wenn vorher mit Aprikosenöl versetztes Mandelöl von diesem Oele durch Behandlung mii Kalkhydrat und kaltes Filtriren befreit worden war.

Mittelst des Kalkhydrats ist man demnach im Stande, nicht allein die Gegenwart von Aprikosenöl im Mandelöle nachzuweisen, sondern auch beide Oele von einander zu trennen. Wenn nun aber eine solche Trennung in chemischer Hinsicht von Nutzen sein kann, so ist diess vom ökonomischen Standpunkte aus keineswegs der Fall, indem die Behandlung mit Kalkhydrat diese Fettkörper zum Ranzigwerden prädisponirt.

Die salbenartige Substanz, welche weder ein Oel, noch eine Seife ist, schmilzt im Wasserbade zu einer klaren, beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit, welche leichter ist als Wasser und daher auf kochendem Wasser in einer zusammenhängenden Schicht schwimmt. In heissen Oelen löst sie sich, scheidet sich aber beim Erkalten derselben in Form einer mehr oder weniger starken weissen Trübung wieder aus, die sich durch Filtriren beseitigen lässt.

Da sie im Wasserbade schmilzt, so kann man sie vom überschüssigen Kalke leicht und einfach durch Filtriren in

---

*) Zur Gewinnung des Süssmandelöles wählt man frische Mandeln aus und nimmt ohne Unterschied süsse und bittere Mandeln; denn alles in ihnen enthaltene Fettöl ist, welchen Geschmack sie auch selbst haben mögen, süss. Gewöhnlich gibt man den bitteren Mandeln vor den süssen den Vorzug, da sie billiger sind und die Parfümeurs die Pressrückstände wegen ihres feinen Geruches gerne kaufen. (Vergl. „Die Fette. Lehre von den natürlichen Fettkörpern, welche technische Anwendung finden. Nach Theod. Chateau bearbeitet von Dr. Hugo Hartmann. Leipzig 1864.“)

**) Das angewendete Kalkhydrat wurde in reinem Zustande einfach durch Löschen von gebranntem Kalk mit destillirtem Wasser dargestellt. Das erhaltene Product war pulverförmig und enthielt 24 Proc. Wasser, entsprechend der Formel CaO, HO.

der Wärme mit Anwendung eines dazu eingerichteten Trichters (z. B. mit dem Plantamour'schen Wasserbadtrichter) befreien. In diesem Zustande ist die in Rede stehende salbenartige Substanz in Schwefelkohlenstoff löslich, namentlich wenn sie in einem Oele suspendirt ist.

Von Mineralsäuren wird sie bei Anwendung von gelinder Wärme zersetzt, indem die Säuren sich mit der Kalkerde verbinden; dann wird das Aprikosenöl wieder frei, hat aber die Eigenschaft, mit Kalkhydrat eine Emulsion zu bilden, nicht verloren.

Bei der Untersuchung eines Mandelöls, welches des Versatzes mit einer merklichen Menge Aprikosenöl verdächtig ist, verfahre ich, um die Gegenwart des letzteren nachzuweisen, folgendermassen: Etwa 10 Grm. des zu prüfenden Oeles schüttle ich mit einer geringen Menge (etwa 1,5 Grm.) Kalkhydrat, erhitze dann im Wasserbade oder auf andere Weise, aber vorsichtig, so dass das Oel nicht über 100° C. erwärmt wird, und filtrire nun warm, entweder in einem Trockenschranke oder durch einen Wasserbadtrichter, damit die salbenartige Substanz in Lösung bleibt.

In den meisten Fällen wird die ölige Flüssigkeit nach dem Filtriren beim Erkalten trübe und weiss, was man natürlich durch Eintauchen des das Oel enthaltenden Probirgläschens in kaltes Wasser oder besser noch in Eis, beschleunigen kann.

Ist die Trübung einmal da, so kann man sie nach Belieben durch Erwärmen und Abkühlen zum Verschwinden bringen und wieder erscheinen lassen, so dass man mit einem solchen Präparate eine Art von Thermometer anfertigen kann, dessen äusseres Ansehen gewisse feste Temperaturgrenzen erkennen lässt.

Mittelst des beschriebenen Verfahrens ist man leicht im Stande, einen Zusatz von 1 Proc. Aprikosenöl zu entdecken; die im Handel vorkommenden Mandelöle enthalten indessen stets weit mehr, denn sonst würden sie zu höheren Preisen verkauft werden.

Wenn auch alle Fettöle die Eigenschaft besitzen, mit Kalkwasser eine Emulsion zu bilden, so zeigen sie doch nicht das gleiche Verhalten gegen gepulvertes trocknes Kalkhydrat. Das Süssmandelöl ist übrigens nicht das einzige Oel, welches diese Ausnahme macht; denn ebenso verhalten sich Olivenöl und Colzaöl.

Hanföl, Mohnöl, Erdnussöl, Wallnussöl und Leinöl geben mit Kalkhydrat mehr oder weniger von dieser salbenartigen Masse; Baumwollsamenöl gibt aber nur sehr wenig.*) Ich muss indessen bemerken, dass ich hinsichtlich des Ursprungs und der Reinheit dieser Oele weit weniger sicher bin, als diess bezüglich des Olivenöls, des Colzaöls, des Süssmandel und des Aprikosenöls, welche ich zu meinen Versuchen angewendet habe, der Fall ist.

Ricinusöl bildet mit Kalkhydrat binnen kurzer Zeit ein sehr dickes Coagulum. Ebenso verhält sich das Harzöl, welches allerdings nicht zu den Fettkörpern gehört.

*) Ueber das Baumwollsamenöl siehe Dingler's polytechn. Journal Bd. CLXXVI. S. 233.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass bei einer Temperatur unter 100° Celsius:

1) pulverförmiges Kalkhydrat auf Colzaöl, Olivenöl und Süssmandelöl ohne Wirkung bleibt;

2) dieses Reagens in anderen Oelen, besonders in Aprikosen- und Ricinusöl, ein mehr oder weniger dickes Coagulum bildet, welches in heissen Fettölen löslich ist, sich aber aus denselben beim Erkalten wieder ausscheidet;

3) dieses Coagulum durch Filtriren sich abscheiden und isoliren lässt, so dass es möglich ist, das theurere Oliven- und Süssmandelöl von dem billigeren Aprikosenöl zu befreien;

4) dieses Coagulum selbst dann noch entsteht, wenn das nicht coagulirbare Oel nur etwa ein Procent Aprikosenöl enthält.

Diese Thatsachen können in allen den Fällen verwerthet werden, wo nachgewiesen werden soll, ob ein durch Kalkhydrat nicht coagulirbares Oel mit einem durch dieses Reagens gerinnenden oder eine Emulsion gebenden Oele versetzt worden ist. Ein Beispiel dieser Verfälschung haben wir im Mandelöle gehabt; auch Olivenöl und Colzaöl sind derartigen Versätzen nicht weniger unterworfen.

(Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse. D. Dingl. Auszug.)

Technische Literatur.

Aus dem Verlage von B. F. Voigt in Weimar:

Ideen zu neuen Schaufenstern, Waarenauslagen und Ladenvorbauen. Mit Detailzeichnungen auf 24 Tafeln und erläuterndem Texte. Entworfen und bearbeitet von Andreas König, Maurermeister in Koburg. 1866. — Eine kleine hübsch ausgestattete Sammlung derartiger Gegenstände, die recht brauchbare Motive enthalten.

Die Metallwaaren-Industrie und ihre Betriebseinrichtungen auf dem Höhepunkte jetziger Vervollkommnung. Zusammengestellt und herausgegeben von Ulrich Köstlin, Metallwaarenfabrikant. 1866. — Dieser zweite Theil bildet die Fortsetzung des im Bande VIII. S. 164 dieser Zeitschrift erwähnten Buches desselben Verfassers und enthält die Abbildungen und Beschreibungen einer Menge neuer in der Metallindustrie eingeführter Hülfsmittel, die aus verschiedenen Zeitschriften genommen, in passender Weise zusammengestellt sind.

Handbüchlein für den Böttcher oder Küfer. Herausgegeben von August Lange. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. 1866. — Eine durchaus praktisch gehaltene Anleitung zur Entwerfung der Risse und Modelle, zur Berechnung des Flächen- und Rauminhaltes von Gefässen, nebst vergleichenden Tabellen über Flüssigkeitsmasse und zur Berechnung des Kubikinhaltes von Rundholz. Kr.

Ueber Anlage städtischer Abzugskanäle und Behandlung der Abfallstoffe in Städten. Bericht an den Stadtrath in Zürich von A. Bürkli, städt. Inge-

nieur. Zürich 1866. Verlag von Fr. Schulthess. — Dem Verfasser wurde der Auftrag zu Theil, für die Stadt Zürich ein Projekt für den Umbau der Abzugskanäle und eine Reform des Kloakenwesens auszuarbeiten und er hat zu diesem Zwecke sich eine genaue Kenntniss dieser wichtigen Einrichtungen vorzugsweise in den grössern Städten Frankreichs und Englands durch eigene Anschauung zu verschaffen gesucht, um auf diese Materialien gestützt, ein passendes System für die Stadt Zürich zur Annahme vorschlagen zu können. Der umfassende Bericht, welchen er hierüber erstattete, ist nunmehr im Drucke erschienen und diese vortreffliche Arbeit wird nicht ermangeln, die Aufmerksamkeit und das Interesse der Fachtechniker sowohl, wie städtischer Behörden auf sich zu ziehen. Um von dem reichen Inhalte dieser Schrift einen Begriff zu geben, führen wir die Hauptabschnitte nachstehend an: 1) Betrachtung ausgeführter Kanalanlagen und lokale Entwickelung der verschiedenen Systeme in Frankreich (Paris, Lyon, Marseille), in England (London, Tottenham, Leamington, Carlisle, Manchester, Hyde, Croydon), in Belgien (Antwerpen, Brüssel, Lüttich). 2) Allgemeine Grundsätze der Abfuhr und Anwendung der Abfallstoffe. 3) Technische Grundsätze für Anlage und Ausführung der Abzugskanäle. — Hierauf folgen eine Reihe von Beilagen, welche theils amtliche Verordnungen, theils statistische Angaben und Kostenausmittlungen enthalten. — Den Schluss bildet die Anwendung des Abtrittkübelsystems auf die zürcherischen Verhältnisse. Kr.

Anleitung zum Linearzeichnen, mit besonderer Berücksichtigung des gewerblichen und technischen Zeichnens, als Lehrmittel für Lehrer und Schüler an den verschiedenen gewerblichen und technischen Lehranstalten, sowie zum Selbststudium, von Professor G. Delabar, Corrector und Vorstand der Fortbildungsschule in St. Gallen. — Freiburg i. B. Herder'sche Verlagshandlung. — Von diesem Werke liegt uns der erste Theil »Das geometrische Linearzeichnen« oder die Konstructionen in der Ebene vor; der zweite Theil wird das projektive Zeichnen (Konstruktionen im Raume), der dritte Theil das gewerbliche und technische Zeichnen (Darstellung der verschiedenen gewerblichen und technischen Gegenstände) umfassen. — Mit Recht bemerkt der Herr Verfasser in der Einleitung, dass das geom. Linearzeichnen die Grundlage alles weitern Zeichnens bilde; es enthält daher auch dieser erste Theil eine sehr vollständige Zusammenstellung der wichtigsten Konstruktionen in der Ebene und mehrere hübsche geradlinige und krummlinige Verzierungen. Dem Ganzen geht eine gründliche Anleitung für Auswahl und Handhabung der Zeichnungsgeräthe, sowie für die Benutzung der Zeichnungsmaterialien voraus.

Wenn auch dieser erste Theil in Bezug auf die Auswahl der geom. Konstruktionen nicht gerade etwas Neues oder Eigenthümliches bietet und wir z. B. bei den Radlinien die einfache Konstruktion vermissen, — so ist das Ganze von dem erfahrenen Lehrer mit so viel Sachkenntniss und Gründlichkeit bearbeitet, und zudem die Ausstattung so hübsch und der Preis ein so äusserst geringer (2 Fr. 15 Ct.), dass wir nicht anstehen, dieses Lehrmittel den besten dieser Art an die Seite zu stellen und dasselbe sowohl Lehrern als Schülern auf's Angelegentlichste zu empfehlen. Kr.

Die Ordnung des Geschäftsbetriebes auf dem Papier, herausgegeben von Th. Beger, Lehrer an der Fortbildungsschule in Stuttgart. Tuttlingen. 1866. Verlag von E. L. Kling. — Der Verfasser hat es unternommen, in leichtfasslicher Weise die dem Handwerker und Gewerbtreibenden so nützliche gewerbliche Buchführung darzulegen und für eine Menge von Handwerken und Gewerben Beispiele einer einfachen Geschäfts- und Buchführung auszuarbeiten. Es ist dies ein um so verdienstlicheres Unternehmen, als es bis anhin an speciellen Anleitungen für die einzelnen Handwerke gefehlt hat und sich das Bedürfniss einer geordneten Geschäftsführung für den kleinen Handwerker immer dringender herausstellt. Wir empfehlen daher diese nützlichen und zu äusserst billigem Preise zu beziehenden Heftchen ganz besonders den Handwerkern, dann aber auch Handwerkerschulen, Gewerbe- und Arbeiterbildungsvereinen etc. Kr.

Als empfehlenswerthe Lehrmittel zum Gebrauche an höhern Lehranstalten und zum Selbstunterricht sind zu erwähnen:

Lehrbuch der sphärischen Trigonometrie und Lehrbuch der ebenen Polygonometrie. Von Dr. Carl Spitz, Professor am Polytechnikum in Carlsruhe. — Leipzig und Heidelberg. 1866. C. F. Winter'sche Verlagshandlung.

Metallurgische Probirkunst, zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbststudium von Bruno Kerl, Professor an der Bergakademie in Clausthal, mit 8 lithogr. Tafeln. Leipzig. Bei Arth. Felix. 1866.

Diess grösste und wichtigste Gebiet der analytischen Chemie wird in dem 32 Bogen umfassenden Buche mit der dem Verfasser eignen Kunst gedrängter exacter und scharfgegliederter Darstellung, die wir aus seiner metallurgischen Hüttenkunde kennen, in einer Ausführlichkeit abgehandelt, die Vollständigkeit genannt werden darf, wenn man absieht von obsoleten oder sehr schwierigen, dem Praktiker nicht zuzumuthenden analytischen Methoden. Die Proben auf trocknem Wege sind natürlich vorherrschend behandelt, unter den nassen ist der Titriranalyse namentlich der gebührende Raum gegönnt. Der Chemiker, der nicht speciell Metallurg ist, findet in grosser Menge praktische Winke und Andeutungen, z. B. über die zweckmässigsten Arten des Probeziehens, über Modificationen der Ausführung je nach den Beimengungen der Erze u. s. w., so dass das Buch in jedem Laboratorium, worin Analysen mit praktisch-technischem Zwecke ausgeführt werden, am rechten Platze ist. By.