Zeitschrift: Schweizerische Polytechnische Zeitschrift

Band: 15 (1870)

Heft: 2

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: 11.07.2025

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

Jacquard-Karten-Schlagmaschinen,
ganz aus Eisen, eingerichtet um mit einem Druck $^1/_{200}$r, $^1/_{400}$r oder $^1/_{600}$r Karte schlagen zu können. (Wiener oder Chemnitzer Stich.)

Mit Copir- und Sempelwerk von Holz, ohne Einschnürung	Fr. 1369
Dergleichen Maschinen ohne Sempel, bloss zum Copiren	» 1294
Kleine dergleichen sogenannte Clavesmaschine .	» 319
Binderahmen mit Gestelle dazu	» 34
1 Pappschneidetisch mit 30″ Schnittfläche . .	» 75
1 dito » 36″ » . .	» 90
1 dito » 48″ » . .	» 112

(Mitth. d. G.-V. f. Hannover.)

Bandsäge

von Heckner und Comp. in Braunschweig.

Taf. 4. Fig. 14 und 15.

Unter den neuern Werkzeugmaschinen zur Bearbeitung des Holzes darf diese neue Bandsäge für Handbetrieb als ebenso eigenthümlich und sinnreich in ihrer Anordnung, wie vortheilhaft in ihrer Leistung bezeichnet werden. Das endlose Sägeblatt ist hier nicht bloss über die Führungs- und Spannscheibe, sondern auch über das vorhandene Schwungrad gelegt und dient somit zugleich als Betriebsriemen.

Auf dem doppelten gusseisernen Gestelle *a* ist der Aufsatz *b* angebracht, welcher vorn das Stück *c* trägt und dem Rahmen *d* als Führung dient. Auf dem letztern ist das Schwungrad *h* gelagert, an dessen einem Arme die Kurbel *m* zum Umtriebe desselben steckt. Das endlose Sägeblatt *S* läuft über das Schwungrad *h*, sowie über die Scheiben *n* und *o* und hat auf diese Weise zugleich die Stelle eines Triebriemens zu versehen. Die Scheibe *n* hat ihren Drehzapfen in dem verticalen Schlitze des Armes *c*, diejenige *o* dreht sich auf einem in dem horizontalen Ausschnitte des Gestelles *a* eingelegten Zapfen. Das zu bearbeitende Stück findet auf dem Tische *p* seine Unterlage.

In geringer Entfernung über dem Arbeitsstücke läuft das Sägeblatt zwischen zwei Kautschukrollen *r* und *s* hindurch, welche demselben eine sichere Führung geben. Diese Rollen sind an dem in verticaler Richtung verschiebbaren, an dem vordern Ende des Armes *c* befestigten Stücke *t* angebracht.

Für grössere und kleinere Arbeitsstücke ist es zweckmässig, die Scheiben *n* und *o* verstellen zu können, zu welchem Behufe *n* in verticaler und *o* in horizontaler Richtung verschoben werden kann. Ebenso lässt sich der Arm *c* in dem Gestelle *b* in horizontaler Richtung verschieben. Nachdem *n* und *o* festgestellt sind, wird das Sägeblatt dadurch gespannt, dass man das Schwungrad *h* nach rechts rückt. Es geschieht dieses durch Verschiebung des Lagerrahmens *d* mit Hülfe der Schraube *e* und des Kurbelrädchens *g*.

Die Länge des Blattes vorliegender Säge beträgt 5 Meter.

Die kleinste Sorte dieser Sägen wird franco Braunschweig mit Fr. 375 berechnet.

Neue Stopfbüchsen-Packung.

In Amerika wird schon seit einigen Jahren ein neues Dichtungsmittel für Stopfbüchsen verwendet, das sich gut bewährt hat und allen andern Stoffen vorgezogen wird. Dasselbe besteht aus einer geflochtenen und nochmals umsponnenen Baumwollschnur, die mit Fett und mineralischen Pulvern gefüllt ist und eine ausserordentliche Dauer besitzt. Es hat die Eigenschaft, nicht bloss zu dichten und lange zu halten, sondern es schmiert auch zugleich und conservirt die Stangen besser, als es irgend eines der bisher gebrauchten Dichtmittel gethan hat. Bei uns ist dasselbe erst seit dem vorigen Jahre bekannt, wird aber auch bereits in Deutschland selbst fabrizirt. Wirth und Comp. in Frankfurt a. M. liefern solches schon zu erheblich niedrigeren Preisen. Auch in Frankreich besteht schon eine derartige Fabrik.

Chemisch-technische Mittheilungen.

Farbstoffe und Färberei etc.

Aus der Geschichte der Darstellung künstlichen Alizarins verdient vor Allem hervorgehoben zu werden, dass die ursprünglichen Entdecker Graebe und Liebermann einerseits in den Annalen der Chemie und Pharmacie (VII. Supplementband, S. 257) eine ausgedehnte Abhandlung publicirten, worin alle theoretischen Anhaltspunkte genau präcisirt sind. Die Abhandlung enthält eine ziemlich vollständige Geschichte der Arbeiten, die einerseits über Anthracen und seine Abkömmlinge, anderseits über Alizarin und seine Begleiter in der Krappwurzel ausgeführt wurden. Wir sind genöthigt, uns auf die Verweisung an das Original zu beschränken, weil sie für unsern Raum zu gross, und obschon reich an technisch verwerthbaren Mittheilungen, doch hauptsächlich theoretische Erörterungen enthält. Anderseits sind jetzt die Grossbritannischen Patente, welche die beiden Autoren in Verbindung mit

Caro genommen haben, sammt den Zusätzen veröffentlicht, die sie ihrem französischen Patente hinzufügten.

Wir theilen zuerst das englische Patent vom 25. Juni 1869 mit, wie es in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin (3. Jahrgang, S. 359) in deutscher Uebersetzung gegeben ist.

Unsere Erfindung ist eine Verbesserung der von Carl Liebermann und Carl Graebe unter dem 18. Nov. 1868 (Nr. 3850) patentirten Erfindung, welche die Darstellung künstlichen Alizarins auf die Wirkung kaustischer Alkalien auf Bibrom- und Bichloranthrachinon gründet. Wir haben gefunden, dass man zu dem gleichen Resultat gelangt, wenn man in obigem Process Schwefelsäure an Stelle des Chlors oder Broms anwendet. Man erhält so Anthrachinonsulfosäuren, welche, mit kaustischen Alkalien erhitzt, Alizarin liefern.

Zwei verschiedene Processe sind in dem obenerwähnten Patent zur Gewinnung gebromter und gechlorter Anthrachinonderivate angegeben:

1) Unterwirft man Anthracen der Einwirkung oxydirender Mittel und behandelt das so gewonnene Anthrachinon mit Brom oder Chlor.

2) Behandelt man zunächst Anthracen mit Brom und Chlor und unterwirft das Product einem Oxydationsverfahren, bei dem man Bibrom- oder Bichloranthrachinon erhält.

In ähnlicher Weise erhält man die Anthrachinonsulfosäuren, deren specielle Darstellung folgende ist:

a) Ein Gewichtstheil Anthrachinon wird mit drei Gewichtstheilen Schwefelsäure (von 1,848 spec. Gew.) in einer Retorte auf ungefähr 260° C. erhitzt, bis die Mischung kein Anthrachinon mehr erhält, was man daran erkennt, dass eine Probe sich klar in Wasser löst. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, vom Gyps abfiltrirt und die Lösung mit kohlensaurem Kali versetzt, bis aller Kalk ausgefällt ist. Die klare Lösung wird zur Trockne abgedampft.

b) Ein Gewichtstheil Anthracen wird mit vier Theilen Schwefelsäure (von 1,848 spec. Gew.) während einiger Stunden auf ungefähr 100° erhitzt, dann steigert man die Temperatur auf 150° und erhält sie eine Stunde auf derselben. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit ungefähr dem dreifachen Gewicht Wasser und fügt auf einen Theil des angewandten Anthracens zwei bis drei Theile Braunstein hinzu. Das Ganze wird einige Zeit gekocht. Um den Process sicher zu vollenden, kann man die Mischung concentriren oder selbst bis zur Trockne abdampfen. Die Schwefelsäure wird mit Kalk neutralisirt, durch einen Ueberschuss das gelöste Mangan gefällt und zu dem Filtrat kohlensaures Kali oder Soda gesetzt, bis aller Kalk ausgefällt ist. Die klare Lösung wird eingedampft.

Die so nach 1) oder 2) erhaltene Salzmasse wird mit ihrem doppelten bis dreifachen Gewicht festen Aetzkalis oder Natrons in wenig Wasser gelöst und auf 180 bis 260° C. während einer Stunde oder so lange erhitzt, bis eine in Wasser gelöste Probe, mit Säure übersättigt, einen reichlichen Niederschlag von Alizarin giebt. Man löst alsdann die Gesammtmasse in Wasser, versetzt mit Säure, sammelt das ausgeschiedene Alizarin auf einem Filter und süsst mit Wasser aus*).

An Stelle von Mangansuperoxyd können andere Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure, benutzt werden; wendet man Chromsäure an, so muss man den nicht reducirten Theil derselben vor dem Kalkzusatz durch schweflige Säure zu Chromoxyd verwandeln. Bei Anwendung von Salpetersäure dampft man das Oxydationsgemisch so weit ab, bis die Salpetersäure zum grössten Theil verjagt ist.

In dem »Mémoire descriptif« vom 18. Jan. 1870, das zu dem französischen Patent gehört, wird in etwas ausführlicherer Weise als im englischen Patent die Möglichkeit des Durchgehens durch die Sulfoverbindung (anstatt durch die Bromverbindung) des Anthrakochinons beschrieben und neben dieser Modification des Verfahrens ebenfalls die Umstellung der Operationen, d. h. Bereitung der Sulfosäure des Anthracens zuerst und nachheriges Oxydiren derselben betont; ebenso geschieht dies in einem Zusatz vom 3. Nov. 1869 zu dem ursprünglichen Graebe-Liebermann'schen Patente (vom 4. Dec. 1868). Es verdient bemerkt zu werden, dass auch H. Siegle (das wohlbekannte Farblackegeschäft in Stuttgart) unterm 17. Dec. 1869 ein Patent in Frankreich nahm, dessen Inhalt ebenfalls auf die Darstellung der Sulfanthrakochinonsäure hinausläuft. Aus diesem Patente ist, seiner etwas unbestimmten Redaction wegen, weniger Erkenntniss der Vorgänge zu schöpfen, als aus dem vorhergehenden. Wir dürfen aber nicht unterlassen zu bemerken, dass uns von mehreren Seiten mitgetheilt wurde, die genannte Fabrik producire ein ganz vorzügliches künstliches Alizarin.

Da jede Notiz über Erfahrungen aus der Geschichte einer Erfindung, welcher reformatorische Tragweite zugeschrieben werden muss, in den Anfangsstadien von Werth ist, wenn auch nur von vorübergehendem, theilen wir Nachstehendes aus dem Briefe eines in dem vorliegenden Gebiete sehr gewandten Industriellen in Unteritalien mit.

Er findet zuerst, dass die Pastenform vor der Hand noch beibehalten werden sollte, da sich die getrockneten und gemahlenen künstlichen Alizarine lange nicht so gut und schnell auf dem Stoffe fixiren lassen, als die pastenförmigen. Das Gessert'sche und Meister-Luzius'sche Alizarin (en pâte) sollen nach dem gleichen Beobachter die 10—12fache Färbekraft der in Italien dargestellten Garancine haben.

Die beiden Präparate verhalten sich nach demselben Industriellen verschieden. Das Elberfelder findet er in den Farbtönen dem Garancine ähnlicher, glaubt es darum für Druckartikel besser als das Höchster Präparat, das unavivirt ein zu braunes Roth liefere. Auf Türkischroth geben beide (en pâte) ausgezeichnet brillante aber etwas in's Gelbe ziehende Farben. Auch da steht das Elberfelder Alizarin

*) Bei dem Schmelzen der Anthrachinonbisulfosäuren mit Kali nimmt die Masse zunächst eine schöne blaue Farbe an, welche erst bei höherem Erhitzen in die violette Farbe des alizarinsauren Kalis übergeht. Diese blaue Färbung rührt von dem Kalisalz einer in Wasser löslichen Sulfosäure her, die wir in Uebereinstimmung mit Perkin als $C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}O_2\\SO_2H\\OH\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt ansehen.

den Garancinefarben näher im Ton, aber das Höchster Product habe intensivere vollere Farben gegeben.

Das Präparat aus der Elberfelder Fabrik werde in Italien zu 50 Thlr. das Pfd., = 375 Fr. das Kilogramm angeboten, während das Alizarin auf 4 Fr. 80 zu stehen komme. Der Preis des erstern ist darum 78 Mal höher als der des letztern.

Die Vergleichung der Färbekraft ergiebt aber eine ziemlich ungünstigere Ziffer für das künstliche Alizarin. Es kommt hinzu, dass die Krapppreise in nächster Zukunft fallen werden. Freilich ist das Nämliche für das Anthracen in Aussicht. Weit entfernt, die bis jetzt erlangten Resultate für entmuthigend zu halten, sehen wir im Gegentheil das Ziel langsam aber sicher näherkommend. By.

Dinitronaphtol, ein gelber Naphtalin-Farbstoff. Von L. Darmstädter und H. Wichelhaus. — Ungefähr gleiche Gewichtstheile Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure werden so lange zusammen auf 100° C. erhitzt, bis der grösste Theil des Naphtalins in Sulphonaphtalinsäure verwandelt ist. Die wässerige Lösung der letzteren wird mit einem Alkali neutralisirt. Die so erhaltenen sulphonaphtalinsauren Salze werden zur Trockne verdampft und liefern beim Schmelzen mit einem Alkali Naphtylalkohol-Verbindungen, aus deren wässeriger Lösung verdünnte Säuren krystallinisches Naphtol (Naphtylalkohol) abscheiden. Zu dem in etwa dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure aufgelösten Naphtol wird darauf nach und nach verdünnte Salpetersäure gegeben und dabei die Mischung etwas erwärmt. Die Lösung geht durch verschiedene Farbe, bis sie zuletzt eine gelbe Farbe annimmt. Beim Abkühlen krystallisirt die gelbe Substanz aus der Lösung heraus, und nach Entfernung der Mutterlauge ist dieselbe zum Gebrauche fertig. Man bezeichnet sie mit dem Namen Dinitronaphtylalkohol oder Dinitronaphtol.

(Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., d. polyt. Centralblatt.)

Persian-Berry-Carmin. — In englischen Färbereien ist seit Kurzem ein Präparat unter dem Namen Persian-Berry-Carmin zum Gelbfärben von Wolle eingeführt, welches durch die Lebhaftigkeit der mit demselben erzeugten Töne das Quercitron und Flavin fast vollständig verdrängt hat.

Um Wolle mit demselben gelb zu färben, verfährt man folgendermassen:

Auf 10 Pfd. Zephyrgarn giebt man in einen Kessel mit reinem Wasser 1 Pfd. gereinigten Weinstein, 1 Pfd. Zinnsolution (bereitet aus 3 Th. Zinn, 15 Th. Salzsäure und 5 Th. Salpetersäure und etwas Persian-Berry-Carmin).

Nach dem Aufkochen schreckt man ab, geht mit dem gut gewaschenen Garn ein, und hantiert 5 Minuten lang ohne Kochen; darauf kocht man eine Viertelstunde lang, und giebt nach und nach von dem Persian-Berry-Carmin zu, bis die Nüance erreicht ist; für sattes Gelb braucht man etwa 2 Pfd. desselben.

Da der Persian-Berry-Carmin in Lackform dargestellt ist, so rührt man ihn durch ein feines Sieb in den Kessel, und kocht jedes Mal gut auf.

Hat man nahezu die angegebene Menge des Farbstoffes zugegeben, so setzt man 1 Loth Zinnsalz hinzu. Der Farbstoff, welcher durch die saure Zinnlösung theilweise in der Flotte geblieben ist, geht dadurch schnell und lebhaft auf das Garn.

Setzt man der Flotte 2 Loth Cochenille hinzu, so erhält man Orange. Durch verschiedene Mengenverhältnisse zwischen dem Carmin und der Cochenille kann man alle Nüancen vom hellen Chamois bis zum feurigen Scharlach (Waschroth) erzeugen.

Den Persian-Berry-Carmin fabricirt in vorzüglicher Qualität die chemische Fabrik von Wilhelm Wodiczka in Chemnitz; dieselbe präparirt den Farbstoff auch zum Druck auf Wolle.

(Musterzeitung für Färberei, d. polyt. Centralblatt.)

Naphtylaminviolet. — Schon vor mehreren Monaten wurden uns von Hrn. Blumer-Zweifel in Schwanden Muster von Violet vorgelegt, die dem Krappviolet zum Verwechseln ähnlich sind, sich als ganz ächt zeigten und mit einem Naphtalidin-(Naphtylamin)salz in ähnlicher Weise wie das Anilinschwarz auf dem Stoffe selbst erzeugt worden waren. Die neuesten vor wenigen Tagen erhaltenen Muster sind von intensiverer Farbe und ganz gleichartig in der Nüance und Tiefe des Tones, eine Eigenschaft, die bei den frühern Versuchen nicht immer erreicht wurde. Das französische Patent, auf den obigen Namen ausgestellt, schreibt vor: Zu 1 Liter heisses Verdickungsmittel werden 30 Gr. chlorwasserstoffsaures Naphtylamin gelöst und nach dem Erkalten 15 Gr. Kupferchloridlösung von 15° Beaumé zugesetzt und aufgedruckt. Für das Unifärben bleibt das Verdickungsmittel weg und es werden nur etwa 12 Gr. Kupferchloridlösung zugemischt. Für hellere Töne wird das Naphtylaminsalz vermindert, für dunklere vermehrt. Die Stücke werden 2—3 Tage aufgehängt und in der Kammer eine Temperatur von 25° C. erhalten. Man wascht zuletzt in Wasser oder Seifenwasser. Die Redaction der »Musterzeitung« äussert am Schlusse ihres dem »Moniteur scientifique« entnommenen Berichtes Zweifel, dass das Naphtylaminviolet dem schönen Anilinviolet werde sich an die Seite stellen können. Wir finden diese Bedenken schlecht am Platze, weil es diese Tendenz nicht haben kann, sondern eher mit dem Krappviolet verglichen werden muss, indem sein Vorzug die Aechtheit ist. Es wird sich fragen: 1. ob es sich im Gebrauche eben so dauerhaft zeigt wie jenes, 2. ob es hinlänglich billig kann hergestellt werden, und 3. ob die Vervollkommnung der Methode eine stets gleiche Farbe aus gegebenen Modificationen in der Menge der Reagentien sichert. Die letztere Hoffnung erhält Stütze in der Erfahrung, die man mit dem Anilinschwarz machte, zu dem auch eine grosse Reihe von Abänderungen in der ursprünglichen Vorschrift nöthig waren, bis es vollständig entsprach. Jene Schule scheint uns im gegebenen Falle benützt werden zu müssen, d. h. es wären die Anweisun-

gen von Lightfoot, Cordillot, Cam. Köchlin, Lauth, Rosenstiehl u. s. w. der Aufgabe angepasst durchzuprobiren. By.

In Dingler's polyt. Journal findet sich eine Mittheilung von Dr. A. Kielmeyer, denselben Gegenstand behandelnd, aus der wir Nachfolgendes entnehmen:

Der Gedanke, das Naphtylamin in gleicher Weise wie das Phenylamin für den Calicodruck zu verwenden, lag sehr nahe. Ich stellte mir hierzu ganz reines, nur schwach gefärbtes Naphtylamin dar; später arbeitete ich mit käuflichem Naphtylamin, welches aber vor dem Gebrauch durch Umkrystallisiren des schwefelsauren Salzes u. s. w. einer gründlichen Reinigung unterworfen werden musste, weil nur reines Naphtylamin ein reines Violet liefert.

Das Naphtylamin wurde zuerst einfach statt dem Anilinöl in die Vorschrift für Anilinschwarz eingesetzt, damit die Baumwolle bedruckt und genau wie Anilinschwarz behandelt. Das Resultat war eine röthliche Modefarbe. Erst nach bedeutender Reducirung des chlorsauren Kalis wurde ein wirkliches Violet erhalten, besonders nachdem der Salmiak gänzlich aus der Vorschrift ausgeworfen worden. Man ersieht hieraus für das Anilinschwarz, dass der Salmiak in Begleitung des Schwefelkupfers den Chlorirungsprocess unterstützt, indem er eine grössere Menge löslichen Kupfersalzes in Action bringt; ohne die Begleitung des Schwefelkupfers erweist sich derselbe, wie ich mich durch directe Versuche überzeugt habe, eher hemmend als fördernd auf die Wirkung des chlorsauren Kalis. Es zeigt sich nämlich im weiteren Verlauf der Arbeit die überraschende Thatsache, dass für die Entwickelung des Violet das Kupfersalz entbehrlich ist; gleichviel ob man die Farbe mit der Kupferwalze oder mit dem Holzmodel aufdruckt, das Violet bildet sich doch.

Die Vorschrift, mit welcher ich nach diesen Vorarbeiten einige Probestücke ausführte, ist:

{ 456 Grm. Stärke,
{ 1,1 Liter Wasser;

{ 118 Grm. trockenes Naphtylamin,
{ 1,5 Liter Wasser,
{ 79 Grm. reine Salzsäure von 1,12 spec. Gew.

Alles zusammenkochen, kalt dazu:

{ 13,5 Grm. chlorsaures Kali,
{ 0,3 Liter Wasser.

Nach dem Drucken wurde drei Tage im Local für Anilinschwarz verhängt; die aufgedruckte Zeichnung hatte eine graue Farbe in Folge von freigewordener Salzsäure. Um diese zu entfernen, wurden die Stücke durch Sodalösung genommen. Die Sodapassage musste schon deshalb beibehalten werden, um diesem Violet den grossen Vortheil vor einem Eisenviolet zu verschaffen, dass man es unmittelbar neben Anilinschwarz drucken kann. Letzteres hält bekanntlich mit einem Eisenviolet schlechte Nachbarschaft, worin eben eine der Beschränkungen in seiner Anwendung besteht. Nach der Sodapassage wurde noch ein Seifenbad gegeben, in welchem erst die reine Violetnüance sich entwickelt.

Das erhaltene Violet ist vollkommen ächt, wie Anilinschwarz. Wird es mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, so nimmt es eine graue Farbe an, wie Anilinschwarz eine grüne. Saures chromsaures Kali verunreinigt die Nüance, ebenso ein Ueberschuss von chlorsaurem Kali oder freiem Chlor. Will man hellere oder dunklere Töne hervorbringen, so bleibt die Quantität chlorsaures Kali per Liter dieselbe.

Bis hierher spricht Alles für die Verwendbarkeit des Naphtylaminviolet und berechtigt sogar neben dem wissenschaftlichen Interesse zu grossen Hoffnungen für die Praxis. Der geringe Gehalt der Druckfarbe an chlorsaurem Kali beseitigt jede Gefahr für den Baumwollfaden, die Abwesenheit des Kupfersalzes verhütet grosse Unannehmlichkeiten für den Walzendruck, die Einfachheit der Fabrication rückt den Zeitpunkt näher, in welchem die umfangreichen Färbereianlagen den Druckereien erspart werden, Preis und Aechtheit lassen Nichts zu wünschen übrig. Auch die Nüance, für sich allein betrachtet, macht einen freundlichen Eindruck und es wäre unbillig, von einer so ächten Farbe zu verlangen, dass sie dazu noch so feurig sein solle wie ein Anilinviolet. Aber leider erträgt sie auch nicht die Concurrenz mit einem Eisenviolet, das in Krappblumen, commerciellem oder künstlichem Alizarin gefärbt ist, so wenig wie mit dem Dampfviolet, welches mit Krappextract oder künstlichem Alizarin aufgedruckt wird. Am nächsten steht die Nüance einem in Garancin gefärbten Eisenviolet, und auch diesem steht sie an Glanz und Leben nach. Die Anwendung wäre somit eine sehr beschränkte. Dazu kommt, dass das fertige Violet, ob mit oder ohne Kupfersalz hergestellt, auch nicht einmal ein schwaches Chloren erträgt, ohne den fatalen Stich in die Modenüance zu erhalten, wodurch die Verwendung neben Roth, Braun, Catechu, überhaupt neben allen Farben welche in der Färberei hervorgebracht werden, ausgeschlossen ist. Das Violet erträgt auch nicht das Dämpfen und sein Verhalten gegen saures chromsaures Kali verbietet die Anwendung neben Bleiorange. Neben Anilinschwarz zweifarbig gedruckt, bildet sich zwischen dem Schwarz und dem eigentlichen Violet eine dunkle modefarbige Grenze, indem das Schwarz von seinem grossen Gehalt an chlorsaurem Kali den nächstliegenden Theilen des Violet mittheilt. Ist ferner die Temperatur der Trockenplatten, des Hitzkastens, des Verhänglocales eine wechselnde, so dass die Reaction auf der Baumwolle langsamer oder rascher vor sich geht, so wird die Farbe entsprechend heller oder dunkler, reiner oder unreiner. Endlich verändert sich dieselbe mit jedem Tag des Verhängens. Eine Probe, welche sechs Tage verhängt war, hat ein anderes Aussehen als eine solche welche nur drei oder eine solche welche neun Tage im Oxydirraum war; sogar noch wenn das fertige Stück über die heissen Trockencylinder geht, verdüstert sich die Farbe, was für sich allein schon erklärt, warum ein Fleck immer schöner ausfällt als ein Stück von 50 Metern. Offenbar bezeichnet das Naphtylaminviolet, nicht wie das Anilinschwarz, das Ende eines chemischen Processes, sondern nur die Uebergangsstufe eines solchen, welche jede Gelegenheit benutzt, sich dem eigentlichen Endpunkt der Reaction zu nähern, ein Umstand, welcher so viele Unsicherheiten, so viele Unzuträglichkeiten mit sich

bringt, dass er die practische Ausführung im Grossen bedenklich in Frage stellt.

Prüfungs-, Trennungs- und Bestimmungsmethoden.

Prüfung von Bier auf die Bitterstoffe der Quassia, des Wermuth und Bitterklee's. Nach Enders. — Das Bier wird zum Syrup verdunstet, dieser mit starkem Weingeist vermischt, wodurch das Dextrin heraus fällt, das Filtrat zum Extract eingeengt, dieses wieder in starkem Weingeist gelöst, die Lösung zur Entfernung des Zuckers mit Aether vermischt, vom braunen Zuckersyrup abfiltrirt, das Filtrat durch Verdunsten vom Aether befreit, der Rückstand in wässerigem Weingeist aufgenommen und mit Bleiessig ausgefällt.

a) Der Niederschlag enthält das Lupulin nebst Hopfenharz. Er wird abfiltrirt, gewaschen, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das entstandene Schwefelblei auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist nachgewaschen, die vereinigten Flüssigkeiten zur Trockne gebracht, der Abdampfrückstand mit Chloroform extrahirt, der Lösung Wasser zugesetzt, und das Chloroform wieder ausgetrieben. Was sich dabei ausscheidet, ist Hopfenharz.

Die vom Hopfenharze getrennte wässerige Flüssigkeit liefert, wenn sie Lupulin (Hopfenbitter) enthält, beim Verdunsten einen bitteren, sauer reagirenden, in Weingeist, Aether und Chloroform löslichen Rückstand, dessen wässerigweingeistige Lösung durch Bleiessig gefällt wird, mit Gerbsäure keinen Niederschlag und mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel giebt.

b) Die von dem durch Bleiessig entstandenen Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird mittelst Schwefelwasserstoffs vom überschüssigen Blei befreit, der freie Schwefelwasserstoff durch Erwärmen ausgetrieben, eine wässerige Gerbsäure zugesetzt, der hierdurch erzeugte Niederschlag (worin die übrigen drei Bitterstoffe, wenn sie vorhanden sind, sein müssen) gesammelt, mit Bleiweiss zusammen gerieben, eingetrocknet, mit Weingeist ausgekocht, das Filtrat zur Trockne gebracht und mit reinem Aether extrahirt.

α) Der ätherische Auszug wird eingetrocknet. Der Rückstand ist Absinthiin, wenn er folgende Merkmale besitzt: Löslichkeit in Weingeist, sowie in viel heissem Wasser; die wässerige Lösung fällbar durch Gerbsäure, nicht durch Bleiessig; mit concentrirter Schwefelsäure angerührt und mit Wasser vorsichtig versetzt, blauviolette Färbung; mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt und gekocht, Silberspiegel.

β) Der bei der Behandlung mit Aether unlöslich gebliebene Körper, löslich in Weingeist, fällbar durch Gerbsäure, nicht durch Bleiessig, ist Menyanthin, wenn beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung ein Silberspiegel, dagegen Quassiin, wenn dabei kein Silberspiegel entsteht. Im ersteren Falle bleibt allerdings noch unentschieden, ob neben dem Menyanthin etwa auch Quassiin zugegen ist. (Vierteljahrsschr. f. pract. Pharmacie.)

Tabelle der specifischen Gewichte von Mischungen von Glycerin mit Wasser. Von H. Schweikert:

Spec. Gew.	Wasser in Proc.	Spec. Gew.	Wasser in Proc.	Spec. Gew.	Wasser in Proc.	Spec. Gew.	Wasser in Proc.
1,267	0	1,224	13	1,185	26	1,147	39
1,264	1	1,221	14	1,182	27	1,145	40
1,260	2	1,218	15	1,179	28	1,142	41
1,257	3	1,215	16	1,176	29	1,139	42
1,254	4	1,212	17	1,173	30	1,136	43
1,250	5	1,209	18	1,170	31	1,134	44
1,247	6	1,206	19	1,167	32	1,131	45
1,244	7	1,203	20	1,164	33	1,128	46
1,240	8	1,200	21	1,161	34	1,126	47
1,237	9	1,197	22	1,159	35	1,123	48
1,234	10	1,194	23	1,156	36	1,120	49
1,231	11	1,191	24	1,153	37	1,118	50
1,228	12	1,188	25	1,150	38		

(Pharmaceutische Centralhalle, d. polyt. Centralblatt.)

Ueber die optische Milchprobe machte Prof. Heeren in Hannover eine Reihe von Untersuchungen, aus welchen wir das Nachfolgende hervorheben:

Das Lactoscop von Donné, welches unter dem Namen Galactoscop in verbesserter Form von A. Vogel beschrieben worden, besteht aus einem Messingrohr, das an seinen beiden Enden mit Glasplatten geschlossen ist. Das Rohr ist aus zwei in einander steckenden gut schliessenden und in einander verschiebbaren Röhren gebildet. Wird es mit Milch gefüllt und gegenüber einer etwa 3′ entfernten Kerzenflamme gehalten, so kann der Beobachter durch Verschieben der Röhren die Breite der Milchschicht so einstellen, dass kaum noch die Flamme gesehen wird. Es ist auf den Röhren eine Scale angebracht von 50 Theilen, deren jeder $^1/_{100}$ Millimeter entspricht. Die fettreichere Milch ist die undurchsichtigere, die Entfernung der Scheiben wird bei guter Milch darum geringer, bei schlechter grösser sein müssen, um die Flamme unerkennbar zu machen. Obschon die Schärfe der Resultate, die sich mit diesem Instrumente erreichen lassen, anerkannt werden muss, kann es doch zu Täuschungen Veranlassung geben, wenn man mit abgerahmter Milch zu thun hat. Im Rahm nämlich steigen die grössern Fettbläschen auf und kleinere bleiben zurück, diese wirken mehr verdunkelnd als die grössern, so dass eine Vergleichung abgerahmter Milch mit unabgerahmter leicht zu unrichtigen Schlüssen führt. Heeren belegt diese Erwägung durch mehrere optische Milchproben, neben welchen er die Analysen ausführte. Er stellt eine Reihe von Folgerungen zusammen, die wir hier folgen lassen.

1) Abgerahmte Milch enthält kleinere Fettkügelchen, als unabgerahmte.

2) Kleinere Kügelchen bewirken im Verhältniss zur vorhandenen Fettmenge stärkere Trübung, als grössere.

3) Da sich die optische Milchprobe auf den Grad der Undurchsichtigkeit stützt, so kann sie für ganz oder theilweise abgerahmte Milch keine brauchbaren Resultate geben.

4) Sorgfältige Versuche haben die grosse Genauigkeit der optischen Probe, namentlich des Vogel'schen Galactoscops und der von ihm berechneten Tabelle bestätigt, aber eben nur für intacte, unabgerahmte Milch.

5) Je stärker die Milch abgerahmt worden ist, desto stärker differirt die optische Angabe von dem wahren Fettgehalte.

6) Zwei Portionen derselben Milch, die eine durch Abrahmen, die andere durch Verdünnen auf genau gleichen Fettgehalt herab gebracht, zeigen bei der optischen Probe bedeutende Differenzen, und zwar giebt diese Probe bei der verdünnten Milch den Fettgehalt richtig, bei der abgerahmten dagegen zu hoch an.

7) Es ist die Möglichkeit gegeben, durch Combination der chemischen mit der optischen Probe zu ermitteln, der wie vielte Theil des Fettes einer Milch durch Abrahmung entzogen wurde.

8) Die beobachtete Zunahme des specifischen Gewichtes der Milch durch Abrahmen stimmt genau überein mit der aus dem Verluste an Fett berechneten Zunahme, vorausgesetzt, dass das specifische Gewicht der Milchkügelchen gleich dem des reinen Butterfettes angenommen wird. Nimmt man dagegen dasselbe wegen der supponirten membranösen Hülle auch nur wenig grösser an, so stimmen auch die Versuche weniger gut. Jedenfalls muss die Hülle von einer Feinheit angenommen werden, dass sie kaum als existirend gedacht werden kann.

So sehr sich nun auch die optische Probe, namentlich das Vogel'sche Galactoscop, für Landwirthe und alle solche Personen, welche die Milch im bestimmt ungerahmten Zustande prüfen können, als ganz vorzüglich, ja in der That als unübertrefflich empfiehlt, so kann es doch beim gewöhnlichen Milchverkehr, wo die Milch so häufig, ja gewöhnlich im theilweise abgerahmten Zustande zum Verkauf kommt, nicht empfohlen werden, und hält der Verf. darnach das Crêmometer für solche Fälle immer noch für das brauchbarste Instrument, da die Unrichtigkeiten seiner Angaben doch wohl nicht so weit gehen, als die mittelst der optischen Prüfung gefundenen, welche für abgerahmte Milch den Fettgehalt um das 1,82-, 1,73-, 4,44- und 1,95-fache des wirklich vorhandenen zu hoch angab.

(Mitth. d. Gew.-Ver. f. Hannover, d. polyt. Centralblatt.)

Ueber Untersuchungsmethoden des Wassers hat Dr. H. Trommsdorff in einer Schrift betitelt: Die Statistik des Wassers u. s. w., Erfurt 1869, Anleitung gegeben, aus der wir das Nachfolgende entnehmen.

1. Bestimmung organischer Stoffe.

Bereitung der titrirten Lösungen.

63 Grm. reinste krystallisirte Oxalsäure werden zu einem Liter Flüssigkeit gelöst, von dieser Normallösung werden 10 C.C. zu einem Liter verdünnt, mit dieser $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung wird die Chamäleonlösung titrirt.

Grössere, dickere Krystalle von Oxalsäure schliessen Wasser ein, zerreibt man dieselben, so ist wieder schwierig zu erkennen, ob nach dem völligen Trocknen nicht schon etwas verwittert ist. Man bereitet sich deshalb aus solchen Krystallen eine heisse concentrirte Lösung und erhält durch rasches Erkalten sehr dünne glasglänzende Nadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

0,63 Grm. Oxalsäure reduciren 0,3165 Grm. übermangansaures Kali, so viel enthält also eine Lösung im Liter, welche sich mit $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure zu gleichen Volumen zersetzt. Man löst ungefähr 0,32 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali in einem Liter reinsten destillirten Wassers. Zur genauen Titerstellung werden 20 C.C. der Oxalsäurelösung in einem Kochfläschchen oder Becherglas mit 2 C.C. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 3 Vol.) auf ca. 60° erwärmt, worauf man aus einer sogenannten Chamäleon-Bürette von der Permanganatlösung so lange zufliessen lässt, bis die Flüssigkeit beim Umrühren nicht mehr entfärbt wird, 1 oder 2 Tropfen genügen zur Hervorbringung der bleibenden, schwach röthlichen Färbung am Ende des Versuchs. Wurden weniger als 20 C.C. verbraucht, so ist mit Wasser so lange zu verdünnen, bis genau gleiche Volume der Lösungen sich zersetzen.

Die Natronlauge stellt man dar durch Auflösen von 1 Th. frisch geschmolzenem reinsten, aus Natriummetall bereiteten Aetznatron in 2 Th. reinem destillirten Wasser.

Ausführung der Titrirungen.

Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 C.C. in einem ca. 300 C.C. fassenden Kochfläschchen mit $^1/_2$ C.C. der Natronlauge und 10 C.C. Chamäleonlösung zum Kochen erhitzt. Nach 10 Minuten langem Kochen wird die Flüssigkeit bis auf 70—80° erkalten gelassen, dann 5 C.C. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. reiner concentrirter Schwefelsäure und 3 Vol. destillirtes Wasser) zugesetzt und aus einer Bürette 10 C.C. der $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure; war die Flüssigkeit nach dem Zusatz der Schwefelsäure noch stark gefärbt, so wird sie jetzt bald vollkommen farblos geworden sein; und nun — aber nicht früher — wird vorsichtig, unter Umschütteln, von der Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung zugetröpfelt. Die hierzu nöthige Anzahl C.C. ist gleich derjenigen, welche zur Reduction der organischen Stoffe gedient hatte; allgemein ausgedrückt, ist es die Differenz zwischen der Summe der verbrauchten Chamäleon- und der Oxalsäurelösung.

Wäre z. B. die Flüssigkeit nach Zusatz von 9 C.C. Oxalsäure schon farblos geworden und würde dann noch 1 C.C. Chamäleon verbraucht, so sind 2 C.C. Chamäleon durch organische Stoffe zerstört worden. Es ist jedoch anzurathen, nach dem Ansäuren auf einmal das dem angewandten Chamäleon gleiche Volum Oxalsäurelösung zuzusetzen, weil die Klärung und Entfärbung der Flüssigkeit dadurch beschleunigt wird.

Sind mehr als 4 C.C. zur Oxydation der organischen Stoffe verbraucht worden, so ist ein zweiter Versuch mit mehr Chamäleon und entsprechend mehr Natronlauge anzustellen, denn der Ueberschuss an Chamäleon muss so gross sein, dass nur ca. $^1/_3$ durch das Kochen reducirt wurde.

Mit 10 C.C. stets anzufangen, ist aber deshalb genügend, weil gute Brunnenwässer nicht mehr als 1—2 C.C. entfärben. Vor Beginn der Untersuchungen hat man sich stets durch einen Versuch Ueberzeugung zu verschaffen, dass der Titer unverändert geblieben ist; eventuell ist er durch Zusatz von etwas concentrirter Lösung wieder genau herzustellen.

Als vergleichender Ausdruck für den Werth des Wassers gilt die Menge von krystallisirtem Salz, welche von einem Liter Wasser reducirt wird, oder der zur Oxydation verwandte Sauerstoff. Wenn gleiche Volumen sich zersetzen, so enthält 1 C.C. = 0,0003165 Grm. übermangansaures Kali oder = 0,00008 Grm. verwendbaren Sauerstoff.

Beispiele.

Unser Fabrikbrunnen am 24. Juli 1868:

100 C.C. Wasser, $^1/_2$ C.C. Natronlauge, 10 C.C. Chamäleon 10 Minuten gekocht, nach dem Ansäuern 10 C.C. Oxalsäure, dann 1,2 C.C. Chamäleon, also per Liter 12 C.C., enthaltend 0,0003165 × 12 = 3,8 Mgrm. krystallisirtes übermangansaures Kali 0,00008 × 12 = 0,96 Mgrm. verwendbaren Sauerstoff.

Da kohlensaures Eisenoxydul Chamäleon reducirt, so wird in den seltenen Fällen, wo die Menge desselben in einem Wasser beträchtlich, eine Correctur nöthig. Die Oxydirung der Eisenoxydulsalze erfolgt durch übermangansaures Kali augenblicklich, schon in der Kälte, man tröpfelt deshalb zu dem mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser unter Umschütteln rasch so viel Chamäleon, bis die Flüssigkeit, wenn auch nur ganz kurze Zeit, röthlich gefärbt bleibt.

Nur für den Fall, dass bei Gegenwart von Eisen auch viel salpetrigsaure Salze vorhanden, würde die Eisentitrirung nicht genau ausfallen, die salpetrige Säure wirkt aber viel langsamer auf Chamäleon.

Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle können nur unter ganz ausnahmsweisen Verhältnissen im reinen Wasser enthalten sein und ist in solchem Falle jede weitere Prüfung überflüssig, da es als Trinkwasser nicht zu brauchen ist.

Ueber Correctionen bei Anwesenheit von Ammoniak und salpetriger Säure wird unten, bei der »Bestimmung der salpetrigen Säure«, das Nöthige angegeben werden.

2. Bestimmung des Ammoniaks.

Bereitung von Nessler's Reagens nach Hadow und Miller.

50 Grm. Jodkalium werden in ca. 50 Grm. heissem destillirten Wasser gelöst, und von einer concentrirten heissen Quecksilberchloridlösung so lange zugesetzt, bis der gebildete rothe Niederschlag aufhört sich wieder zu lösen (20 — 25 Grm. Quecksilberchlorid sind erforderlich), man filtrirt sodann, vermischt mit ungefähr 150 Grm. Kali in concentrirter Lösung, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch eine kleine Menge (etwa 5 C.C.) der Quecksilberlösung hinzu, lässt absitzen und decantirt. Die Lösung muss in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden; falls sich nach längerem Stehen noch ein Bodensatz gebildet, so hindert das ihre Anwendung nicht. Die zum Versuch nöthige Menge nimmt man mit einer Pipette heraus.

Ammoniaksalzlösung.

3,15 Grm. Chlorammonium fein pulverisirt und bei 100° ausgetrocknet, werden zu einem Liter Flüssigkeit gelöst.

In 1 Liter sind sonach 1 Grm. NH_3 enthalten, oder 1 C.C. entspricht 1 Mgrm. Ammoniak.

Von dieser Lösung werden 10 C.C. mit destillirtem Wasser zu einem Liter verdünnt, jeder C.C. entspricht also 0,01 Mgrm. NH_3.

Die calorimetrische Bestimmung des Ammoniaks.

In einem schmalen hohen Cylinder, wie er zur Aufnahme der Flüssigkeit bei araeometrischen Bestimmungen dient, werden 150 C.C. des zu untersuchenden Wassers mit 1 C.C. Sodalösung und $^1/_2$ C.C. der Aetznatronlösung*) durch kräftiges Schütteln vermischt, wohl verschlossen zum Absetzen bei Seite gestellt. Der Niederschlag bildet nach mehrstündigem Stehen eine dünne Schicht am Boden und in den meisten Fällen ist die überstehende Flüssigkeit so vollständig geklärt, dass sie ohne Weiteres benutzt werden kann. Nöthigenfalls wird sie durch Papier filtrirt, aus dem die Ammoniaksalze ausgewaschen sind. 100 C.C. des Filtrats werden in ein grosses Reagensglas gebracht, in welchem sie eine 6—8 Zoll hohe Schicht einnehmen (die Cylinder sind für 100 C.C. mit einer Marke zu versehen). Diese Reagensgläser sind schmalen hohen Cylindern mit dickem Glassfuss vorzuziehen.

Zur Vergleichung ist es unbedingt nöthig, dass immer in je zwei der Gläser 100 C.C. eine genau gleich hohe Schicht bilden. 100 C.C. Wasser werden nun mit 1 C.C. des Reagens gemischt; entsteht hierdurch eine mehr als gelbe Färbung, so ist noch 1 C.C. zuzufügen. In ein zweites Reagensglas giebt man nun z. B. 1 C.C. der verdünnten Salmiaklösung (1 C.C. = 0,01 Mgrm. NH_3), füllt bis zur Marke, setzt ebenso viel Probeflüssigkeit zu, schüttelt um und vergleicht erst nach einigen Minuten die Färbung auf folgende Weise: Man legt einen Bogen weisses Papier auf einen Tisch in die Nähe des Fensters und blickt schräg von oben auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Sind die Färbungen noch nicht gleich, so ist eine neue Probe mit mehr oder weniger Salmiaklösung anzustellen. Die Salmiaklösung muss aus einer in $^1/_{100}$ C.C. getheilten 1 C.C. Pipette zugelassen werden, damit man jeden ablaufenden Tropfen messen kann.

Zu einem Wasser, welches schon von dem Reagens enthält, dürfen nicht weitere Mengen Salmiaklösung zugefügt werden, weil, wie ich beobachtet, dann eine Trübung entsteht. Oft habe ich diese Trübung dadurch vermieden, dass ich die Pipette mit der Salmiaklösung äusserlich abgetrocknet, in die Flüssigkeit tief eintauchte und während des Ablassens der Tropfen die Pipette immer mehr herauszog. Die beiden Flüssigkeiten müssen endlich gleiche Temperatur haben. Da die Flüssigkeit lange Zeit, oft mehrere Tage, sich völlig klar hält, so kann man sich mehrere Cylinder mit verschiedenem Ammoniakgehalt herstellen und gelangt man überhaupt nach wenigen Proben dazu, schon beim Eintritt der Färbung ungefähr zu wissen, wie viel C.C. der Salmiaklösung zur Hervorbringung gleicher Fär-

*) Diese Mengen sind selbst für sehr harte Wässer hinreichend. — Natronlösung wie oben bei Chamäleon. Sodalösung: 1 Th. kohlensaures Natron, 2 Th. destillirtes Wasser.

bung erforderlich sein werden und hat man eine, höchstens zwei Proben zu machen.

Bei 3—4 C.C. Salmiaklösung ist das Maximum schon erreicht, darüber hinaus erscheint das Wasser so intensiv orangeroth, dass eine Vergleichung nicht mehr so scharf ausfällt; in solchem Falle hat man statt 100 C.C. des zu prüfenden Wassers nur 50 oder noch weniger zu nehmen und bis 100 mit ammoniakfreiem destillirten Wasser aufzufüllen.

Da nach Wöhler beim Behandeln von Ammoniak mit übermangansaurem Kali salpetrige Säure gebildet wird, so wird bei Ammoniakgehalt eine Correction bei der Chamäleonbestimmung nöthig erscheinen können; indessen war der Mehrverbrauch von Chamäleon bei Zusatz von 10 C.C. der Salmiaklösung so unbedeutend, 0,2—0,3 C.C. per 100 C.C., dass in den meisten Fällen diese Correction überflüssig erscheint; und würde bei grossem Ammoniakgehalt es am Besten sein, das Wasser erst mit dem Aetznatron und dann mit Chamäleon zu kochen.

3. Bestimmung der salpetrigen Säure.

Nach Schönbein's und Schoyen's Versuchen ist Jodkaliumstärkelösung das empfindlichste Reagens auf salpetrige Säure; zu vergleichenden colorimetrischen Bestimmungen konnte es aber bisher deshalb nicht angewendet werden, weil die Jodkaliumlösung für sich oder mit dem Stärkekleister sich nicht lange unzersetzt hält. Zur Bereitung einer durchaus haltbaren Lösung theilte mir Herr Apotheker Dr. Richter in Köln folgende Vorschrift mit:

50 Grm. Stärkemehl,
20 » Chlorzink,

werden mit ca. 100 Grm. destillirtem Wasser, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, mehrere Stunden oder so lange gekocht, bis die Häutchen des Amylums fast völlig gelöst sind, dann setzt man

2 Grm. trockenes Jodzink

hinzu, verdünnt bis zum Liter und filtrirt. Die Filtration geht langsam von Statten, aber man erhält eine klare Flüssigkeit, die nach mehreren Monaten wohl einige Flocken absetzt, welche aber in wohlverschlossener Flasche, im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt.

Setzt man von dieser Lösung zu einem mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser, so entsteht bei Gegenwart von salpetriger Säure nach kürzerer oder längerer Zeit eine blaue Färbung; war dagegen das Wasser absolut frei von salpetriger Säure, so tritt auch nach langem Stehen nicht die geringste Färbung ein, wenn die Flüssigkeit im Dunkeln aufbewahrt wird. Ein Brunnenwasser ist jetzt nach acht Monate langem Stehen noch durchaus farblos, obgleich 50 C.C. mit 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 2 C.C. der Jodzinkstärkelösung gemischt wurden; setze ich aber etwas von der Flüssigkeit den directen Sonnenstrahlen aus, so ist nach Verlauf von zehn Minuten schon starke Bläuung eingetreten; im hellen Tageslicht geht die Zersetzung natürlicher Weise viel langsamer vor, so dass erst nach mehrstündigem oder mehrtägigem Stehen Färbung bemerkbar wird.

Alle destillirten Wässer geben eine mehr oder weniger starke Reaction auf salpetrige Säure; das mit Chamäleon wie oben angegeben destillirte, welches bis zuletzt Spuren von Ammoniak enthielt, mehr als das ohne Zusatz in der silbernen Blase destillirte Brunnenwasser, aber doch war das Destillat nicht frei davon, obgleich das Brunnenwasser selbst nicht die geringste Spur von Ammoniak oder salpetriger Säure enthielt; aber in keinem Falle zeigte sich die beginnende Färbung*) eher als nach 20 Minuten, die Menge betrug, wie ich durch Vergleich feststellte, nie mehr als ein Zehnmilliontheil. Noch geringere Mengen braucht man nicht zu bestimmen, erst bei weit grösserem Gehalte ist eine Correction der Chamäleonbestimmung erforderlich. Die Jodzinkstärkelösung erschien also wegen ihrer Unveränderlichkeit brauchbar für Versuche, die salpetrige Säure calorimetrisch zu bestimmen.

Eine Lösung von salpetrigsaurem Salz von bekanntem Gehalt lässt sich leicht herstellen und wenn sie sich verändert hat, eben so rasch wieder auf den ursprünglichen Titer bringen. Nach früheren Angaben sollte die Bestimmung der salpetrigen Säure mit übermangansaurem Kali nicht genaue Resultate geben, neuerdings wurde die Brauchbarkeit der Methode wieder bestätigt. Nach meinen Versuchen ist es unbedingt nothwendig, die Titrirung kalt vorzunehmen, da nur dann übereinstimmende Resultate erhalten werden; es geht ferner die Reduction der Chamäleonlösung nicht so rasch vor sich, dass augenblicklich Entfärbung eintritt und dadurch ist der Endpunkt der Reaction nicht sicher zu beurtheilen.

Aus diesem Grunde ist die Methode nicht anwendbar zur Bestimmung der salpetrigen Säure in natürlichen Wässern, da bei dem längern Stehen auch von den organischen Stoffen mehr oder weniger oxydirt wird. Will man aber ein in einem destillirten Wasser gelöstes salpetrigsaures Salz bestimmen, um eine Normallösung zu erhalten, welche zu vergleichenden calorimetrischen Bestimmungen dienen soll, so erhält man genaue Resultate, wenn man auf folgende Weise operirt:

Man löst ca. 22 Grm. geschmolzenes salpetrigsaures Kali, wie die chemischen Fabriken es liefern, in destillirtem Wasser zu einem Liter Flüssigkeit.

10 C.C. werden mit destillirtem Wasser zu einem Liter verdünnt und diese Auflösung mit Chamäleon so titrirt, dass im Liter 0,2237 Grm. salpetrigsaures Kali = 0,1 Grm. salpetrige Säure, also in 1 C.C. = 0,1 Mgrm. enthalten ist.

Als Chamäleonlösung dient dieselbe, welche zur Bestimmung der organischen Stoffe gebraucht wird, 10 C.C. derselben enthalten 0,003165 Grm. übermangansaures Kali.

5 At. salpetrigsaures Kali = 425,5, bedürfen zur Oxydation 2 At. übermangansaures Kali = 316,5. Ein Liter soll 0,2237 Grm. salpetrigsaures Kali enthalten, also 19 C.C. = 0,004256 Grm. 10 C.C. Chamäleonlösung, enthaltend 0,003165 Grm. übermangansaures Kali, sind gleich 19 C.C. einer Lösung, welche 0,2237 Grm. salpetrigsaures Kali im Liter enthält.

19 C.C. der Lösung, welche ca. 0,22 Grm. käufliches

*) Von oben durch sechs Zoll hohe Flüssigkeitsschicht gesehen.

salpetrigsaures Kali im Liter enthält, werden zugesetzt zu 10 C.C. der Chamäleonlösung, welche vorher mit 1 C.C. der verdünnten Schwefelsäure versetzt wurde. Da das käufliche Salz meist noch etwas Salpeter enthält, so wird ein kleiner Ueberschuss von Chamäleon vorhanden sein. Man lässt nun 5 Minuten kalt stehen; wenn nach Verlauf dieser Zeit die Lösung sich vollständig entfärbt hat, so ist eine neue Probe mit mehr Chamäleon zu machen, bis nach 5 Minuten langem Stehen die Flüssigkeit noch deutlich roth gefärbt erscheint; es ist jetzt das salpetrigsaure Salz vollständig oxydirt, man setzt nun einige C.C. der $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure zu, erwärmt auf 50—60°, fügt, wenn die Flüssigkeit noch nicht entfärbt sein sollte, noch von der Oxalsäurelösung zu, und titrirt endlich wieder bis zur beginnenden bleibenden Röthung mit Chamäleon. Von der Summe der verbrauchten C.C. Chamäleonlösung zieht man die verbrauchten C.C. der Oxalsäurelösung ab; bleiben genau 10 C.C. Chamäleonlösung übrig, so hatte die Lösung den verlangten Titer, bleiben weniger, so hat man noch eine kleine Menge der concentrirten salpetrigsauren Kalilösung zu der verdünnten zuzusetzen, bis genau 10 C.C. deren 19 C.C. der Chamäleonlösung zersetzen.

Da die Lösung eines salpetrigsauren Salzes sich nicht unverändert hält, der Titer durch Bildung von salpetersaurem Salz schwächer wird, so muss, wenn die Lösung längere Zeit gestanden hat, vor der Anwendung die Lösung geprüft und eventuell wieder auf den richtigen Gehalt gebracht werden.

Sind beispielsweise 10 C.C. Chamäleon = 23,2 C.C. der salpetrigsauren Kalilösung, so sind im Liter $\frac{0,004256 \times 1000}{23,2}$ = 0,1834 Grm. salpetrigsaures Kali, statt 0,2237, es fehlen also 0,0403 Grm.

Entspricht nun 1 C.C. einer concentrirten Lösung 33,6 C.C. Chamäleon, so enthält dieser eine C.C. $\frac{0,004256 \times 33,6}{10}$ = 0,0143 Grm., also sind die fehlenden 0,0403 Grm. enthalten in $\frac{1 \times 0,0403}{0,0143}$ = 2,82 C.C. 2,82 C.C. der concentrirten Lösung müssen also zu einem Liter der verdünnten gesetzt werden, um den ursprünglichen Titer wieder herzustellen. Um aus der concentrirten Lösung durch Verdünnen mit Wasser die verdünnte Lösung zu erhalten, hat man demnach $\frac{1 \times 0,2237}{0,0143}$ = 15,6 C.C. mit destillirtem Wasser zu einem Liter zu verdünnen, um eine Lösung zu erhalten, welche 0,2237 Grm. salpetrigsaures Kali im Liter enthält. Natürlicherweise muss durch den Versuch festgestellt werden, dass die Lösung wirklich den gewünschten Titer hat, event. hat man noch einige Tropfen der concentrirten Lösung oder etwas Wasser zuzufügen, bis genau 19 C.C. zur Oxydation 10 C.C. Chamäleon gebrauchen.

Wird 1 C.C. dieser Lösung mit 49 C.C. Wasser und 1 C.C. verdünnter Schwefelsäure vermischt, so ist die nach Zusatz von 2 C.C. Jodzinkstärkelösung entstehende blaue Färbung schon nach einer Minute so intensiv, dass ein Vergleich nicht mehr möglich ist. Die Lösung muss noch um das zehnfache verdünnt, also 100 C.C. mit 900 C.C. destillirtem Wasser vermischt werden.

1 C.C. dieser Lösung enthält dann 0,01 Mgrm. salpetrige Säure.

Die Färbung beobachte ich in Reagircylindern, in denen 50 C.C. Wasser eine ca. 6 Zoll hohe Schicht einnehmen, indem ich von oben durch die Flüssigkeitssäule auf untergelegtes weisses Papier sehe, oder, wenn die Färbung nach und nach zu intensiv geworden, indem ich die beiden Cylinder neben einander halte und quer durch die Schicht sehe; ich halte hierbei die Gläser so weit geneigt, dass auch quer durch den oberen Theil der Flüssigkeit ich noch auf das untergelegte weisse Papier blicke. Von dem zu prüfenden Wasser werden zu einer Vorprobe 50 C.C. mit 1 C.C. verdünnter Schwefelsäure und 1 C.C. der Jodzinkstärkelösung gesetzt; entsteht gleich oder in der ersten Minute eine Färbung, so wird die Flüssigkeit nach einigen Minuten so intensiv gefärbt erscheinen, dass man nicht mehr beobachten kann, ob die Zunahme der Färbung einer daneben gehaltenen salpetrigsauren Kalilösung gleichen Schritt damit hält.

In diesem Falle nimmt man 25, 10 oder 5 C.C. oder so viel nöthig, dass nach dem Zusatz von salpetersäurefreiem Brunnen- oder destillirtem Wasser bis zur Marke für 50 C.C., erst frühestens nach zwei Minuten eine Färbung bemerkbar wird, wenn man auf die Oberfläche der Flüssigkeit, also durch die ganze Höhe der Säule blickt. Erscheinen nach 10 bis 15 Minuten beide Flüssigkeiten gleich stark gefärbt, so ist der Versuch als beendigt anzusehen.

Ist so wenig salpetrige Säure vorhanden, dass erst nach 10, 15 oder 20 Minuten Färbung einzutreten beginnt, so hat man nicht nöthig, ein gleichmässiges Zunehmen der Bläuung durch noch längeres Warten zu constatiren, es genügt, wenn ein gleichzeitiger Beginn der Färbung in beiden Cylindern erreicht ist; enthält ein Wasser nur $^1/_5$ Milliontel salpetriger Säure, so zeigt sich bereits nach 5 Minuten ein bläulicher Schein, wenn man von oben durch eine 6 Zoll hohe Schicht sieht. Die Bestimmung der salpetrigen Säure ist hauptsächlich auszuführen, um bei der Bestimmung der organischen Stoffe eine Correction anbringen zu können. Die salpetrige Säure wird so rasch zu Salpetersäure oxydirt, dass die Bestimmung der letzteren erst den richtigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der vorhergegangenen Verunreinigung eines Wassers bietet, und die Menge der Salpetersäure in Brunnenwässern lässt sich fast ausnahmslos nach Zehntausendtheilen berechnen, so dass die Bestimmung von Millionentel salpetriger Säure werthlos ist.

Man gelangt bald dahin, an der Zeit des Eintritts und der Stärke der Bläuung schon zu erkennen, wie viel C.C. der salpetrigsauren Kalilösung ungefähr erforderlich sein werden; mit ein Paar Versuchen wird dann die genaue Bestimmung ausgeführt sein.

4. Bestimmung der Salpetersäure.

Aus der grossen Reihe von Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure hat Frankland verschiedene

auf ihre Brauchbarkeit zur Ermittelung des Gehalts natürlicher Wässer an Nitraten geprüft und gefunden, dass bei Anwesenheit organischer Stoffe ungenaue Resultate erhalten werden; nur eine, die von ihm etwas modificirte von Walter Crum, ist seiner Ansicht nach frei von diesem Fehler. Der Abdampfungsrückstand von 500 C.C. Wasser wird mit concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber geschüttelt, wodurch der Stickstoff der salpetrigen und Salpetersäure als Stickoxydgas frei wird, dessen Volum in geeigneter Weise gemessen wird. In Deutschland sind mehrfach die auf der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak beruhenden Methoden, welche zuerst von Fr. Schulze eingeführt, später von Wolf, Siewert, Harcourt abgeändert wurden, zur Bestimmung der Salpetersäure in natürlichen Wässern in Anwendung gekommen. Anderen erhoben sich gegründete Bedenken gegen die Anwendbarkeit dieser letzteren Methoden; so sagt Fuchs*), dem die Untersuchung der Breslauer Brunnenwasser übertragen war, »es ergaben sowohl die nach Harcourt's wie nach Siewert's Methode wiederholt und mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen meist sehr bedeutende Differenzen, während die Bestimmung durch Reduction mittelst Eisenchlorürs**) bei der Anwesenheit meist bedeutender Mengen organischer Stoffe nicht anwendbar erschien.«

Alle diese Methoden erfordern das Eindampfen von ½ bis 1 Liter Wasser, alle sind zeitraubend, wenn es sich darum handelt, viele Hunderte von Brunnenwassern in kurzer Zeit und wiederholentlich zu untersuchen, wenn, mit einem Worte, man eine Statistik des Salpetersäuregehalts der Brunnenwässer schaffen will, was das einzige Mittel ist, die sich daran knüpfenden hygienischen Fragen einer Erledigung entgegen zu führen.

Aus dem Grade der Bläuung, welche eintritt, wenn in das angesäuerte und mit Jodzinkstärkelösung versetzte Wasser ein Zinkstäbchen gestellt wird, auf den Gehalt von Salpetersäure schliessen zu wollen, ist ganz unstatthaft, da die Reduction zu Ammoniak schon beginnt, ehe die Bildung der salpetrigen Säure vollendet ist.

Mehrfach sind Methoden zur Nachweisung der Salpetersäure in natürlichen Wässern empfohlen worden, die sich aber nicht zu vergleichenden calorimetrischen Bestimmungen eignen; sie sind alle von ganz überflüssiger Empfindlichkeit, da die Menge der in Brunnenwässern enthaltenen Salpetersäure, wenn auch ausserordentlich schwankend, doch stets so gross ist, dass sie mit dem ältesten und wenigst empfindlichsten Reagens der Indigolösung nachgewiesen werden kann. Dem Hrn. Prof. Marx in Stuttgart erwiesen sich bei einer umfassenden Untersuchung der dortigen Brunnenwasser***) gleichfalls sämmtliche Methoden zu zeitraubend, oder sie gaben wenig befriedigende Resultate, er stellte deshalb Versuche an, um eine rasch auszuführende, für den vorliegenden Zweck hinlänglich genaue Resultate gebende Bestimmungsmethode für Salpetersäure aufzufinden. Eine auf der Entfärbung der Indigolösung beruhende empirische Titrirmethode hat sich ihm als recht wohl brauchbar erwiesen; seine Versuche ergaben, dass ½ Mgrm. Salpetersäure in 50 C.C. Wasser mit Sicherheit durch dieselbe bestimmt werden kann.

Nach Marx verfährt man auf folgende Weise: »Man versetzt in einem ungefähr ¼ Liter fassenden Kochkolben 50 C.C. des zu untersuchenden Wassers, das übrigens nicht mehr als 5 — 6 Mgrm. Salpetersäure enthalten darf, mit 100 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure, die etwas langsam unter Bewegen des Kochkolbens zugesetzt wird. Es erhitzt sich der Inhalt desselben auf ungefähr 120° C. Giebt man zu dieser heissen Flüssigkeit unter Bewegen des Kolbens aus einer Bürette eine mit Wasser sehr verdünnte gewöhnliche Lösung von Indigo in Schwefelsäure, so wird, wenn Salpetersäure zugegen, die Indigolösung augenblicklich zersetzt, die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Färbung an, bis endlich bei genügendem Zusatz von blauer Lösung die Flüssigkeit grün gefärbt bleibt. Bei einiger Uebung lasst sich dieses Ende der Reaction genau feststellen, und es kann jetzt aus der Menge der verbrauchten Indigolösung, wenn diese empirisch titrirt ist, auf die Quantität Salpetersäure im angewandten Wasser geschlossen werden. Wesentlich aber ist, dass der Versuch nicht allzu langsam vorgenommen wird, jedenfalls darf die Temperatur der Flüssigkeit während desselben nicht viel unter 100° C. sinken, was sich aber auch leicht, wenn je zu fürchten, durch Anwendung eines Wasserbades vermeiden lässt. Die Verdünnung der Indigolösung wählte ich so, dass ungefähr 4 C.C. Indigolösung 1 Mgrm. Salpetersäure entsprechen. Mehr als 5—6 Mgrm. Salpetersäure sollen nicht zugegen sein, weil sonst die Flüssigkeit durch die Oxydationsproducte des Indigo's zu stark gefärbt wird, so dass die Endreaction dadurch an Schärfe verliert.« — »Eine Lösung von Salpeter wurde dargestellt, welche im Liter 1,872 Grm. getrockneten, reinen Kalisalpeter enthielt. 1 C.C. dieser Lösung entsprach somit 1 Mgrm. wasserfrei gedachter Salpetersäure (NO_5). 1 C.C. der Salpeterlösung, mit ungefähr 49 C.C. destillirtem Wasser verdünnt und mit 100 C.C. Schwefelsäure versetzt, brauchte 4,2 C.C. der verdünnten Indigolösung, um eine blaugrüne Flüssigkeit zu geben, 3 C.C. brauchten 12,5 C.C., 5 C.C. Salpeterlösung 20,8 C.C. Indigolösung. Zahlen, die höchstens um 0,1 C.C. von den angeführten abwichen, wurden bei Wiederholung der Versuche erhalten, bei welchen ein Zusatz von Chloriden sich ohne Einfluss auf das Resultat erwies. 1 C.C. dieser Indigolösung entsprach somit 0,240 Mgrm. wasserfreier Salpetersäure.«

Bei der Prüfung der Methode erkannte ich zunächst, dass es allerdings einiger Uebung bedarf, um über den Endpunkt der Reaction nicht im Unklaren zu sein, denn der diesen Punkt bezeichnende Farbenton ist ein ganz anderer, wenn die 51 C.C. Wasser 1, 2, 3, 4 oder 5 Mgrm. Salpetersäure enthalten; bei geringem Gehalt ist er allerdings blaugrün, bei Anwesenheit grösserer Mengen aber graugrün, olivengrün, bräunlichgrün; es ist deshalb unbedingt nöthig, zur Feststellung des Titers der Indigolösung Proben mit Wasser zu machen, welches 1, 2, 3, 4 bis 5 C.C. der Salpeterlösung enthält und nicht eher damit aufzuhören, bis bei den wiederholten Proben die Anzahl der

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1867, p. 175.
**) Fresenius, Anl. z. quantit. Analyse. 5. Aufl., p. 429.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868, 4. Heft, p. 413.

verbrauchten C.C. eine gleiche oder entsprechend vielfache ist.

Damit die Temperatur während des Versuches stets über 100° C. sich erhalte, was wesentliches Erforderniss, ist es gut, das Kochfläschchen, in welchem zweckmässig der Versuch vorgenommen wird, auf ein Drahtnetz über eine kleine Gas- oder Weingeistflamme zu setzen, denn gegen Ende des Versuchs muss man oft einige Minuten warten, ehe die Färbung constant bleibt.

Um die Genauigkeit der Resultate der Titerstellung noch zu erhöhen, habe ich die Salpeterlösung so weit verdünnt, dass 10 C.C. derselben 1 Mgrm. Salpetersäure enthalten. Hat man Brunnenwässer, welche mehr als 5 Mgrm. Salpetersäure in 50 C.C. enthalten, so wird beim ersten Versuch nur näherungsweise titrirt, um nach diesem Ergebniss nur 20 oder 10 C.C. solchen Wassers, mit destillirtem Wasser der Gleichförmigkeit der Proben halber auf 50 C.C. verdünnt, zum eigentlichen Titrirversuch zu verwenden. Als ich mich einmal bei der Titerstellung zur Verdünnung der Salpeterlösung des viele organische Stoffe enthaltenden Condensationswassers unseres Dampfkessels bedient hatte, wurde dreimal nach einander gar nichts von der Indigolösung entfärbt, die 50 C.C. Wasser enthielten 1 Mgrm. Salpetersäure, und hatte vorher 50 C.C. eines reinen destillirten Wassers, welche gleichfalls 1 Mgrm. Salpetersäure enthielten, 5 C.C. der Indigolösung entfärbt; auch bei höherem Gehalt waren die Resultate durchaus nicht unter einander übereinstimmend, das eine Mal wurde mehr, das andere Mal weniger bei gleichem Salpetergehalt gebraucht. Die Schwefelsäure hatte ich bisher in langsamem Strahle zugesetzt, ohne genau die Zeit bestimmt zu haben, welche ich zum Mischen gebraucht hatte; ich vollendete nun die Mischung in ½, 1, dann 2 Minuten, ohne bessere Resultate zu erhalten; dass der Verbrauch von Indigolösung ein gleicher war, wenn ich unmittelbar nach vollendeter Mischung oder erst einige Minuten später von derselben zufliessen liess, davon hatte ich mich schon bei den Proben mit reinem destillirten Wasser überzeugt. Ich kochte nun das unreine destillirte Wasser wie oben bei der Bestimmung der organischen Stoffe mit Natron und Chamäleonlösung, reducirte den Ueberschuss des Permanganats genau mit Oxalsäure und benutzte diese Flüssigkeit zum Verdünnen der Salpeterlösung; es wurden jetzt durchaus constante und übereinstimmende Resultate erhalten.

In allen Brunnenwässern, welche ich untersucht, liess sich die Salpetersäure durch die Indigolösung nachweisen und bestimmen, und es wurde, mochte das Wasser nun mehr oder weniger organische Stoffe enthalten, stets bei wiederholten Versuchen von ein und demselben Wasser die gleiche Menge Indigolösung entfärbt. Wohl aber habe ich Schwankungen im Salpetersäuregehalt gefunden, wenn das Wasser zu verschiedenen Zeiten — nach Wochen oder selbst Tagen — geschöpft war. Geraflusswasser entfärbte nichts von der Indigolösung, auch nicht nach der Oxydation der organischen Stoffe durch Chamäleon, wovon per Liter 20 bis 35 Mgrm. gebraucht wurden. Dieses so unreine Wasser benutzte ich nun bei der Titerstellung zum Verdünnen der Salpeterlösung, es wurden, so oft ich auch innerhalb der letzten Monate Versuche anstellte, stets übereinstimmende Resultate erhalten; die organischen Stoffe hatten keinen Einfluss ausgeübt, wie in dem einen Fall bei Anwendung des unreinen destillirten Wassers. Ich wollte nun feststellen, ob sich die Salpetersäure noch vollständig in dem Wasser vorfindet, welches zur Bestimmung der organischen Stoffe gedient hat. In 100 C.C. Wasser wurden also, wie oben angegeben, die organischen Stoffe bestimmt, nach dem Kochen aber die Flüssigkeit vor dem Ansäuern mit Schwefelsäure nur bis auf 70—80° erkalten gelassen; ist sie nämlich weniger heiss, so verschwindet, wenn mehr organische Stoffe vorhanden waren, die gelbe Färbung, welche anfangs nach Zusatz eines Ueberschusses von Oxalsäure entsteht, sehr langsam und doch ist es unumgänglich nöthig, dass die Flüssigkeit vollständig farblos ist, ehe mit dem Zusatz von Chamäleonlösung zum Zwecke der Zerstörung der überschüssigen Oxalsäure begonnen wird. Die bleibende röthliche Färbung nach beendigtem Rücktitriren nahm ich nun mit einem oder zwei Tropfen Oxalsäurelösung weg, setzte das Kochfläschchen in kaltes Wasser, und goss die erkaltete Flüssigkeit in den schmalen Cylinder, in dem ich bei der Ammoniakbestimmung die Erden ausfälle; derselbe ist für 100 und 150 C.C. mit einer Marke versehen. Ich füllte mit destillirtem Wasser bis zur Marke 150 C.C. auf, nahm mit der Pipette 50 C.C. heraus und bestimmte darin den Salpetersäuregehalt. Die Anzahl der verbrauchten C.C. Indigolösung betrug ⅔ von der, welche bei Anwendung von 50 C.C. des Wassers im natürlichen Zustand entfärbt worden waren. Der Gehalt an Salpetersäure war also der nämliche; auch bei wiederholten Versuchen mit anderen Brunnenwässern wurde in dem mit Chamäleon gekochten Wasser nur in wenigen Fällen ein geringes weniger gefunden, allermeist gleich viel, nie mehr. Von der Salpetersäure war also bei dem Mischen des natürlichen unveränderten Wassers mit der Schwefelsäure nichts zur Oxydation organischen Stoffe zersetzt worden.

Immerhin wird es gut sein, beide Titrirungen zu machen, da beide in wenigen Minuten ausgeführt sind; wurde bei dem zweiten Versuche mit dem gekochten Wasser ein Geringes weniger als ⅔ gebraucht, so nimmt man das bei dem ersten Versuch — angestellt mit dem Wasser im natürlichen Zustand — erhaltene Resultat als das richtige an. Salpetrige Säure entfärbt Indigolösung nicht.

Die Titrirungen sind endlich mit derselben Genauigkeit auszuführen, wenn man statt 50 C.C. Wasser nur 25 C.C. mit 50 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure mischt; hierauf besonders aufmerksam zu machen, erschien mir nicht unwichtig bei dem erheblichen Verbrauch von reiner Säure.

Bei der Berechnung erscheint es am Besten, für jedes untersuchte Wasser seinen Gehalt an wasserfrei gedachter Salpetersäure anzugeben. Die Rechnung ist $x = \frac{a \cdot b}{c}$, wenn x angiebt, wie viel Gramm Salpetersäure in einem Liter des untersuchten Wassers, a die Zahl der verbrauchten C.C. Indigolösung, b die Menge Salpetersäure in Milligrammen ausgedrückt, welcher 1 C.C. Indigolösung entspricht, c die Anzahl C.C., welche vom zu untersuchenden Wasser angewendet wurde (in den folgenden Beispielen ist c = 50,

25, 20 oder 10). Mit einer Indigolösung, von welcher 5,1 C.C. entfärbt wurden, durch 1 Mgrm. Salpetersäure (b also 0,196 Mgrm.) wurden bei hiesigen (Erfurtern) Wässern folgende Salpetersäuregehalte gefunden:

	Angewandte Wassermenge in C.C. = c.	Verbrauchte Anzahl C.C. der Indigolösung = a.	Im Liter sind Grm. Salpetersäure = x.
a) Geraflusswasser	50	0,2	0,000
b) Gegrabene Brunnen:			
Römer-Apotheke	50	3,4	0,013
Fischmarkt	50	4.0	0,015
Brühlervorstadt Nr.2120	50	2,8	0,011
Marktstrasse Nr. 2546 .	25	4,3	0,033
Schwan-Apotheke	50	10,5	0,041
Johannisstrasse	50	16,0	0,062
Weissfrauengasse Nr.1444	50	15,0	0,059
Webergasse	20	13,0	0,127
Pergamentergasse	20	14,0	0,137
Gärtnerei von Halt . . .	10	8,5	0,157

(Journ. f. pract. Chemie.)

Nahrungsmittel.

Reinigung trüben Wassers erzielte Prof. Gunning in Amsterdam durch Zusatz von ganz wenig Eisenchlorid und darauf folgend einer aequivalenten Menge kohlensaurem Natron. Ein Liter ganz trüben Maaswassers erforderte nur 0,032 Gr. Eisenchlorid. Der Niederschlag enthält stets nicht nur das Eisen, sondern Kalk, Thon, Sand und organische Bestandtheile, die stickstoffhaltig waren.

Auch durch Einpumpen von Luft durch eine Brause in solch trübes Wasser sollen die organischen Bestandtheile oxydirt und das Niederfallen der mineralischen Schlammtheile dadurch befördert werden, bemerkt zu Obigem die Redaction der deutschen illustrirten Gewerbezeitung.

Die Eisfabrication für Bierbrauereien. Von Dr. R. Schmid in Berlin. — Die zur Massenproduction von Eis bewährteste Maschine ist die von Carré in Paris erfundene. Dieselbe ist ihrer Construction nach seit ihrem Bestehen in vielen Fachzeitschriften beschrieben worden*) und kann daher im Allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden. Uebrigens wird diese Maschine in neuerer Zeit auch in mehreren deutschen Fabriken gebaut.

Viel weniger ist bis jetzt in technischen Zeitschriften die für die Praxis so wichtige Frage zur Erörterung gekommen, zu welchem Preise die Carré'sche Maschine das künstliche Eis liefert. Im verflossenen Jahre ward ich nun von den Herren Brauereibesitzern Gebr. Dieterich in Düsseldorf beauftragt, ihnen bei Ankauf einer grösseren Carré'schen Eismaschine zum technischen Gebrauch mit Rath und That beizustehen, und hierdurch bin ich in Stand gesetzt worden, auf die oben gestellte Frage nähere Auskunft zu ertheilen, was im Nachfolgenden geschehen soll.

Von den zwei in Deutschland bestehenden Fabriken, welche Eismaschinen als Specialität bauen, wählte ich die Firma Vaass und Littmann in Halle a. S., weil ich von dieser Fabrik die bessere practische Ausführung einer derartigen Maschine erwartete. Die genannte, sowie auch andere in- und ausländische Fabriken bauen Eismaschinen in verschiedenen Grössen, und geben als Maass dafür an: das stündliche Eisquantum, welches eine Maschine zu liefern vermag. Hier handelte es sich um eine Maschine, welche stündlich 4 Ctnr. Eis zu produciren im Stande ist. Ausser anderen bekannten Daten kommt in Bezug auf den Preis des Eises in Betracht: der Preis des Salmiakgeistes und des Chlorcalciums; ersteren haben wir pro Ctnr. mit 14, letzteren pro Ctnr. mit 4 Thlr. in Rechnung gestellt. Wir geben im Nachfolgenden die Rechnung, woraus sich der Preis von 1 Ctnr. Eis entnehmen lässt. Das Jahr nehmen wir in der Rechnung zu 300, den Monat zu 25 Tagen, den Arbeitstag zu 12 Stunden an, und setzen, wie schon oben erwähnt, einen Eisapparat mit einer stündlichen Production von 4 Ctnr. voraus.

I. Capitalanlage für eine Eismaschine nebst Nebenausgaben.

	Thlr.	Sgr.	Pfg.
Eismaschine	6000	—	—
Fracht von Halle a. S. nach Düsseldorf	140	—	—
Einmauerung des Kessels	110	—	—
Montirungskosten	90	—	—
Capitalsumme	6340	—	—

II. Betriebskosten des Apparates pro Tag.

10 Procent Amortisation des Capitals: $6340 \cdot \frac{1}{20} \cdot \frac{1}{300}$	2	3	—
5 Procent Zinsen des Capitals: $6340 \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{1}{300}$	1	1	6
Bedienung: 2 Mann à 15 Sgr. . . .	1	—	—
Salmiakgeist, täglich 3 Pfd., à Ctnr. 14 Thlr.	—	12	6
Chlorcalcium, täglich 3 Pfd., à Ctnr. 4 Thlr.	—	3	6
Kohle zur Kesselheizung, täglich 3 Ctnr., à 10 Sgr.	1	—	—
Betriebskraft für das Kühlwasser, $1\frac{1}{2}$ Pferdekraft, à Pfrdkr. 20 Sgr. . .	1	—	—
Betriebssumme	6	20	6

In Silbergroschen beträgt die Summe $200\frac{1}{2}$ Sgr. Es werden täglich an Eis erzeugt 4×12 Ctnr., und hiermit kostet der Ctnr. Eis $200\frac{1}{2} : 4 \times 12 = 4\frac{1}{5}$ Sgr.

Dieses Resultat, welches aus Angaben hervorgegangen, die ich von den Herren Vaass und Littmann empfieng, stimmt auch mit den Resultaten überein, welche die Herren Gebr. Dieterich in Düsseldorf mir nach ihren practischen Erfahrungen mitzutheilen die Güte hatten. Der Preis bei Beschaffung natürlichen Eises wird im Allgemeinen variiren, er wird abhängig sein von dem Pacht, welcher für Benutzung des betreffenden Wassers zu zahlen ist, von der Entfernung desselben bis zur Brauerei. Der Brauereibesitzer wird hiernach leicht calculiren können, in welcher Weise er sich sein nöthiges Eis am billigsten beschaffen kann.

---

*) Dieselbe ist beschrieben und abgebildet in Dingl. polyt. Journal Bd. 168, S. 171, eine andre (Luftmaschine) im gleichen Journal Bd. 168, S. 434, und die Construction von Gebrüd. Siebe Bd. 195, S. 522, die (Ammoniak-) Maschine von Reece im polyt. Centralblatt 1870, S. 330, endlich eine Maschine (Luft) von Windhausen im polyt. Centralblatt 1870, S. 468.

Ueber Verbesserung des Weines durch Electricität. Von Scoutetten. — Bei Digne wurden durch den Blitz mehrere mit Wein gefüllte Fässer zertrümmert. Auf dem Fussboden des Kellers, in welchem die Fässer lagerten, war eine kleine Cisterne angebracht, um beim Zerspringen eines Fasses den Inhalt auffangen zu können. Es ergab sich, dass der aus den vom Blitze getroffenen Fässern ausgeflossene und in der Cisterne aufgefangene Wein durch diese Katastrophe eine wesentliche Verbesserung seiner Qualität erfahren hatte, so dass der Eigenthümer den Preis desselben von 10 Centimes auf 60 Centimes pro Liter erhöhen konnte. Diese überraschende Erscheinung veranlasste die Ausführung einer Reihe von Versuchen, bei welchen geringe Weine der Wirkung des electrischen Stromes ausgesetzt wurden, indem man einfach Platindrähte, welche die Pole einer electrischen Kette bildeten, in den Wein eintauchte. Das Ergebniss war durchgängig eine ausserordentliche Verbesserung der Qualität des Weines. Selbst ganz geringe, kaum trinkbare Weine nahmen einen sehr angenehmen Geschmack an. (Compt. rend.)

Wir haben die Bestätigung dieser vielleicht unwahrscheinlich erscheinenden Angaben von andrer Seite erhalten.

D. Red.

Conservirtes Fleisch aus Australien. — Die Ausfuhr von solchem Fleisch nach England nimmt nach den Zeitungen immer bedeutendere Dimensionen an, womit, wie auf dem Gebiete der Wollproduction, so nun auch auf dem der Fleischproduction eine bedenkliche Concurrenz erwächst. Die grösste Gesellschaft für den Fleischexport hat ihr Dépôt in der Nähe von Melbourne, am Salt-Water-River; sie liefert wöchentlich 40 Tonnen = 800 Ctnr. Fleisch. Eine andere Gesellschaft, die Victoria-Company, befreit das Fleisch der geschlachteten Thiere von den Knochen, Sehnen etc., pöckelt es schwach, verpackt es in Fässer und giesst die Zwischenräume mit geschmolzenem Fett aus. Das so conservirte Fleisch soll sich vortrefflich halten. (Pr. H.-Ztg.)

Eierproduction von Enten und Hühnern. — Nach Mittheilungen in den Comptes rendus wurden Versuche darüber angestellt, ob Enten oder Hühner zweckmässiger für die Erzeugung von Eiern zu verwenden seien. Man wählte hierzu 3 Hühner und 3 Enten, die im Februar ausgekommen waren, nährte sie reichlich mit verschiedenem Futter. Die Enten legten im ersten Herbst schon 225 Eier, die Hühner keine. Im Februar begann die Legzeit bei den Enten wieder und dauerte ununterbrochen bis zum August; eine Neigung zum Brüten zeigte sich bei denselben nicht, sie wurden sehr mager, nahmen aber bald wieder zu.

Die Zahl der gelegten Eier betrug im

	Jan.	Febr.	März.	April.	Mai.
von den Hühnern:	26	37	39	41	39
» » Enten:	—	24	63	68	82
	Juni.	Juli.	Aug.	Summa.	per Stück.
von den Hühnern:	33	32	10	257	86
» » Enten:	72	70	13	392	131

100 Hühnereier wogen 12,1 Pfd., die Schalen 1,44 Pfd.
100 Enteneier » 11,8 » » » 1,54 »

Die Trockensubstanz war bei den Hühnereiern 26,01 Procent, bei den Enteneiern 28,98 Procent; das Fett betrug bei den Hühnereiern 11,27, bei den Enteneiern 14,49 Procent.

Durch den grösseren Gehalt an Trockensubstanz und an Fett wird sonach das geringere Gewicht von 100 Enteneiern mehr als aufgewogen. (Sächs. landw. Amtsbl.)

Metallurgisches.

Galvanische Verzinnung. Von Maistrasse-Dupré in Paris. — Builhet hat über diesen Gegenstand an die »Société d'encouragement« einen Bericht erstattet, welchem wir Folgendes entnehmen.

Maistrasse betrieb, nachdem er in Lorient und Toulon auf Veranlassung des Marineministers im Grossen Versuche über die galvanische Verzinnung und Verzinkung des Eisens angestellt hatte, über ein Jahr lang in Sougland (Aisne) die Fabrication verzinnter gusseiserner Gefässe und lieferte geschätzte Producte in den Handel, musste dann aber, in Folge von Umständen, welche mit seinen Leistungen nicht in Beziehung standen, die Fabrik aufgeben.

Das von ihm benutzte Verzinnungsbad wurde im Anfange aus

1000 Litern einer 3° B. starken Lösung von Aetznatron,
100 Gr. Zinnchlorür und
300 Gr. Cyankalium

gebildet und nachher durch Anoden von reinem Zinn, welche sich während der Arbeit auflösten, unterhalten. Die zunächst mit Säuren abgebeizten gusseisernen Gegenstände wurden ungefähr 24 Stunden lang in dieses Bad gebracht, indem sie dabei mit einer Batterie von grosser Oberfläche in Verbindung standen, und dann in der gewöhnlichen Manier mit der Kratzbürste bearbeitet.

Die Menge des gelösten Zinnes betrug ungefähr 1000 Grm. für je 100 Kilogrm. verzinntes Gusseisen. Die von Maistrasse benutzte Batterie bestand aus einer Zink- und einer Kupferplatte von 1,20 Meter Länge und 0,70 Meter Breite, welche horizontal in flachen (15 Centim. hohen) bleiernen Gefässen angebracht und durch einen Holzrahmen von einander isolirt wurden. Auf dem Kupferblech lag ein Gemenge von gleichen Theilen Bleizucker und Kochsalz, welches in verdünnte Schwefelsäure von 8° B. tauchte. Ein solches Element functionirt 8 Tage lang regelmässig fort; man braucht hierzu blos täglich 2 Liter verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen. Die Unterhaltung eines solchen Elementes während der angegebenen Zeit kostet 2 Francs. Man war in der Fabrik zu Sougland mit diesem Apparat sehr zufrieden; da die mittels desselben ausgeführte Verzinnung um 15 Procent wohlfeiler zu stehen kam, als die Verzinnung mittels geschmolzenen Zinnes. Mit Hülfe dieses Verfahrens konnte man Gusswaaren jeder Form verzinnen, was beim Verzinnen auf heissem Wege nicht möglich ist, weil die Potterien um ihre Achsen gedreht werden müssen, damit der Zinnüberzug gleichmässig auf den Stücken vertheilt werde, und dieselben das für den Verkauf erforderliche Ansehen erlangen.

Dieses Verfahren verdient ausserdem noch insofern besondere Beachtung, als man mittels desselben dem Zinnüberzug jede beliebige Stärke geben kann, was bei dem von E. Boucher in die Praxis eingeführten Roseleur'schen Verfahren nicht der Fall ist, und bei der Anwendung desselben nur ganz reines Zinn auf den Gegenständen abgelagert wird.

Maistrasse hat dieses Verfahren auch benutzt, um die galvanische Verzinkung von Guss- und Schmiedeeisen zu erleichtern. Er fand nämlich, dass das Zink an Zinn fester haftet, als an Eisen, und gab deshalb den eisernen Gegenständen zunächst einen Ueberzug von Zinn. Aber dieses Verfahren dürfte wohl mit dem Verzinken auf heissem Wege nicht concurriren können.

Maistrasse hat verschiedene galvanisch verzinnte Metalle einer höheren Temperatur ausgesetzt und dadurch besondere Erfolge erzielt. Indem er die Gegenstände so weit erhitzte, dass das Zinn zum Schmelzen kam, ertheilte er denselben das Ansehen und die Solidität der auf heissem Wege verzinnten Waaren. So gelang es ihm z. B., feinmaschiges Drahtgewebe, welches sich auf heissem Wege nicht verzinnen lässt, ohne dass die Maschen sich verstopfen, auf diese Weise mit einer sehr sauberen und regelmässigen Verzinnung der einzelnen Maschen zu versehen. Durch stärkeres Erhitzen der Gegenstände erzeugte er an der Oberfläche derselben Legirungen, welche ganz das Ansehen der gewöhnlichen, durch Zusammenschmelzen der betreffenden Metalle im Schmelztiegel dargestellten Legirungen besassen. So z. B. erhielt er bei der Anwendung von Kupfer und Zinn eine wahre Bronze, und durch Abänderung der Stärke der abzulagernden Zinndecke oder der Temperatur, bis zu welcher die verzinnten Stücke erhitzt wurden, erzeugte er verschiedenfarbige Bronzen. Ebenso erhielt er durch galvanisches Verzinken von Kupfer und nachfolgendes Erhitzen bis zu dem erforderlichen Grade eine oberflächliche Messingschicht. Man dürfte dieses Verfahren vortheilhaft benutzen können, um durch Stanzen oder durch Galvanoplastik erzeugte kupferne Ornamente mit den bei Bronzegegenständen üblichen Patinen zu versehen.

Maistrasse hat dieses Verfahren auch auf verzinntes Zink angewendet, und dadurch ein Product erhalten, welches er Weisszink (zinc blanc) nennt. Das galvanisch verzinnte und darnach bis zum Schmelzen und Anlöthen des Zinnes erhitzte Zink ist dehnbarer als das gewöhnliche Zink; es lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur leichter auswalzen und prägen und hält die Operation des Löthens recht gut aus. Da der Preis der Zinkgegenstände durch dieses Verfahren nicht bedeutend erhöht wird, dem Zink aber durch dasselbe neue Eigenschaften ertheilt werden, so dürfte dasselbe vielfache Anwendung finden können, indem man für Gefässe und Geräthschaften zum Hausgebrauch, zum Gebrauch für die Parfümerie, die Pharmacie etc. das Zinn durch Weisszink ersetzt.

Das Verfahren von Roseleur und Boucher, bei welchem eine warme Lösung von Zinnsalz in zweifachweinsaurem Kali oder pyrophosphorsaurem Natron angewendet wird, mit welcher man die Gegenstände im Contact mit Zinkstückchen schüttelt, hat mehrere interessante Industriezweige hervorgerufen, nämlich die Fabrication des Silbergusseisens (fonte argentine) von E. Boucher und das Verzinnen der eisernen Stecknadeln von Bohin (in l'Aigle), der Spangen von Gingembre und der Metallschreibfedern von Blangy in Boulogne. (Bull. de la soc. d'encour.)

Ueber das Vorkommen von gediegnem Kupfer am obern See und von Zinnerz im Staate Maine. Von Ch. T. Jackson. — In dem Bergwerk Phönix am obern See, dessen Betrieb in Folge der energischen Thätigkeit des Directors Eduard Jackson neuerdings einen überraschenden Aufschwung genommen hat, wurde kürzlich ein Stück gediegenen Kupfers aufgefunden, von einer Grösse, wie sie zuvor noch nie beobachtet wurde. Die aufgefundene Kupfermasse ist 65 Fuss lang, 32 Fuss breit und an den Enden 4 Fuss, an einigen Stellen 7 Fuss dick. Man schätzt, dass sie 1000 Tonnen raffinirten Kupfers geben werde, welche einen Werth von 400000 Dollars oder 2 Millionen Francs repräsentiren. Das gediegene Kupfer tritt daselbst in einer Ader auf, welche Bänder von bisweilen Kupfer führenden Trapp (Mélaphyre), eine Grünsteinbank, eine Conglomeratschicht und mehrere nicht sehr mächtige Sandsteinschichten unter rechtem Winkel durchsetzt. Die Gangart besteht hauptsächlich aus Kalkspath, Quarz und Phonnit.

Auf dem Territorium der Stadt Winslow, in der Nähe des Collége de Waterville im Staate Maine, hat Daniel Moore ein neues Lager von Zinnerz entdeckt. Das Erz gab 46 Procent, nach dem Waschen und Behandeln mit Säure sogar 75½ Procent feines Zinn. Das Zinnerz tritt in über 40 kleinen Adern auf, deren Dicke von ¼ Zoll bis 1 Fuss variirt. Ein bläulichgrauer metamorphischer Kalkstein und Gneiss bilden das Nebengestein. Die Hauptbestandtheile der Gangmasse sind Quarz, Glimmer und Flussspath. Das Zinnerz ist krystallisirt, tritt aber häufig auch in Form haselnussgrosser Knollen auf. (Compt. rend.)

Ueber die Oxydation des Eisens. Von Prof. F. C. Calvert. — Die Untersuchungen, welche ich der (französischen) Academie im Nachstehenden mittheile, wurden durch die von Sir Charles Fox (dem Ingenieur des Krystallpalastes für die Welt-Ausstellung von 1851) an mich gerichtete Frage veranlasst: »Welche Zusammensetzung hat der Eisenrost?« Um hierauf antworten zu können, analysirte ich Rost, welcher fern von jedem Mittelpunkte industrieller Thätigkeit gesammelt war, und das Resultat war, dass seine Zusammensetzung complicirter ist, als in den Werken über Chemie angegeben wird.

Die Analyse einer von Fox an den äusseren Wänden der über den Conway führenden Röhrenbrücke genommenen Rostprobe und die einer zu Slangollen gesammelten Probe ergab folgende Resultate:

	Conwaybrücke.	Slangollen.
Eisenoxyd	93,094	92,900
Eisenoxydul	5,810	6,177
Kohlensaures Eisenoxydul	0,900	0,617
Kieselsäure	0,196	0,121
Ammoniak	Spur	Spur
Kohlensaurer Kalk . .	—	0,295
	100,000	100,110

Diese Zusammensetzung erregte bei mir den Wunsch zu erfahren, welcher Bestandtheil der Luft die bestimmende Ursache des Rostens oder der Oxydation des Eisens ist. Ist es der Sauerstoff, der Wasserdampf oder die Kohlensäure? Um hierüber in's Klare zu kommen, führte ich nachstehende Versuche aus:

Vollständig abgebeizte Platten von Eisen- und Stahlblech wurden in Röhren gebracht, welche reines Quecksilber enthielten und in einer Quecksilberwanne umgestülpt aufgestellt wurden. Hierauf führte ich beziehungsweise vollkommen reinen Sauerstoff, feuchten Sauerstoff und endlich dieselben Gase, aber mit einigen Tausendteln Kohlensäure gemischt, in diese Röhren ein. Um die Berührung der Metallbleche mit dem Quecksilber zu verhüten, war jedes Plättchen an seinem unteren Ende mit einem Knopfe von Guttapercha versehen.

Als ich nach einigen Tagen bemerkte, dass die Oxydation in sehr unregelmässiger Weise stattfand, untersuchte ich mittelst der Loupe und entdeckte, dass jeder Punkt, um welchen herum das Metall sich oxydirt zeigte, von einem Quecksilberkügelchen herrührte. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle brachte ich die Eisen- und Stahlbleche in Probirröhren und ersetzte die atmosphärische Luft durch einen Gasstrom, welcher während mehrerer Stunden unterhalten wurde. Ich erhielt nachstehende Resultate:

In reinem Sauerstoff oxydirten sich die Blechstreifen nicht. In feuchtem Sauerstoff zeigte sich nur bei einem von drei Versuchen eine schwache Oxydation.

In trockener Kohlensäure fand keine Oxydation statt.

In feuchter Kohlensäure bildete sich auf den Blechen eine schwache, weisslich gefärbte Kruste; von sechs Versuchen gaben zwei dieses Resultat nicht.

In feuchter, mit Sauerstoff gemischter Kohlensäure erfolgte sehr rasch Oxydation.

In trockenem, Ammoniakgas enthaltendem Sauerstoff fand keine Oxydation statt.

Diese Thatsachen führten mich zu dem Schlusse, dass die Oxydirung des Eisens durch den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre, nicht aber durch den in derselben enhaltenen Sauerstoff oder Wasserdampf veranlasst wird.

Ich untersuchte auch die Wirkung von trockenem sowie von feuchtem Sauerstoff, von reiner und mit anderen Gasen gemischter Kohlensäure auf Streifen von Eisen- und Stahlblech, deren eine Hälfte in einer Gasatmosphäre sich befand, während die andere in destillirtes Wasser getaucht war. Dabei erhielt ich nachstehende Resultate:

Die Eisen- und Stahlplättchen zeigten sich nach einmonatlicher Berührung mit reinem Sauerstoff kaum oxydirt, dagegen war der in Wasser befindliche Theil mit einem reichlichen Absatze von Eisenoxydhydrat bedeckt, dessen Bildung von einer Zersetzung des Wassers herrührte, was durch die Gegenwart von Wasserstoff im oberen Theile des Probirrohres bewiesen wurde.

In einem Gemisch von Sauerstoff und Kohlensäure bedeckte sich der in demselben befindliche Theil der Bleche in einigen Stunden mit einer grünlichbraunen Schicht, welche von der Bildung eines Gemenges von Oxyd und kohlensaurem Oxydul herrührte; der unter Wasser befindliche Theil der Blechstreifen behielt fast einen Monat lang seinen Glanz, weil das auf diesem Theile entstandene kohlensaure Oxydul in dem Kohlensäureüberschusse sich auflöste; dies beweist die Thatsache, dass die Flüssigkeit allmählich trüb wurde, dadurch, dass sich von einer an der Oberfläche derselben gebildeten grünlichbraunen, nach der Analyse aus einem Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat bestehenden Schicht Theilchen von Eisenoxydhydrat ablösten.

Diese Versuche beweisen auch den Einfluss der Kohlensäure bei der Oxydation des Eisens, weil die Metallbleche schon wenige Stunden nach ihrem Einführen in das Gasgemisch angegriffen waren.

Ein zur Hälfte in Kohlensäuregas, zur anderen Hälfte in destillirtem Wasser befindlicher Blechstreifen zeigte sich nach einigen Tagen angegriffen und bedeckte sich bald mit einer grünlichbraunen Schicht; der in Wasser eingetauchte Theil blieb glänzend; an der Berührungsstelle zwischen Wasser und Gas zeigte sich eine weisse Masse, welche aus kohlensaurem Eisenoxydul bestand.

Wirkung des Wassers auf Eisen. Eisen- und Stahlstreifen wurden in destillirtes, von beigemischten Gasen möglichst gereinigtes Wasser getaucht; mehrere Wochen lang behielten sie ihren Glanz; nach und nach aber zeigte sich an einzelnen Punkten Oxydbildung; ich glaube, dass dieselbe von den dem Metalle beigemischten fremdartigen Substanzen herrührt, welche galvanische Ströme erzeugt und dadurch die Oxydation des Eisens veranlasst haben, welche man verzögern oder beschleunigen kann, indem man etwa ein Hundertel der Oberfläche des Metalles mit Zink oder Platin bedeckt. Ich glaube annehmen zu können, dass reines Eisen in Wasser nicht rosten würde.

Ich habe auch die Wirkung der Alkalien auf das Eisen untersucht. Es war schon lange bekannt, dass die ätzenden Alkalien das Rosten des Eisens verhindern; ich habe aber die merkwürdige Thatsache beobachtet, dass, wenn man einen Eisenblechstreifen zur Hälfte in eine schwache caustische Alkalilösung taucht, nicht allein diese Hälfte mehrere Monate hindurch nicht angegriffen wird, sondern auch die andere, im Sauerstoff befindliche Hälfte ebenso glänzend bleibt. Diese Thatsache gewinnt noch dadurch an Interesse, dass die kohlensauren und zweifachkohlensauren Alkalien in derselben Weise wirken. Ich stellte zahlreiche Versuche an, um eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden, was mir aber nicht gelang.

Bezüglich vorstehender Untersuchnngen Calvert's über die Zusammensetzung des Eisenrostes erinnerte Chevreul in der (französischen) Academie an folgende Thatsachen:

1) Die Bildung von Ammoniak (sal volatile) in Folge der Einwirkung lufthaltigen Wassers auf Stahl wurde zuerst im Jahre 1683 von Claude Bourdelin beobachtet.

2) Im Jahre 1720 beobachtete Et. Fr. Geoffroy, dass das an feuchter Luft gerostete Eisen Ammoniak enthält.

3) Proust erkannte die Gegenwart von Ammoniak in Eisenfeilicht, welches an der Luft gerostet war.

4) Vauquelin fand Ammoniak in den Rostflecken eines Beiles, von welchem man vermuthete, dass es zu einem Morde verwendet wurde.

5) Die Gegenwart von Ammoniak in eisenhaltigem Thon — eine für die Agricultur wichtige Thatsache — ist schon längst erkannt worden.

6) Calvert ist der Ansicht, dass reines Eisen bei gewöhnlicher Temperatur (und wahrscheinlich bei Lichtabschluss) das Wasser nicht zersetzt. Dies wäre um so interessanter, da Chevreul nachgewiesen hat, dass das Wasser vom weissen Eisenoxydulhydrat zersetzt wird.

Chevreul erwähnt diese Thatsachen, ohne sich über den Ursprung des Ammoniaks im Eisenroste auszusprechen. Zur Entscheidung dieser Frage müsste ermittelt werden, ob nicht verschiedene, aufeinander folgende Wirkungen stattfinden: ob z. B. wenn der Rost sich an der Luft bildet, nicht atmosphärisches, durch den Regen condensirtes Ammoniak sich mit dem bereits gebildeten Eisenoxyd verbindet, wie dies in vielen Fällen stattfindet; so findet man Ammoniak mit dem Thon verbunden. (Dingl. polyt. Journ.)

Fabrication chemischer Producte.

Reinigung des Tannins. — Um das käufliche Tannin von dem ihm eigenthümlichen Geruche, welcher seinen Sitz in einem grünen harzigen Farbstoffe hat, zu befreien, empfiehlt J. J. Heinz, 6 Th. solcher Waare in 12 Th. warmen Wassers in einem Porzellanmörser aufzulösen, die Lösung in eine Flasche zu giessen, ½ bis 1 Th. Aether zuzusetzen, und tüchtig zu schütteln. Die Mischung erscheint nun schmutzig grün und sehr trübe, klärt sich aber binnen einigen Stunden ruhigen Stehens, indem der Farbstoff flockenartig, gleichsam coagulirt, zu Boden sinkt. Nun wird filtrirt und das Filtrat eingetrocknet.

So behandeltes Tannin ist geruchlos und gibt mit Wasser eine ganz klare Lösung. (Vierteljahrsschrift f. pract. Pharm.)

Schnell ausführbare Ausscheidung des Kupfers bei der Darstellung von salpetersaurem Silberoxyd. — Will man aus kupferhaltigem Silber (Münzen) Silbersalpeter darstellen, so kann man die bekannte umständlichere Methode zur Ausscheidung des Kupfers dadurch umgehen, dass man die filtrirte salpetersaure Lösung des Rohsilbers bis zur Consistenz eines dicken Oeles (nicht zur Trockne) verdampft, und dann 1 Theil der concentrirten Metalllösung mit 3 bis 4 Th. chlorfreier Salpetersäure versetzt. Das Silbersalz fällt hierdurch krystallinisch aus; das Kupfer bleibt in Lösung. Ersteres wird noch zwei bis drei Mal mit concentrirter Salpetersäure ausgewaschen; die anhängende Säure verdunstet beim Trocknen. Je concentrirter die Salpetersäure ist, desto vollständiger wird das Silbersalz ausgefällt; doch lässt sich schon eine Säure von 1,250 specifischem Gewicht benutzen, um beide Metalle völlig zu trennen.

Das salpetersaure Kupfer wird aus concentrirter Lösung durch starke Salpetersäure ebenfalls niedergeschlagen. Anderseits möchte das salpetersaure Silber schwerlich absolut unlöslich in Salpetersäure sein. Darum sind Zweifel an der Schärfe der Methode naheliegend. D. Red.

(Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.)

Literatur.

Vorträge über Ingenieur-Wissenschaften an der polytechnischen Schule zu Aachen. Von A. v. Kaven, Baurath und Direktor der polytechnischen Schule. I. Abth. Einleitung zum Wege- und Eisenbahnbau und der Wegebau. Mit 190 Holzschnitten und 3 Tafeln. 2. vermehrte Auflage. Hannover 1870. Carl Rümpler. — Von der Ansicht ausgehend, dass dem Schüler ermüdendes zusammenhängendes Nachschreiben erspart und ihm möglich gemacht werden soll, während des Vortrages nicht bloss zu schreiben, sondern auch aufzufassen, — anderseits damit dem Lehrer Zeit und Gelegenheit bleibe, im Vortrage zwanglos an geeigneten Stellen abzuschweifen und den Schüler zur vergleichenden Kritik anzuregen — hat der Verfasser die vorliegende Zusammenstellung veröffentlicht. Sie soll die Studirenden der polytechnischen Schule nicht nur mit den Grundzügen des Wegebau's bekannt machen, sondern ihnen auch einige Erfahrungsresultate und Vorschriften geben, deren Kenntniss den Uebergang in die Praxis und das Hineinfinden in dieselbe erleichtert, zu deren Mittheilung aber die für den Vortrag bestimmte Zeit nicht ausreicht.

Diese zweite Auflage ist gegenüber der ersten durch mancherlei practische Bemerkungen ergänzt und verbessert. Wenn auch dieses Buch zunächst nur den Studirenden der Ingenieur-Wissenschaft als Hülfsmittel dienen soll, so dürfte doch auch der ausübende Fachmann darin manches Nützliche finden. Kr.

Die mechanische Tischlerwerkstätte. Practisches Lehrbuch zur Selbstherstellung und vortheilhaften Benutzung der in jetziger Zeit unerlässlich nöthigen kleinern Holzbearbeitungsmaschinen zum Handbetrieb. Mit Atlas. Herausgegeben von Wilhelm Schmidt, Holzbildhauer in Trier. Weimar 1870. Verlag von B. F. Voigt. Preis: Fr. 5. 25. — Es darf als ein verdienstliches Unternehmen bezeichnet werden, den Holzarbeiter auf die einfachern Hülfsmittel aufmerksam zu machen, welche er sich theils selbst anfertigen, theils mit geringen Kosten anschaffen kann und die ihm die Arbeit nicht nur wesentlich erleichtern, sondern ihn auch befähigen, mit grössern Etablissements zu concurriren. Darum möchten wir dieses Buch, welches manches Nützliche enthält und mit sehr guten Abbildungen versehen ist, allen denen empfehlen, welche sich mit der Ausarbeitung des Holzes in irgend welcher Richtung befassen. Kr.

Uhland's technische Bibliothek. Im Anschluss an den »practischen Maschinen-Constructeur« unter Mitwirkung practisch bewährter Ingenieure des In- und Auslandes, sowie der Lehrer des Technikum zu Frankenberg herausgegeben von W. H. Uhland, Ingenieur und Direktor des Technikums. Leipzig 1870. Verlag von Baumgärtner's Buchhandlung. — Unter diesem Titel beabsichtigt der Herausgeber eine Reihe von Abhandlungen über ein-

zelne Zweige der Technik erscheinen zu lassen, um dem Maschinenbauer sowohl wie dem Fabrikanten eine genaue, der practischen Erfahrung entnommene Anleitung zu geben, wie dieser günstig zu fabriziren und jener eine Fabrik zweckmässig einzurichten hat. Dabei sollen neben der Berücksichtigung der neuesten Fortschritte und falls für dieselben noch keine Betriebsresultate vorliegen, deren critisirende Besprechung, vor allem die in der Praxis wirklich bewährten und leistungsfähigen Einrichtungen und Betriebsweisen in's Auge gefasst und in klarer Weise dargelegt und zum bessern Verständniss mit Abbildungen theils in Holzschnitten, theils in grössern Zeichnungen auf besondern Tafeln versehen werden.

Der vorliegende 7. Band behandelt die Baumechanik und ist bearbeitet von Dr. Julius Wenck, Director der Gewerbeschule in Gotha. Er soll als Hülfsmittel beim Unterrichte in der Baumechanik und Bauconstructionslehre dienen, aber eben sowohl auch zum Selbststudium und zum practischen Gebrauche für solche, welche noch nicht Gelegenheit gehabt haben, die hier vorgetragenen Gesetze kennen zu lernen.

Der Inhalt des Buches umfasst die Festigkeitslehre, die Constructionen in Stein und diejenigen in Holz und Eisen. Der Name des Verfassers bürgt für den gediegenen Inhalt. Kr.

Zeitschrift des Vereins der Wollinteressenten Deutschlands. Organ für die Interessen der Schafzucht, Wollkunde, Spinnerei, Weberei, Appretur, Färberei, Druckerei, des Woch-, Tuch- und Wollwaarenhandels. Herausgegeben von den Mitgliedern des Vereins unter Mitwirkung verschiedener Gelehrter und Fachmänner und redigirt von Dr. Hermann Grothe. Berlin 1870. Verlag von Wiegandt und Hempel. — Preis jährlich für 12 Hefte: Fr. 22 ½.

Nach dem Inhalte dieses ersten Heftes zu schliessen, darf diesem neuen, die Wollindustrie speciell vertretenden Organe ein um so günstigeres Prognosticon gestellt werden, als sich zugleich die Redaction desselben in der gewandten Hand des oben Genannten befindet. Wir machen namentlich auch die Wollfabrikanten in der Schweiz auf diese Schrift aufmerksam und betonen besonders, dass neben den technischen Mittheilungen auch regelmässige Berichte über die grössern europäischen Wollmärkte darin enthalten sind. Kr.

Der umfassend practische Holzcubirer für's Liegende und Stehende in Tafeln und Regeln zur Erleichterung sachverständiger Bemessung und Berechnung der Hölzer nach Total- und Sorten-Gehalt und Werth, Formung und Verschnitt; Gewicht, Schwindung, Heizkraft u. drgl., für Forst- und Landwirthe, Waldbesitzer, Holzhändler, Fabriks- und Güterdirigenten, Ingenieure etc. Von M. R. Pressler, Professor in Tharand. 4. Auflage, nach neudeutschem oder metrischem Mass. Selbstständiges 1. Heft: Zur Cubirung etc. der Rundholzsorten. Leipzig 1870. Baumgärtner's Buchhandlung.

In dem langen, vollständig angeführten Titel ist Inhalt, Zweck und Nutzen dieses Heftes hinlänglich bezeichnet. Die Richtigkeit der Tafeln ist bei der bekannten Sorgfalt des Hrn. Verfassers ausser allen Zweifel zu setzen. Kr.

Die Erfindung des Fernrohrs und ihre Folgen für die Astronomie. Von Prof. Dr. Rud. Wolf. Zürich 1870. Verlag von Friedr. Schulthess. — Dieser im Druck erschienene, im verflossenen Winter vor einem gemischten Publicum gehaltene Vortrag gibt ein ebenso interessantes als anschauliches Bild von der Erfindung und allmähligen Verbesserung des Fernrohres und dessen Bedeutung für die Fortschritte in der Astronomie und bietet jedem Gebildeten eine angenehme und nützliche Lectüre. Kr.

Deutsch-amerikanisches Conversationslexicon. — Unter Berufung auf unsre kurze Besprechung dieses Werkes auf Seite 198 des vorigen Jahrgangs dieser Zeitschrift und uns vorbehaltend, nach weiterem Fortschreiten desselben, es eingehender zu beurtheilen, zeigen wir hier nur an, dass die zweite und dritte Lieferung erschienen sind, die unsre vortheilhafte Meinung vom Gehalte des Werkes bestätigen, und deren rasches Folgen uns verspricht, dass wir das ganze Werk in der vom Prospecte angegebenen Frist (jeden Monat zwei Hefte) fertig vor uns liegen haben werden. By.

Ueber Sprengpulver und Sprengpulversurrogate etc. Von C. Luckow. Deutz 1869. — Wer sich mit den Leistungen und Schattenseiten dieser Präparate bekannt zu machen hat, wird dieses Schriftchen nützlich verwenden können. Es verficht namentlich die Vorzüge eines neuen Surrogates: Lithofracteur. By.

Chemisch-physicalische Beschreibung der Thermen von Baden (Aargau). Von Dr. Ch. Müller (in Bern). Baden. — Eine Wiederaufnahme der Analyse der Badner Wasser seit Löwigs (für die damalige Zeit vorzüglicher) Arbeit über diesen Gegenstand war ganz am Orte. Die neue Untersuchung stellt den Schwefelwasserstoffgehalt seiner Menge nach fest, weist beträchtlichen Lithongehalt nach, zeigt, dass Brom und Jod in bestimmbarer Menge sich finden und giebt einigen Aufschluss über die organisirten Stoffe, die sich in dem Wasser finden, letzteres hauptsächlich nach Untersuchungen von Prof. Cramer in Zürich. Die Gesammtsumme fester Bestandtheile (Gewicht des Abdampfungsrückstandes) scheint seit beinahe 150 Jahren — der Zeit der ersten Analyse durch Scheuchzer — fast unverändert geblieben zu sein, eine tröstliche Wahrnehmung, die leider nicht bei allen Mineralwassern zutrifft. Das Schriftchen ist ein durchaus verdienstlicher Beitrag zur Kenntniss der Badner Quellen. By.

Éléments de chimie minérale ou synthétique. Par le Dr. Sacc. Paris. Lacroix. — Ein Leitfaden zur Einführung in die anorganische Chemie, den der Verfasser möglichst elementar zu halten bemüht war, was auch gelungen ist. Wir unsrerseits erheben keine Bedenken gegen das Belassen der dualistischen Schreibweise in einem Lehrbuche der anorganischen Chemie, wohl aber befremdet uns das Beibehalten der Berzelius'schen Aequivalentzahlen (0 = 100), die jeder Schüler, der sich des Buches bedient hat, beim weitern Studium in deutschen und französischen Anstalten oder Handbüchern wird vergessen lernen müssen, um sich die jetzt allgemein üblichen Zahlen der Aequivalente anzueignen. By.

Lehrbuch der chemischen Technologie. Von Dr. H. Zwick. 2. Abtheilung. (Schluss). München 1870. — Wir können nach Durchsicht des zweiten Theiles dieses Lehrbuches unser Urtheil, dass es, durch Wahl und Anordnung des Stoffes, durch überall verständliche Entwicklung der allgemeinen Lehren, durch deutliche Beschreibung der Operationen und endlich durch gute und zahlreiche Abbildungen der Apparate, als ein recht wohlgelungenes Einführungsmittel in die technische Chemie bezeichnet werden müsse, nur wiederholen. By.