

ringen Menge der Lösung der als Lösungsanreger wirkenden weichen Gummiart (Gummiharz) unmittelbar der Einwirkung des Öles bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ausgesetzt werden. Als Lösungsanreger benutzt man Dammarharz, sowie die gewöhnlichen leicht löslichen Harze des Handels. Als harte Gummiarten bez. Gummiharze kommen in Betracht: Kauriharz, Copalharz, Animegummi, Bernstein und ähnliche. Man löst z. B. 0,45 k Dammarharz in Leinöl, mischt dazu 7 k Kauriharz und die erforderliche Menge Leinöl und erhitzt auf 150 bis 230°. Man kann auch so verfahren, dass man das weichere Harz mit dem härteren in ungelöstem Zustande vermischt, dann zunächst die zur Lösung des ersteren nöthige Menge Leinöl zusetzt, die Lösung sich vollziehen lässt, dann das übrige Leinöl zugibt und erwärmt.

Leimarin, eine haltbare und geruchsfreie Leimgallerte, erhält man nach E. Brand (D.R.P. No. 71488) durch Zusatz von Borax und Potasche. 60 k Borax in 100 k Wasser gelöst, werden in siedendem Zustande 4 k 90proc. calcinirter Potasche zugesetzt, das Ganze aufgekocht und dann 1450 k siedend heissen Leimwassers, welches mittels einer Senkwaage 12° zeigt, unter stetem Umrühren zugesetzt.

### Neue Bücher.

Bericht des Bundesrathes an die Bundesversammlung betreffend die Ge-

schäftsführung und die Rechnung der Alkoholverwaltung für 1892.

Beachtenswerther Bericht über das schweiz. Spiritusmonopol.

R. Biedermann: Chemiker-Kalender 1894. (Berlin, Julius Springer.)

Derselbe ist in Fachkreisen so bekannt, dass es nur des Hinweises auf den neuen Jahrgang bedarf.

W. Nernst und A. Hesse: Siede- und Schmelzpunkt, ihre Theorie und praktische Verwerthung. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. geb. 2,40 M.

Die kleine Schrift gibt eine vortreffliche Anleitung zur Ausführung bez. Untersuchungen, behandelt die Regelmässigkeiten von Siedepunkten und Schmelzpunkten besonders organischer Verbindungen, sowie Gefrierpunktsregelmässigkeiten. In erster Linie für Untersuchung organischer Stoffe bestimmt, wird es auch in analytischen Laboratorien mit Vortheil verwendet werden. Es sei bestens empfohlen.

F. Oettel: Anleitung zu elektrochemischen Versuchen. (Freiberg, Craz u. Gerlach.) Pr. 4 M.

Verfasser bespricht die Beschaffung, Messung und Regelung des Stromes, die Zurüstung der Versuche, die Elektrolyse, Herstellung und Aichung von Tangentenbussolen u. dgl., Einrichtung zur elektrolitischen Analyse. Die Darstellung ist elementar gehalten, überall werden nur die einfachsten Hilfsmittel vorausgesetzt. Als praktisches Beispiel wird die Verarbeitung einer arsenhaltigen Kupferlauge erörtert. Besonders in der Praxis stehende Chemiker werden das Buch gerne zur Hand nehmen.

## Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Hamburger Bezirksverein.

In der am 25. October gemeinsam mit dem Chemikerverein abgehaltenen Sitzung sprach Dr. R. Jones

Über Verbrennungswärme und Wasserverdampfung.

Die Grundlage unserer gesammten Grossindustrie, der mechanischen sowohl wie der chemischen, ist der Dampfkessel. Durch diesen allein erzeugen wir, mit verschwindenden Ausnahmen, die Wärme, die Kraft und theilweise auch schon das Licht, durch welche wir die von der Natur uns gebotenen Rohstoffe zu den verschiedenen Formen und Verbindungen umarbeiten, in welchen sie uns in unserem verfeinerten Culturleben theils unentbehrlich, theils nützlich oder auch nur an-

genehm geworden sind. Ohne Dampfkessel wäre der industrielle Aufschwung der letzten 50 Jahre ganz undenkbar; ohne Dampfkessel könnten wir nicht in zu Beginn des Jahrhunderts ganz ungeahnter Geschwindigkeit unsere Erde durchheilen, ohne Dampfkessel könnten wir die Erzeugnisse anderer Himmelsstriche nur in unvollkommener Weise uns nutzbar machen, ohne Dampfkessel könnten nicht so viele Hunderttausende von fleissigen Arbeitern ihre Existenz gründen auf die Befriedigung der Bedürfnisse von uncivilisirten Völkern, ohne Dampfkessel wäre es unserer für das tägliche Brod arbeitenden Bevölkerung ganz unmöglich, sich im Hause mit einer Bequemlichkeit zu umgeben und sich Bedürfnisse anzueöhnen, deren Befriedigung noch vor einem halben Jahrhundert der besser situirten Minderheit nur schwer, theilweise unerreichbar blieb.

Die Entwicklung in der Construction der Dampfkessel hat mit dem allgemeinen Fortschritt wohl ungefähr Schritt gehalten; während man früher äusserst zufrieden war, Dampfkessel mit 3 Atm. Überdruck zur Verfügung zu haben, und die Herstellung solcher mit 6 Atm. schon für eine bedeutende Leistung galt, hat man jetzt solche mit 15, sogar 20 Atm. Überdruck. In den Röhrenkesseln besitzen wir Apparate, vermittels welcher wir den Dampf, wenn auch nicht vortheilhafter, so doch schneller erzeugen können wie früher; die Kessel gemischter Systeme sollen alle Vortheile in sich vereinigen.

Aber wie steht es mit den Kosten der Dampferzeugung, mit der Ausnützung der hierzu erforderlichen Kohlen? Wie weit haben wir uns darin der Grenze des theoretisch Möglichen genähert? Eine Beleuchtung dieser Frage erscheint nicht nur interessant vom wissenschaftlichen Standpunkt aus, sondern sie besitzt auch eine hervorragend praktische Bedeutung, da der Kohlenverbrauch in der Rentabilitätsrechnung sehr vieler Fabriken einen schwer in's Gewicht fallenden Factor bildet.

Zur Heizung der Dampfkessel werden, wenigstens in unseren hervorragenden Industrieländern, mit Ausnahme einiger Braunkohlendistricte fast ausschliesslich Steinkohlen verwendet, so dass wir nur diese in den Kreis unserer Betrachtung ziehen wollen. Schon der Einkauf der Steinkohlen ist ein nicht unwichtiger Punkt für alle diejenigen Industrien, welche Massenfabrikation betreiben, welche ihre Rentabilität suchen müssen in grossem Umsatz bei kleinem Nutzen pro Centner. Hier finden wir nun gleich etwas, was nicht in den Fortschritt unserer Zeit passt. Der Werth der Steinkohlen beruht in unserem Falle ausschliesslich auf ihrer Heizkraft, auf ihrer Fähigkeit, beim Verbrennen Wärme zu entwickeln. Werden nun die Steinkohlen nach Procenten ihres Heizwerthes gehandelt? Die meisten der von uns verarbeiteten Rohstoffe bezahlt man nur nach Procenten ihrer Werthbestandtheile; bei anderen sind es bestimmte, genau festgestellte Eigenschaften, die eine Waare besitzen muss, um lieferbar zu sein. Im Handel mit Steinkohlen existiren wohl kaum dergleichen Normativbestimmungen; man begnügt sich mit der Beurtheilung nach dem Äusseren, bevorzugt höchstens Kohlen besonderer Herkunft, von deren Güte man sich durch jahrelange Praxis überzeugt hat u. s. w. Da in Folge des z. Z. vorhandenen Überflusses an Rohmaterial der Handel mit Steinkohlen sich noch immer auf durchaus realen Bahnen bewegt hat, und sogen. Schundwaare kaum je auf den Markt kommt, so lag bis jetzt wohl auch keine dringende Veranlassung vor, hierin Wandel zu schaffen, aber rationell ist ein solches Verfahren doch sicher nicht zu nennen. Das Mindeste, was man verlangen könnte, wäre doch, dass in den Steinkohlen ein bestimmter Minimalgehalt von Asche, und, wo dieselben nach dem Gewicht gekauft werden, auch ein solcher an Feuchtigkeit garantirt werde. Ich selbst habe mich früher lebhaft bemüht, eine solche einfache Controle einzuführen und den Lieferanten gegenüber zur Geltung zu bringen, aber ohne jeglichen Erfolg. Der Ein-

zelne ist in solchen Fragen gänzlich machtlos; alle seine Bemühungen scheitern an dem starren Wort „Handelsusage“. Auf die Garantie eines Minimalgehaltes von Asche hat sich kein Händler einlassen wollen. Einige Jahre hindurch liess ich von jeder Schute Steinkohlen, die nach unserer Fabrik kam, eine genaue Durchschnittsprobe nehmen und den Gehalt an Feuchtigkeit und Asche bestimmen. Deutsche Steinkohlen z. B. wurden im Mittel von 48 Bestimmungen mit einem Gehalt von 5,8 Proc. Feuchtigkeit und 6,9 Proc. Asche geliefert, der Maximalgehalt an letzterer betrug 13 Proc., der Minimalgehalt 4,2 Proc. Ich erwähne noch, dass die deutsche Kohle stets von ein und derselben Grube bezogen wurde. Die von uns bezogene englische Kohle dagegen war von der verschiedensten Herkunft und enthielt im Durchschnitt von 36 Proben 6,82 Proc. Feuchtigkeit und 7,43 Proc. Asche. Maximalgehalt an letzterer 15,4 Proc., Minimalgehalt 3,4 Proc. Wie man sieht, war in den gelieferten Durchschnittsqualitäten zwischen englischer und deutscher Kohle ebensowenig ein wesentlicher Unterschied wie in den Maximal- und Minimalgehalten; in manchen Schuten wurden über 10 Proc. Brennstoff mehr geliefert als in anderen, ohne dass dies auf den Preis irgend welchen Einfluss ausgeübt hätte.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen ist, da dieselben in offenen Fahrzeugen geliefert werden, lediglich von der Witterung abhängig und verdient nur da Berücksichtigung, wo man nach Gewicht kauft. Trotzdem ist sie als schädlich zu betrachten, da sie den Heizeffect der Kohlen beeinträchtigt. Ich möchte an dieser Stelle noch auf den Irrthum aufmerksam machen, in dem sich noch immer Viele befinden, als ob durch das Anfeuchten der Kohle ihre Heizkraft gesteigert würde. Dieser Irrthum beruht auf einer unklaren Vorstellung von dem Wesen einer chemischen Zersetzung. Bekannt ist es ja, dass, wenn Wasserdampf über glühende Kohlen streicht, derselbe unter Freiwerden von Wasserstoff zersetzt wird, und beabsichtigt man, durch Anfeuchten der Kohlen die grosse Verbrennungswärme desselben sich nutzbar zu machen. Man übersieht hierbei, dass durch die Zersetzung des Wassers ebensovielen Wärmeeinheiten verloren gehen, als durch die Verbrennung des Wasserstoffs gewonnen werden. Nebenbei gehen aber sicher die Wärmeeinheiten verloren, welche zur Verwandlung des Wassers in Dampf erforderlich sind.

Dasjenige, was nach Abzug von Wasser und Asche von der Kohle übrig bleibt, die wärmegebende Substanz, ist, wie ein Blick auf die Elementaranalysen der Kohlen lehrt, durchaus nicht gleichwerthig in Kohlen verschiedenen Ursprunges, und hat man auf verschiedene Weise versucht, einen Werthmesser für diese eigentliche Kohlen-substanz zu finden. Den einfachsten und sichersten Weg, die Elementaranalyse, hat man zuerst eingeschlagen; aber die Elementaranalyse, in ihrer alten Gestalt, ist doch eine zu schwerfällige und umständliche Methode, um in technischen Laboratorien zur stehenden Einrichtung zu werden. Welter berechnete nach der Elementaranalyse die Sauerstoffmenge, welche nothwendig ist, den

Kohlenstoff und den Wasserstoff zu oxydiren, und aus dieser den Wärmeeffect, von der Thatsache ausgehend, dass 3 Th. Kohlenstoff genau so viel Sauerstoff zu ihrer Oxydation gebrauchen, wie 1 Th. Wasserstoff, und darum das Verhältniss der Verbrennungswärme von Kohlenstoff zu Wasserstoff wie 1:3 sein müsse. Berthier gründete auf die Welter'sche Regel ein Verfahren zur Ermittlung des Heizeffects, indem er die Kohlen mit einem Überschuss von Bleiglätte erhitze; das reducirte Blei entspricht bei richtiger Ausführung der Menge Sauerstoff, welche der Brennstoff zu seiner Oxydation bedarf, und war diese einfache Methode lange Zeit in vielen Laboratorien in Gebrauch. Später ausgeführte genauere calorimetrische Versuche haben indessen das Irrige der Voraussetzung Welter's dargethan; die Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs verhalten sich zu einander nicht wie 1:3, sondern wie 1:4, und liefert darum die Berthier'sche Methode nur für wasserstoffarme Kohlen annähernd richtige Resultate; für unsere Durchschnittskohlen fallen dieselben zu niedrig aus.

Auch auf rein praktischem Wege versuchte man den Heizwerth der Kohlen zu ermitteln, indem man durch Verbrennung unter einem Dampfkessel einen direct auf die grosse Praxis übertragbaren Ausdruck für den Heizwerth verschiedener Brennmaterialien zu erhalten suchte, so von Brix, Jansen, Hartig, Marozeau, Scheurer-Kestner und Johnson. Diese theilweise sehr mühevollen und kostspieligen Versuche haben jedoch nur einen sehr bedingten Werth; denn einmal wurden die grossen und wechselnden Verluste, die man durch Strahlung und durch das Entweichen der heissen Rauchgase erleidet, nicht berücksichtigt und konnten Mangels hierzu geeigneter Vorrichtungen nicht berücksichtigt werden, theils ist das Resultat auch von verschiedenen, nicht controlirbaren Zufälligkeiten abhängig, so der Geschicklichkeit des Heizers, dem durch die Einflüsse der Lufttemperatur, Windstärke u. dgl. wechselnden Schornsteinzug, so dass kaum ein Versuch unter genau den gleichen Verhältnissen ausgeführt werden kann wie ein zweiter. Die Resultate sind daher auch kaum maassgebend für den Versuchskessel, an dem sie angestellt wurden, sicher aber nicht für andere Anlagen mit gänzlich verschiedenen Einrichtungen. Bis Ende der 60er Jahre war man demnach so gut wie in vollständiger Unkenntniss über die Verbrennungswärme der Brennstoffe. Zwar hatte Dulong den Satz aufgestellt, dass die Verbrennungswärme eines zusammengesetzten organischen Körpers gleich sei der Summe der Wärmemengen, welche die Verbrennung seiner Bestandtheile für sich allein liefern würde, aber Mangels einer Bestätigung der Richtigkeit dieser Regel durch directe calorimetrische Versuche hatte man kein rechtes Vertrauen zu diesem neuen Lehrsatz, nachdem man schon einmal durch die auch scheinbar wissenschaftlich begründete Welter'sche Regel irregeführt worden war; denn dass die Dulong'sche Regel ebenso wenig ein wissenschaftlich streng gültiges Gesetz ausdrücke, darüber war man sich von vornherein klar.

Calorimetrische Versuche sind zwar schon

immer angestellt worden; schon Lavoisier und Laplace versuchten, die beim Verbrennen von Holzkohle und Wasserstoff auftretende Wärme zu bestimmen. Mit vervollkommenen Apparaten arbeiteten Hassenfratz, Desormes, Ure und Bergum, wichtige Untersuchungen führten Dulong, sowie Favre und Silbermann in noch heute mustergültiger Weise aus, aber eine Prüfung der praktischen Brauchbarkeit der Dulong'schen Formel unternahm erst Scheurer-Kestner 1867 bis 68. Die Resultate derselben waren der Formel nicht günstig. Scheurer-Kestner zog aus seinen Versuchen den Schluss, dass die Verbrennungswärme der Kohle nicht nur erheblich grösser wäre, als die Dulong'sche Regel ergebe, sondern sogar grösser als die Summe der Verbrennungswärme der Elemente, sodass überhaupt die Elementaranalyse keinen auch nur annähernden Schluss auf den Heizwerth der Kohlen zulasse. Nach seinen Ermittlungen ergaben die calorimetrischen Bestimmungen einen bis 16,9 Proc. höheren Verbrennungswerth, als sich nach der Dulong'schen Formel berechnet. Fast 10 Jahre blieb man unter dem niederschmetternden Eindruck dieser Versuche. Waren dieselben richtig, so hatte die Elementaranalyse für unseren Zweck keine Bedeutung mehr und eine Controlle durch andere calorimetrische Versuche war schwierig, da das bisherige calorimetrische Verfahren ausserordentliche Hilfsmittel erforderte, die nicht Jedermann zu Gebote standen und selbst in sonst gut eingerichteten Laboratorien fehlten.

1878 errichtete der polytechnische Verein die Heizversuchsstation in München, welche einen Versuchsapparat construirte, mit welchem grössere Mengen von Brennstoffen, etwa 200 bis 300 kg, verbrannt werden konnten, und welcher Einrichtungen besass, um alle erzeugte Wärme zu messen. Die in diesem Apparat ermittelten calorimetrischen Werthe zeigen gegen die nach der Dulong'schen Formel berechneten Differenzen von  $-4,2$  und  $+2,3$  Proc. und zieht Bunte hieraus den Schluss, dass der Gesamtheizwerth einer Kohle sich mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit aus der genauen chemischen Analyse einer Durchschnittsprobe berechnen lasse.

1884 führte Schwachhöfer<sup>1)</sup> in einem von ihm construirten Calorimeter, welches per Versuch 5 bis 6 g Steinkohle zu verbrennen gestattet, Brennwerthbestimmungen aus; leider ist auch das Schwachhöfer'sche Calorimeter wegen seiner Complicirtheit und schwierigen Handhabung für technische Zwecke wenig geeignet. Schwachhöfer erzielte Abweichungen von der Dulong'schen Formel von  $-3,12$  bis  $+6,35$  Proc., Thomson zwischen  $-7,5$  und  $9,9$  Proc. Alexejew-Petersburg arbeitete mit dem Berthelot'schen Calorimeter; auch seine Resultate sind der Dulong'schen Formel wenig günstig, da sie zwischen  $-8$  und  $+10$  Proc. schwanken, Fischer fand eine Differenz von  $+6$  Proc. und in seiner letzten Veröffentlichung im Septemberheft unserer Zeitschrift eine solche von 5 Proc. Auf Grund dieser noch immer sehr beträchtlichen Abweichungen liess Bunte nochmals 19 verschiedene

<sup>1)</sup> Z. anal. Ch. 1884, 453.

Kohlen untersuchen, ohne indessen grössere Abweichungen von der Dulong'schen Formel als zwischen  $-3,7$  und  $+2,0$  Proc. zu erzielen. 1891 hat endlich auch Scheurer-Kestner seine früheren Untersuchungen durch Bestimmungen mit der calorimetrischen Bombe wiederholt, mit dem Ergebniss, dass die von ihm vor 20 Jahren angegebenen Bestimmungen der Verbrennungswärmen zu hoch ausgefallen seien und entsprechend reducirt werden müssten; leider führt er nur eine Kohlenanalyse an, und die also so gut wie vollständig übereinstimmt. Mahler endlich erzielte eine Übereinstimmung von  $-2,1$  bis zu  $1,5$  Proc. (d. Z. 1892, 269).

Diese Zahlen zeigen, welchen Grad von Genauigkeit bei Heizwerthbestimmungen von Steinkohlen man z. Z. erwarten kann. Es ist nicht zu übersehen, dass ebensowohl die calorimetrischen Bestimmungen als auch die Elementaranalyse difficile Untersuchungen sind und dass bei letzterer geringe analytische Differenzen schon sehr erhebliche Abweichungen ergeben, da die Zahlen für Kohlenstoff mit 80,80, für Wasserstoff mit 345 multiplicirt werden, eine Übereinstimmung bis auf 30 Wärmeinheiten also schon ein Beweis von ausserordentlich genauem Arbeiten ist.

Da zu den calorimetrischen Versuchen sowohl wie zur Elementaranalyse nur wenige Gramme Kohlen verwendet werden, so ist eine exacte Probenahme ebenso wichtig, wie die Analyse selbst. Der Verein deutscher Ingenieure hat folgende Vorschrift empfohlen: Von jeder Ladung (Karre, Korb und dergl.) des zugeführten Brennstoffs wird eine Schaufel voll in eine mit Deckel versehene Kiste geworfen und aus dieser Masse eine Durchschnittsprobe entnommen. Hierbei soll in folgender Weise verfahren werden:

„Das Brennmaterial wird zerkleinert, gemischt, quadratisch ausgebreitet und durch 2 Diagonalen in vier Theile getheilt. Zwei einander gegenüberliegende Theile werden fortgenommen, die anderen wieder zerkleinert, gemischt und getheilt. In dieser Weise wird fortgefahren, bis eine Probenmenge von etwa 5 k übrig bleibt, welche gut verschlossen zur chemischen Untersuchung zu bringen ist. — Bei Verheizung einer sowohl grobe Stücke als Grus enthaltenden Förderkohle ist für zweckentsprechende Zerkleinerung der Stücke Sorge zu tragen, da man sonst Gefahr läuft, mehr Stücke als Grus in die Probe zu bekommen. — Die Stücke sind meist reineres, aschenärmeres Material.“

Diese Vorschrift, gegeben für die Probeentnahme bei Verdampfungsversuchen, gibt nicht die sichere Garantie für den Erhalt einer richtigen Durchschnittsprobe. Es wird vorausgesetzt, dass die Kohlen, bevor eine Schaufel voll aus jeder Karre, Korb und dergl. genommen wird, einer zweckentsprechenden Zerkleinerung unterworfen wurden. Der Ausdruck „zweckentsprechende Zerkleinerung“ ist viel zu unbestimmt. Der Eine kann eine Zerkleinerung bis zu Nussgrösse für zweckentsprechend halten, ein Anderer begnügt sich mit einer solchen bis zu Faustgrösse oder noch weniger. Wer es überhaupt versteht, Kohlenproben zweckentsprechend zu nehmen, für den ist die ganze Vorschrift unnöthig. Wir würden in unserem Falle eine zweckentsprechende Zerklei-

nerung nur durch Werfen durch ein Sieb von bestimmter Maschenweite für möglich halten und würden hierfür eine solche von 3 cm vorschlagen. — Für die Bemusterung ankommender Kohlen ist die Voraussetzung der vorherigen Zerkleinerung hinfällig und muss man, je nach dem Quantum, den 10., 20. oder 40. Kasten bei Seite werfen, durch das vorgeschriebene Sieb bringen, gut durchschaufeln und in der oben angegebenen Weise theilen. Ein aus zwei etwa 10 cm breiten Streifen von starkem Eisenblech hergestelltes Kreuz leistet bei solchen Theilungen vorzügliche Dienste. Auch die Feuchtigkeitsproben müssen aus der gesiebten und gemischten Kohle entnommen werden und ist daher so schnell zu operiren, dass ein wesentlicher Verlust an Feuchtigkeit nicht stattfinden kann.

Die Calorimeter sind durch Mahler und Fischer wesentlich vereinfacht, bez. verbilligt worden und beschreibt letzterer ein solches in Heft 19 unserer Zeitschrift, welches der Universitätsmechaniker Apel in Göttingen ohne Thermometer für 100 Mark liefert. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass dieser Fischer'sche oder auch ein ähnlicher Apparat binnen Kurzem seinen Einzug in die technischen Laboratorien halten wird, und damit wird der erste Schritt geschehen sein, den Handel mit Kohlen auf eine rationellere Grundlage zu stellen, als er sich z. Z. noch befindet. Auf alle Fälle wird eine schnell und sicher auszuführende calorimetrische Bestimmung, wie sie der Fischer'sche Apparat gestatten soll, dem Betriebsleiter die Auswahl der Kohlen erleichtern.

Die auch nach den neuesten Veröffentlichungen noch vorhandenen Differenzen zwischen Calorimeterbestimmung und Berechnung nach Dulong werden dem Praktiker das Herz nicht beschweren. Wir sind den Männern der Wissenschaft dankbar, dass sie uns diese Frage soweit gefördert haben; an dem Austrag der daran sich noch knüpfenden wissenschaftlichen Controverse haben wir weiter kein Interesse. Wir begnügen uns damit, dass wir in die Möglichkeit versetzt worden sind, den Heizwerth unserer Kohlen bis auf 3 Proc. genau zu bestimmen; denn, wie schon oben erwähnt, ist ja eine Calorie eine sehr kleine Grösse, und dürfte die Erzielung einer grösseren Genauigkeit (eigene Erfahrungen stehen mir noch nicht zu Gebote) in einem technischen Laboratorium mit seinen beschränkten Hilfsmitteln wohl nicht überall möglich sein. Eine Genauigkeit von 2 bis 3 Proc. ist aber bei dem Werthe des in Frage stehenden Objectes mit seiner ungleichmässigen Zusammensetzung immerhin schon eine recht befriedigende. Was hätte es z. B. für einen Sinn, eine Genauigkeit von 0,5 Proc. und weniger zu erzielen, wo man noch nicht einmal weiss, ob zwei verschiedene von derselben Waare genommene Proben um 2 Proc. übereinstimmen?

Wie viel von dem theoretisch ermittelten Brennwerth der Steinkohlen sind wir nun im Stande, in unseren Dampfkessel nutzbar zu machen? Es liegen mir die Resultate von 3 Dampfkesseln vor:

1. Mit 8 Atm. Überdruck 1 k Kohlen verdampft 6,7 k Wasser.

2. Mit 6 Atm. Überdruck 1 k Kohlen verdampft 6,7 k Wasser.

3. Mit 3 Atm. Überdruck 1 k Kohlen verdampft 6,6 k Wasser.

Sämmtliche Zahlen sind Durchschnittswerthe aus drei wöchentlichen Beobachtungen. Der Dampf aus Kessel 2 war von übergerissenem Wasser frei, denn während das z. Z. im Kessel befindliche Wasser im Liter 12,27 g Chlor enthielt, zeigte das aus dem vor der Maschine angebrachten Wasserabscheider aufgefangene Wasser einen durchschnittlichen Gehalt von 0,007 Chlor. Aus Kessel 3 dagegen war eine allerdings nicht nennenswerthe Menge Wasser mitgerissen worden, was sich daraus erklärt, dass der Kessel sehr stark an dem Versuchstage in Anspruch genommen war, und der Heizer auf hohen Wasserstand in demselben zu halten gezwungen war. Das im Kessel befindliche Wasser enthielt im Liter 5,96 Chlor, das aus der Maschine aufgefangene Condenswasser dagegen 0,186 Chlor; da indessen davon in 5 Stunden nur 93 l gesammelt wurden, so ist die übergerissene Wassermenge jedenfalls nur eine sehr geringe gewesen.

Am Kessel 1 sind derartige Beobachtungen nicht angestellt worden. Rechnen wir in runder Summe die verwendete Kohle zu 6750 W.-E., so hätte bei einer 6 Atm. entsprechenden Verdampfungswärme von 656,2 1 k Kohlen 11,4 k Wasser in Dampf von 6 Atm. Überdruck verwandeln müssen, oder es sind in den 3 Kesseln etwa 60 Proc. der Heizkraft der Kohlen ausgenützt worden.

Wenn nun Ingenieur Müller bei seiner rauchfreien Vorfeuerung eine Kohlenersparniss von 25 Proc. garantirt, eine Garantie, die er schon bei verschiedenen Anlagen erfüllt hat, und er diese Ersparniss auch bei diesen 3 Kesseln erreichen könnte, so würde dies etwa eine 9fache Verdampfung oder Ausnützung der Kohlen bis auf 20 Proc. bedeuten, und dies dürfte die höchste Ausnützung der Kohlen sein, die bis jetzt erzielt worden ist.

In der am 27. Sept. abgehaltenen geschäftlichen Sitzung wurde Herr Fabrikbesitzer Thörl als Mitglied aufgenommen. In der darauf folgenden gemeinschaftlichen Sitzung mit dem Chemikerverein sprach Ingenieur Müller

Über die Dampfkesselfeuerung unter besonderer Berücksichtigung der rauchfreien Verbrennung.

Nachdem der Vortragende die bisherigen mehr oder weniger erfolglosen Bestrebungen, eine rauchfreie Verbrennung zu erzielen, besprochen, gab er eine eingehende Beschreibung einer von ihm construirten Vorfeuerung für Dampfkessel, welche dies Problem in vollständiger Weise löst und ausserdem ihm gestattet, eine wesentliche Kohlenersparniss, bis zu 25 Proc., zu garantiren. Diese Vorfeuerung arbeitet schon an verschiedenen Dampfkesseln in Hamburg und bis jetzt mit guten Resultaten. Ein ausführliches Referat über diesen Vortrag wird der Vortragende in einigen Wochen geben.

Hierauf sprach Herr Dr. Aisinmann

Über die Hypothesen der Erdölbildung.

Die Frage nach der Entstehung des Erdöls ist eins der complicirtesten chemischen Probleme.

Die Träger klangvollster Namen der wissenschaftlichen Welt, ein Berthelot, Mendelejeff, Höfer, Engler und Andere mehr haben sich mit der Lösung dieser interessanten Frage befasst. Trotz der zum Theil grundlegenden Arbeiten haben wir aber noch kein fertiges Gebäude — keine einwandfreie Theorie vor uns.

Die Entstehung des Erdöls und anderer Bitumina ist so räthselhaft, das Studium der Bedingungen so erschwert, der Phantasie so viel Raum geboten, dass eine baldige Lösung der Frage auch kaum zu erwarten ist.

Abgesehen von einigen Curiositäten, wie z. B. der von Höfer erwähnten Ansicht eines pennsylvanischen Oilman, das Erdöl sei ein Secretionsproduct der Walfische (Urin), das aus den Polarbusen auf unterirdischen Wegen bis nach Pennsylvanien und andere Ölgebiete gelange, lassen sich die bis jetzt existirenden Ansichten über die Erdölentstehung in folgende zwei Gruppen zerlegen:

A. Die Hypothesen der anorganischen Bildung des Erdöls (sog. Emanationshypothesen) und

B. Die Hypothesen der organischen Bildung des Erdöls.

Letztere Gruppe zerfällt je nach der Art des von den Autoren angenommenen organischen Materials in folgende Abtheilungen:

- a) Hypothesen des animalischen Ursprungs,
- β) Hypothesen des vegetabilischen Ursprungs
- und γ) Hypothesen des animalischen und vegetabilischen Ursprungs des Erdöls.

A. Die Emanationshypothesen.

Schon der Polyhistor seiner Zeit, A. v. Humboldt (1804), huldigte der Emanationstheorie, ohne über die Bedingungen der Erdölbildung im Klaren zu sein.

Seine Beobachtungen einer Erdölquelle in der Bai von Cumaux, sowie der Beziehungen zwischen den heissen submarinen Strömungen östlich von Coriaco und der Temperatur von der Oberfläche des Golfes, führten ihn zu folgender Schlussfolgerung: „Wir können nicht zweifeln, dass das Erdöl das Product der Destillation in einer immensen Tiefe ist und aus primitiven Gesteinen hervorgeht, unter welchen die Kräfte der ganzen vulkanischen Action liegen.“

Die Vertreter der Emanationshypothesen sind meistens Chemiker. In ihren Laboratorien suchen sie nach einer bestimmten chemischen Reaction, welche ihnen erdölähnliche Substanzen liefern könnte. Ist eine derartige Reaction gefunden, so wird sie zur Basis einer Hypothese gemacht.

So erklärte schon Berthelot die Entstehung des Erdöls durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Erdalkalimetalle. Die dabei entstehenden Acetylene verwandeln sich in Gegenwart von Wasserstoff in Acetylen, woraus Erdöl und theerartige Producte durch Polymerisation entstehen.

Auch Byasson erhielt erdölähnliche Producte auf chemischem Wege, und zwar durch Einwirkung von Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure auf Eisen unter Glühhitze. Er schliesst daraus, dass das Meerwasser in Erdspalten eingeengt wäre und kohlensäurehaltige Substanzen, insbesondere Meereskalk mit sich führend, in ungeheurer Tiefe auf weissglühendes Eisen oder auch Schwefeleisen einwirkte.

Die am besten ausgeführte und wissenschaftlich begründete Hypothese der anorganischen Bildung des Erdöls wurde von Mendelejeff i. J. 1878 veröffentlicht. Mendelejeff erklärt die Entstehung des Erdöls durch das Eindringen von Wasser durch die Erdrisse bis zum Erdkern, in welchem man auf Grund folgender Vermuthungen die Existenz eines meteorähnlichen Kohlenstoffeisens annehmen kann. Die Annahme der unoxydirten Metalle im Erdinnern stützt sich auf das durch die Spectralanalyse für die Himmelskörper bewiesene Vorhandensein metallischen Eisens und Kohlenstoffs. Auch die mittlere Dichte der Erde spricht dafür. Sie ist etwa 5,5, die Dichte der Gebirgsarten ist etwa 3, folglich ist die Annahme berechtigt, dass der innere Kern der Erde eine Dichte von 7 bis 8 besitzt, die sich dem spec. G. des Eisens nähert. „Eisen oder ein anderes Metall liefern dabei mit dem Sauerstoff des Wassers Oxyde, während Wasserstoff theils im freien Zustande, theils in Verbindung mit Kohlenstoff sich ausscheidet, d. h. der mit dem Metall verbundene Kohlenstoff liefert in diesem Fall Kohlenwasserstoffe — eine flüchtige Substanz: Erdöl. Das Wasser verwandelt sich aber noch vor der Zersetzung bei seiner Berührung mit der glühenden Masse in Dämpfe; ein Theil dieser Dämpfe entweicht durch die Erdspalten und reisst die Kohlenwasserstoffe mit sich. Indem diese in höhere Regionen gelangen, erkalten sie und die flüchtigen Kohlenwasserstoffe werden von den zu ihrer Aufnahme geeigneten Schichten aufgesaugt.“

Bekanntlich wurde auch der Geologe Abich durch seine Studien in den kaukasischen Erdölgebieten gänzlich für diese Hypothese gewonnen.

Die Ausführung des berühmten russischen Gelehrten gipfelt also darin, dass sich an den Gebirgsrändern in Folge secundärer Hebungen tief in das Innere sich erstreckende Risse und Spalten vorfinden, welche dem Wasser in das Innere bis zu den glühenden Kohlenstoffmetallen vorzudringen und Zersetzungen herbeizuführen gestatten, aus denen Kohlenwasserstoffe hervorgehen.

Zum Zustandekommen dieser Reaction ist nun aber eine unmittelbare Berührung der in Frage kommenden Agentien unerlässlich, diese ist jedoch ausgeschlossen, wie man leicht ersieht, wenn man sich nur des von Mendelejeff selbst entworfenen Bildes des Erdinnern erinnert.

Vergegenwärtigen wir uns, indem wir ihm folgen, den Erddurchschnitt, so können wir von unten nach oben in der uns interessirenden Sphäre, d. h. an der Grenze der festen Erdkruste, folgende Zonen unterscheiden: 1. eine flüssige kohlenstoffhaltige Metall- oder Eisenzone, 2. die Schlacken, und zwar unmittelbar über dem Metall in flüssigem, darauf in dickflüssigem, halb erstarrtem, jedoch noch vollständig plastischem Zustande und erst darüber die völlig erstarrte Masse, die Grundlage der Erdkruste.

Die Risse und Spalten können aber nur soweit reichen, als das Material fest und spröde ist, im weichen plastischen Stoffe oder gar im flüssigen sind dieselben undenkbar. Die feuerflüssigen Metalle sind aber vor dem Eindringen des Wassers durch die flüssige Schlackenzone vollständig ge-

schützt und demnach eine Wechselwirkung zwischen Metall und Wasser ausgeschlossen.

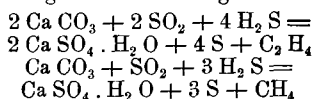
Bald nach der Veröffentlichung der Mendelejeff'schen Hypothese erhielt nun Cloez erdölähnliche Kohlenwasserstoffe, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Carburate von Eisen und Mangan, wie sie im Spiegeleisen vorkommen, entstehen. Im nächsten Jahre erhielt er die gleichen Verbindungen durch die Reaction siedenden Wassers auf eine an Mangan reichere Kohlenstoffverbindung, was die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese noch erhöhen musste. Endlich gelang auch Mendelejeff selbst durch Einwirkung von Schwefelsäure auf kohlenstoffreiches (8 proc.) manganhaltiges Gusseisen die Herstellung einer Flüssigkeit, die an Geruch, Farbe und Reaction dem gewöhnlichen Erdöl glich.

Doch brechen wir hier ab, um zunächst noch die Entstehung einiger anderer verwandter Hypothesen zu verfolgen.

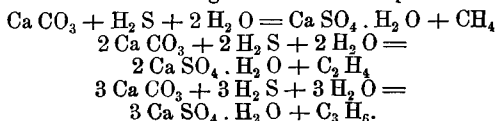
Rozet, Protz und Thoré weisen auf die Eruptivgesteine (Ophit) als ursächlich oder begleitend für das Vorkommen des Erdöls hin. Auch v. Ross ist für die anorganische Entstehung des Erdöls.

Die Abwesenheit des Paraffins in Fisch- und Cetaceenölen, sowie der Umstand, dass überall, wo Petroleum sich vorfindet, Kalk auftritt und Spuren einer vergangenen oder noch existirenden vulkanischen Thätigkeit sich nachweisen lassen, bestärken ihn in seiner Anschauung.

Die Wechselwirkung zwischen den vulkanischen Gasen und dem Kalkstein lieferte seiner Meinung nach folgende Verbindungen:



und unter Mitwirkung von Wasserdampf:



Er stützt sich dabei auf die Erfahrungen Lyell's, dem nachzuweisen gelang, dass gewisse Schlammvulkane Bitumen auswerfen, während Gyps, namentlich in Amerika, der weitverbreitete Begleiter des Petroleums ist.

Was aber den Wasserdampf des Paraffins in den Fischölen anbelangt, so ist die Argumentation hieraus nicht mehr stichhaltig, nachdem es gelungen ist, aus Thrandrucköl Paraffin zu isoliren. Und was ferner das Vorkommen von Erdöl in vulkanischen und anderen Eruptivmassen anbelangt, so ist das überhaupt nur eine vereinzelte Erscheinung. Das in den Salsen und Suffionen angebroffene Erdöl ist nach den Arbeiten von Gumbel organischen Ursprungs.

Endlich ist noch die Ansicht des russischen Geologen Sokoloff bemerkenswerth. Ihm ist das Erdöl ein kosmisches Product, indem er auf die gleiche Entstehungsursache der auf unserem Planeten, wie der auf anderen Himmelskörpern, in den Meteoriten, in den Kometen sich vorfindenden Bitumina hinweist. Seine Ansichten lassen sich wie folgt formuliren:

1. Die Vorräthe von Kohlenstoff und Wasserstoff auf den Himmelskörpern sind enorm.

2. Die aus ihnen sich bildenden Kohlenwasserstoffe, die unter gleichen kosmischen Bedingungen entstanden, erscheinen in der Zusammensetzung der Himmelskörper schon in sehr frühen Stadien ihrer individuellen Entwicklung.

3. Auf der Erde sind die Bitumina in derselben Weise entstanden, wie auf anderen Himmelskörpern und in einer bestimmten Quantität von der glühenden, zähen Masse, welche den Kern unseres Planeten bildet, aufgenommen worden.

4. Bei der nachfolgenden Abkühlung und Verdichtung der Magma schieden sich die Bitumina nach den oberen Schichten hin aus, indem sie die Spalten passirten, welche an der erkalteten Oberfläche durch Dislocation entstanden waren.

5. Indem die Kohlenwasserstoffe sich hier condensirten, lieferten sie das Grundmaterial zur Bildung des Erdöls und anderer Bitumina.

Alle Vertreter der Emanationshypothesen setzen demnach voraus, dass der ölbildende Process in grosser Tiefe, zum Theil in der Pyrosphäre, stattfindet, dass die gebildeten Kohlenwasserstoffe durch die bis in die Tiefe hinabreichenden Spalten nach oben dringen, sich hier zu Flüssigkeiten condensiren und theils sich in den Spalten ansammeln, theils in porösen Gesteinen, welchen sie beim Aufsteigen begegnen, gnen sich weiter verbreiten.

Man kann nun ferner noch auf das örtliche Zusammentreffen vom Erdöl und Brüchen, sowie heissen Quellen zur scheinbaren Verstärkung dieser Hypothesen hinweisen, trotzdem können wir uns denselben nicht anschliessen.

Müsste doch der so gedachte Entstehungsprocess unverändert sich auch in der Gegenwart abspielen, da die vorausgesetzten Agentien in der Gegenwart fortwirkende sind, und müssten danach die vorhandenen Ölterrains, indem sie aus ungeheueren Tiefen stets neue Zuflüsse empfangen, unerschöpflich sein. Die an so vielen wichtigen Erdölgebieten gemachten Erfahrungen widersprechen diesem Postulate zu stark.

Aber auch aus folgenden Gründen müssen wir von den Emanationshypothesen uns abwenden.

Das Öl, aus so grosser Tiefe stammend, müsste diejenige höhere Temperatur, welche nach der Theorie von der Zunahme der Erdwärme anzunehmen ist, besitzen, was jedoch thatsächlich nicht der Fall ist. Wohl liesse sich dem gegenüber hervorheben, das Erdöl könne lange in den von den Zufuhrspalten durchquerten Erdschichten eingebettet gewesen sein und so deren Temperatur angenommen haben. Doch wie, wenn der alte Vorrath erschöpft ist? Müssten dann nicht in Folge jenes Druckes, der das Öl hinauftrieb, neue Ölmengen aus der Tiefe emporquellen, welche die bedeutend höheren Temperaturen zeigen? Niemals übersteigt aber die Wärme des erschlossenen Öles in Wirklichkeit die Bodenwärme um mehr als 2 bis 3°.

Die heissen Quellen als Beweis für diese Hypothesen anzuführen, wie solches wiederholt geschah, ist demnach nicht angängig, vielmehr beweisen dieselben, dass der Herd der Erdölbildung in geringerer Tiefe zu suchen ist. Die Thermen und

Ölquellen stehen hier überhaupt in keiner genetischen Verbindung.

Nach den Emanationshypothesen wäre auch zu erwarten, dass das Erdöl überall dort, wo tief hinabreichende Erdspalten nachzuweisen sind, vorkäme, um so mehr als kein Grund vorliegt, anzunehmen, dass die Metallcarburete im Erdinnern nur local entwickelt sind. Dagegen sind beispielsweise die Alpen durchzogen von ausserordentlich tief hinabreichenden Erdspalten, ohne dass dortselbst Erdöl auftritt. Das Gleiche gilt für Pennsylvanien und die Karpathen.

Ein fernerer Grund gegen die Emanationshypothesen ist der, dass sich das Erdöl ausserordentlich häufig in Sedimentgebieten findet, die von jeder vulkanischen Wirkung unberührt sind. Producte aber, die ihren Ursprung in der Pyrosphäre haben, müssen auch in ihrer Umgebung stets vulkanische Erscheinungen aufweisen.

Nebenbei sei erwähnt, dass auch in den Ölregionen Pennsylvaniens, New-Yorks, Canadas, Galiziens u. s. w. Eruptivgesteine gänzlich fehlen. Andererseits finden wir in der Nähe der noch jetzt thätigen Vulkane fast nie Erdöl oder Exhalationen von Kohlenwasserstoffgasen in nennenswerthen Mengen.

Auch dass das Erdöl bisher nirgends in den archaischen Schichten, zu deren Bildungszeit noch keine Lebewesen die Erde bevölkerten, gefunden wurde, während diese doch ihrer geologischen Structur nach für die Aufnahme von Flüssigkeiten ebenfalls geeignet wären, indem sie unter Anderem häufig von Verwerfungen durchzogen sind, weist auf die Unrichtigkeit der Annahme hin, das Erdöl verdanke seine Entstehung Processen, welche sich in grosser Tiefe durch Reaction unorganischer Substanzen abgespielt hätten.

Zu Gunsten der Emanationshypothese ist auch auf das Zusammenvorkommen von Erdöl und Schlammvulkanen (Salsen) hingewiesen. Letztere stehen aber mit echten Vulkanen in gar keinem Zusammenhange, und das von ihnen ausgeworfene Material ist lediglich den unterliegenden, meist lockeren Schichten entnommen, wie sich das zumal aus den eingehenden mikroskopischen Untersuchungen bezüglich organischer Reste durch von Gümbel ergibt.

In den Karpathen kommt das Erdöl in Schieferthon (Fischschiefer) vor, während die unmittelbar darunter liegenden porösen Sandsteine ölleer sind. Wenn nun das Erdöl thatsächlich aus der Tiefe herausgequollen wäre, so hätte es aber den porösen Sandstein und nicht den darüber lagernden, schwer durchdringlichen Schieferthon imprägnirt. Überhaupt kommen Erdöl- und andere Bitumina vielfach unter Verhältnissen vor, welche zu der Annahme zwingen, dass diese Kohlenwasserstoffe sich auch innerhalb bestimmter Schichten gebildet haben.

Die von Piedboeuf festgestellte Thatsache, dass die das Erdöl bildenden Kohlenwasserstoffe verschiedene Condensationspunkte in den Grenzen zwischen 0° — 300° haben, würde die aus der Tiefe als Dämpfe aufsteigenden Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Tiefen, entsprechend den dort herrschenden verschiedenen Temperaturen nöthigen, sich verschieden zu condensiren und würde demnach

überhaupt eine Mischung der Kohlenwasserstoffe innerhalb einer und derselben Erdschicht unmöglich machen.

Zaloziecki bemerkt unter Anderem, indem er Mendelejeff kritisiert: „Eine gründliche Widerlegung der Emanationstheorie ist deshalb von Bedeutung, weil dadurch der Bildungsherd des Erdöls aus dem Bereich der Pyrosphäre entrückt und die Annahme hoher Temperaturen als Bildungs-factoren ausgeschlossen werden muss. Bei der Forschung nach den Bildungsbedingungen haben wir uns auf die Verhältnisse der geologisch ältesten primären Lagerstätten des Bitumens als äusserste Extreme zu beschränken.“

Die angeführten Thatsachen sprechen danach so entschieden gegen die Entstehung des Erdöls aus anorganischen Substanzen und gegen die hiermit innigst verbundenen Emanationshypothesen, dass letztere kaum noch mehr als historisches Interesse haben.

Organischer Ursprung. Gegen die Bildung des Erdöls aus anorganischen Verbindungen bestehen demnach so zahlreiche und gewichtige Bedenken, dass es keineswegs befremden kann, wenn der weitaus grösste Theil der Geologen und Chemiker sich für den Ursprung aus organischen Substanzen entschieden hat. Jedoch gehen die Einzelnen auch hier in ihren Ansichten auseinander.

Die Anhänger des vegetabilischen Ursprungs des Erdöls finden theils in den Meeresalgen, theils in den Sumpf- und Landpflanzen, theils im Torfe und in der Mineralkohle das organische Substrat der Erdölbildung.

Die Thatsache, dass in den grossartigen Productionsgebieten von Erdöl in Ostamerika das Öl von den Carbonschichten geführt wird, unter den letzteren aber lediglich marine Bildungen sich finden, schliesst die Möglichkeit aus, dass Erdöl von Landpflanzen oder Kohlenflötzen stammt.

Das pennsylvanische Öl ist nach Lesquereux aus marinen Algen entstanden. Die Hypothese beruht auf der Thatsache, dass in den erdölführenden Schichten eine grosse Anzahl mehr oder weniger augenscheinlicher Überreste von Algen sich befinden (Schiefer der devonischen Formation). In der Mehrzahl der Fälle sind aber derartige Überreste mehr als zweifelhafter Natur, weil in der neueren Zeit viele derartige Reste als Kriechspuren von Mollusken erkannt worden sind. Abgesehen davon nun, ist aber kaum anzunehmen, dass die Algen (Fucoiden) sich in so grossen Mengen auf dem Oceanboden gesammelt haben könnten, dass aus ihnen sich hätte Erdöl bilden können. Als Beweis für die Möglichkeit derartig grosser Ansammlungen hat man auf die enormen Anhäufungen von Tangen in den Sargasso-Meeren des Stillen und Atlantischen Oceans, als auf solche Orte, wo aus der grossen Masse der auf der Oberfläche schwimmenden Algen sich solche gewaltigen Niederschläge bilden konnten, wie sie zur Bildung des Erdöls nöthig sind, hingewiesen. Die sorgfältigen Untersuchungen des Schlammes vom Boden der Sargasso-Meere zeigten aber, dass der Boden mit gewöhnlichen oceanischen Ablagerungen bedeckt ist, die zum Theil einen vulkanischen, aber nie einen bituminösen Charakter tragen.

Heutzutage bilden die Algen keine genügenden Ansammlungen am Oceanboden und können schon darum nicht zur Erdölbildung dienen. Anzunehmen, dass in früheren geologischen Perioden hierfür günstigere Verhältnisse waren, ist aber kaum zulässig.

Angenommen aber, die Algen lieferten das Material für die Erdölbildung, so bliebe die Frage unbeantwortet: Wo sind die kohligten Substanzen, die nach der Ausscheidung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe bleiben mussten? Wo sind aber in oder unter den pennsylvanischen ölführenden Schichten Kohlenlager zu finden, welche nach dem Maassstabe der imposanten Ölmengen doch auch von grösster Ausdehnung sein müssten? Weder Lesquereux noch andere Geologen wissen etwas davon, dass innerhalb der devonischen Fucoidenschichten Kohlenanhäufungen vorkämen.

Diese Erwägungen zwingen uns, die Hypothese, Erdöl sei aus Tucoiden entstanden, abzulehnen.

Ist das Erdöl vielleicht durch Zersetzung der Torfpflanzen entstanden?

Binney begründet diese Hypothese damit, dass in dem Torfsumpf zu Down Holland Moss in England Erdöl gefunden wurde und zwar in den oberen Schichten des westlichen Theils, „welcher, von Sand bedeckt, aller Wahrscheinlichkeit nach einige Zeit der Infiltration des Seewassers ausgesetzt gewesen ist“. Dieses, in Verbindung mit der Thatsache, dass Erdöl in grosser Menge meistens an der Grenze der Sandschicht angetroffen wird, führe zu dem Schlusse, dass dasselbe sich durch Zersetzung der oberen Torfschicht unter dem Sande gebildet habe. Binney nimmt eine allmähliche Verbrennung des Torfes an, bei welcher, analog der destructiven Destillation in Retorten, sich Kohlenwasserstoffe bildeten.

Diese Hypothese ist aber schon deshalb hin-fällig, weil ein ähnlicher Process ja in jedem Torfsumpf sich abspielen müsste, was in der That nicht der Fall ist. Man müsste viel eher annehmen, dass das Öl dahin zufällig gelangt wäre. So erwähnt Lesley einen derartigen Fall. In einem Torfsumpf in Kentukay wurde schweres Erdöl aufgefunden, es stammte aber von nahe-liegenden Gebirgsfelsen.

Sodann sind einige Autoren der Meinung, dass Asphalt und Erdöl sich aus den Überresten von Holzsubstanzen gebildet hätten, so z. B. Wall und Krüger, und berufen sich dabei auf ihre Beobachtungen über das Erdpechvorkommen auf der Insel Trinidad. Indem Wall den Bildungs-process beschreibt, sagt er unter Anderem: „Der Asphalt von Trinidad liegt fast durchweg zerstreut in der oberen Newer Poriangruppe (Tertiär-formation). Befindet er sich in situ, so ist er in besonderen Schichten eingebettet, welche ursprünglich Schiefer mit einer bestimmten Menge von vegetabilischen Resten waren. Die organische Substanz hat eine specielle Mineralisation erlitten, durch welche aus den gewöhnlichen kohligten Substanzen bituminöse entstanden sind. Diese Umwandlung ist nicht durch Hitze bewirkt, noch durch eine Destillation, sondern ist das Resultat der chemischen Action bei gewöhnlicher Temperatur und unter den normalen Verhältnissen des



Klimas.“ Als Beweis für diese Bildungsweise der Asphaltagerungen ist die Art der Verteilung derselben in Schichten und sind die unzähligen Pflanzenreste im Zustande der Umwandlung mit mehr oder weniger zerstörter organischer Structur anzusehen. Nach Entfernung der bituminösen Substanz durch deren Auflösung wird unter dem Mikroskop eine wesentliche Veränderung und Corrosion der Pflanzenzellen bemerkbar, welche in einer anderen Form der Mineralisation des Holzes nicht beobachtet wird. Eine Eigenthümlichkeit des gebildeten Asphalts ist die Annahme einer plastischen Beschaffenheit, mit welcher sein häufiges Hervortreten an die Oberfläche theilweise in Beziehung steht.

Da die Veränderungen der Structur von Pflanzenmassen in der Tertiärformation keine seltenen Erscheinungen sind und nicht allgemein vom Bitumen begleitet werden, so liegt auch hierin kein genügender Grund zu Schlüssen auf die Bildung des Erdöls oder Asphalts aus der Holzmasse.

Ausserdem sind die in der Natur vorgehenden Veränderungsprocesse der Holzüberreste wohl bekannt. Wir wissen, dass sie entweder zu einem vollständigen Zerfall des Pflanzenstoffes in einige primitive Producte führen oder zu einer Verkohlung. Im letzteren Fall scheidet sich zwar Sumpfgas ab, nie und nirgends wurde aber beobachtet, dass bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalen klimatischen Verhältnissen Erdöl oder Asphalt sich gebildet hätten. Höchst wahrscheinlich ist daher die Durchtränkung der Pflanzenüberreste mit bituminösen Stoffen im Asphalt von Trinidad auf eine später stattgefundene Infiltration dieser Stoffe in die Masse der pflanzlichen Überreste zurückzuführen.

Diese letzte Behauptung wird durch Jones bestätigt. Er fand, dass das mit Terpentinol aus Asphaltsand extrahirte Bitumen thierischen Ursprungs ist.

Noch einfacher erklärt Reichenbach (1834) die Erdölentstehung. Erinnern wir uns, schreibt er, dass die stets von pflanzlichen Überresten erfüllten Steinkohlen unzweifelhaft ihren Ursprung in den zerstörten vegetabilischen Massen früherer geologischer Perioden haben, so steht gar nichts im Wege der weiteren Annahme, dass das Erdöl sich ebenfalls aus diesen Pflanzenstoffen gebildet habe. Kurz, unsere Mineralöle sind nichts anderes, als das Terpentinol von Fichten uralter geologischer Epochen. Nicht nur die Holzmassen allein, sondern auch die Nadeln konnten an diesem Processe theilnehmen, welcher als Resultat der unterirdischen Wärme betrachtet werden muss.

Was diese Hypothese über die Erdölentstehung aus Mineralkohlen anbelangt, so stützt sie sich auf den Umstand, dass die Mineralkohle bei trockener Destillation Kohlenwasserstoffe liefert, die ihrer Zusammensetzung nach fast identisch mit denen des Erdöls sind. Als Rückstand einer derartigen Destillation wäre Anthracit und Graphit anzunehmen.

Gegen diese Annahme spricht aber schon der Umstand, dass Fälle der gleichzeitigen Auffindung von Steinkohlen und Erdöl sehr selten sind. Am häufigsten finden sich diese beiden Fossilien unab-

hängig von einander und wenn zuweilen sich Erdöl in Steinkohlenlagern findet, so durchtränkt es dieselben nicht in ihrer ganzen Ausdehnung, sondern sammelt sich in den Zerklüftungen, wie in einem beliebigen anderen Gesteine. Das Öl befindet sich in solchen Fällen in einer secundären Lagerung und kann hierher nur aus fremden Quellen gelangt sein. Noch dazu ist in den beobachteten Fällen des Zusammentreffens von Kohle und Erdöl die Quantität des letzteren meistens unbedeutend. Selbst in solchen erdölreichen Ländern, wie Pennsylvanien wurden nirgends unter den erdölführenden Horizonten Mineralkohlenlager gefunden. Es ist auch kaum anzunehmen, dass sie in grosseren Tiefen zu finden sind, da das Erdöl hier in den devonischen Schichten eingeschlossen ist.

Finden sich aber stellenweise in Nordamerika die Mineralkohlen in der Nachbarschaft des Erdöls, so liegen sie immer in höheren Schichten als das letztere, ein Umstand, der auf die Unmöglichkeit der Erdölbildung aus diesen hinweist. In den meisten Fällen aber schliessen sich Mineralkohle und Erdöl aus. Es darf uns darum auch kaum wundern, wenn die meisten amerikanischen Geologen und Chemiker keinen genetischen Zusammenhang zwischen den beiden Fossilien anerkennen.

Der schwerwiegendste Einwand gegen die Hypothese Reichenbach's besteht aber darin, dass weder die Mineralkohle, noch die Gesteinsarten, welche dieselbe führen, auch nur eine Spur der Wirkung höherer Temperatur aufweisen, sowie überhaupt durch keinerlei Merkmal auf irgendwelche durch Wärme hervorgebrachte Metamorphosen weisen. Hätte sich das Erdöl durch trockne Destillation der Mineralkohle gebildet, so wäre die Condensirung der Destillationsproducte in den höheren Schichten von der grosseren oder geringeren Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe abhängig gewesen, man musste daher den leichteren Ölen in den obersten Schichten, den schweren Ölen in den tieferliegenden begegnen.

Die beobachteten Thatfachen stimmen jedoch damit nicht überein, im Gegentheil, das spec. Gew. nimmt ab mit der Tiefe. Diese Erscheinung durch Verdampfung und Oxydation zu erklären, wie manche Autoren versuchen, ist schon darum unrichtig, weil in den bedeutenden Tiefen der erdölführenden Schichten derartige Vorgänge sich nicht abspielen können, um so mehr, als öfter das erdölführende Gestein abwechselnd von porösen und dichteren Schichten durchsetzt ist. Es sei noch erwähnt, dass das Product der trocknen Destillation der Mineralkohle nicht vollständig die Bestandtheile des Erdöls enthält. Das Erdöl enthält nur Spuren von Phenolen, stickstoffhaltigen Substanzen, dagegen sehr geringe Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe. Der Gehalt an diesen Bestandtheilen sinkt mit der Verringerung des spec. Gew. des Erdöls.

Hierauf gestützt, nimmt Krämer an, das Erdöl habe sich bei verhältnissmässig geringer Temperatur gebildet. Der Steinkohlentheer, welcher sich bei hoher Temperatur bildet, liefert bei der Destillation Öle, die reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen sind; die Braunkohlenöle nehmen in dieser Beziehung eine mittlere Stellung ein, weil der Braunkohlentheer sich bei relativ

niedrigerer Temperatur bildet, als der Steinkohlentheer. Lässt man aber das Erdöl durch glühende Röhren streichen, so liefert es Gase und ein theerartiges Product, welches einen hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigt. Die Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung zwischen dem Theer und dem Erdöl wäre, nach Krämer, auf die verschiedenen Bedingungen der trocknen Destillation zurückzuführen.

Die Hypothese scheitert jedoch an der That-  
sache, dass im Theer Olefine, während im Erdöl hauptsächlich Grenzkohlenwasserstoffe vorherrschen.

Die Erklärung Kerl's, dass die Olefine durch Berührung mit Wasser in Grenzkohlenwasserstoffe langsam übergehen, kann kaum ihre Wahrscheinlichkeit erhöhen.

Zum Schluss wollen wir noch die Meinung des französischen Geologen Daubrée anführen, der durch eine Reihe glänzender Arbeiten über den Metamorphismus der Felsarten und Mineralien sich einen Namen erworben hat. „Als ich, sagt er, Holzstücke der Wirkung des überhitzten Dampfes aussetzte, da erhielt ich, je nach der Temperatur, flüssige und gasförmige Producte, welche den gewöhnlichen bituminösen Fossilien ähnlich waren und den charakteristischen Geruch des Pechelbrouner Erdöls zeigten.“ Darauf stützt er seine Hypothese über den vegetabilischen Ursprung des Erdöls. Die Bildung müsste, nach seiner Meinung, unter höherem Druck in Gegenwart von Wasser vor sich gegangen sein. Als letztes Product dieser Veränderung des vegetabilischen Stoffes wäre dann Graphit anzunehmen. Diese interessanten Versuche zeigen, dass zwischen C und H eine sehr enge Affinität besteht, geben aber keine genügende Basis für den Aufbau seiner Hypothese.

### Rheinischer Bezirksverein.

Wanderversammlung zu Bonn am 12. Nov. 1893. Der Vorsitzende, Professor Dr. Stutzer, eröffnet um 11 $\frac{1}{4}$  Uhr die Sitzung und begrüsst die verschiedenen Herren, die als Gäste erschienen sind, besonders Herrn R. Curtius als Vorsitzenden des Hauptvereins.

Dr. Goldschmidt-Uerdingen berichtet alsdann über die diesjährige Hauptversammlung in Freiberg, unter Hinweis auf die bereits in der Zeitschrift veröffentlichten ausführliche Mittheilungen, denen er einige interessanten Einzelheiten über den Besuch der Muldener Hütten hinzufügen kann.

Bei der darauf folgenden Besprechung über Ort und Zeit der nächsten Hauptversammlung erwähnt Herr Curtius, dass die Versammlung in Freiberg beschlossen habe, die nächste Hauptversammlung im Westen abzuhalten, um den Mitgliedern Gelegenheit zu geben, möglichst viel von der rheinischen Industrie zu sehen. Der Hauptvorstand habe noch keinen definitiven Entschluss gefasst, jedoch Köln, Bonn bez. Elberfeld und als Zeit die Woche nach Pfingsten in Aussicht genommen. Der Vorstand müsse verlangen einen repräsentativen Empfang seitens der Behörden und einen der Würde der Gesellschaft entsprechenden Sitzungsraum; ferner sei von Wichtigkeit, dass Gelegenheit zu Ausflügen und

zur Besichtigung von Fabriken und industriellen Anlagen geboten sei.

Er habe an Bonn gedacht wegen der schönen Umgebung, die für viele Besucher des Ostens einen Anziehungspunkt bilden werde. Er bitte um Meinungsäusserungen aus der Versammlung und bemerke noch, dass bei Köln die Grösse der Stadt es schwierig machen werde, die Theilnehmer zusammenzuhalten.

Der Vorsitzende hält Köln als Sitz einer zahlreichen und angesehenen Industrie für empfehlenswerth; auch sei zu hoffen, dass von Seiten der Stadt für entsprechenden Empfang Sorge getragen und der kleine Gürzenich-Saal zur Verfügung gestellt werde. Dr. Brenken betont, dass der Rhein. Bez.-Verein die Sorge für die Vorbereitungen nicht ausschliesslich übernehmen, sondern auf Mitwirkung des Rhein.-Westfäl. Vereins rechnen müsse. Er schlägt daher vor, auf der nächsten Versammlung, die gemeinschaftlich von beiden Vereinen abgehalten werde, eine Commission zu wählen, welche die erforderlichen Maassnahmen berathen solle.

Die Versammlung beschliesst hierauf, die weitere Berathung bis zur nächsten Versammlung zu vertagen; desgleichen den folgenden Punkt der Tagesordnung: „Äusserung von Wünschen betr. zweckmässigere Fassung des Chemiker-Kalenders“ wegen Abwesenheit des Referenten, Herrn Th. Kyll, der durch Krankheit am Erscheinen verhindert war.

Herr Dr. Müller-Bonn hielt dann seinen Vortrag über:

### Stickstoffbestimmungen.

An den auf irgend einem Gebiete der chemisch-technischen Analyse beschäftigten Chemiker tritt wohl kaum eine Aufgabe so häufig heran wie die, den Stickstoffgehalt einer chemischen Verbindung festzustellen. Namentlich kommen die agricultur-chemischen Laboratorien Tag für Tag in die Lage, Stickstoffbestimmungen von Futter- und Düngermitteln, Wässern u. dgl. mit möglichster Genauigkeit und Geschwindigkeit ausführen zu müssen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, musste der Agricultur-Chemiker unter den bisher bekannt gewordenen Methoden der Stickstoffbestimmung diejenige auswählen, welche mit niemals fehlender Sicherheit die denkbar genauesten Resultate liefert, während sie es einem geübten Analytiker zugleich ermöglicht, im Laufe eines Tages einige Dutzend Analysen zu erledigen.

Von den Methoden, welche sich längere Zeit hindurch der Anerkennung der Chemiker erfreuten, liefert die von Varrentrap und Will vorgeschlagene zwar in den Fällen, in welchen sie anwendbar ist, ziemlich genaue Resultate, gestattet aber kein so schnelles Arbeiten, wie es die Praxis der chemisch-technischen Laboratorien erheischt; auch ermöglicht sie keine sichere Bestimmung des Stickstoffs in solchen Substanzen, welche ein salpetersaures Salz oder eine verwandte Verbindung enthalten.

Die Dumas-Methode hat zwar den grossen Vortheil der ganz unbeschränkten Anwendbarkeit für sich, leidet aber in vielleicht noch höherem Maasse als das Varrentrap-Will'sche Ver-

fahren an einem viel zu langsamen Verlauf, der beständiger Überwachung bedarf, als dass sie sich auf die Dauer in dem Grossbetrieb der praktischen Zwecken dienenden Laboratorien hätte behaupten können.

Das einzige Verfahren, welches allen billigen Anforderungen genügt, welche der in der Praxis arbeitende Analytiker an eine Methode zur Festsetzung des Stickstoffgehaltes einer Verbindung stellen kann, ist bis jetzt das von Kjeldahl vorgeschlagene.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die Kjeldahl'sche Methode nach und nach mancherlei mehr oder weniger erhebliche Abänderungen erfahren hat und in den verschiedenen Laboratorien keineswegs in gleicher Weise gehandhabt wird. Im chemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Vereins für Rheinpreussen wird sie in folgender Weise ausgeübt.

Handelt es sich um die Bestimmung des gesammten, in einem Futter- oder Düngermittel enthaltenen Stickstoffs und ist dasselbe frei von salpetersauren Salzen, so verfahren wir in folgender Weise: 1 g der zu untersuchenden Substanz wird in einem Kjeldahl'schen Aufschliesskolben aus schwer schmelzbarem Glas von ungefähr 250 cc Inhalt mit 20 cc conc. Schwefelsäure übergossen, mittels eines an einem Ende hakenförmig umgebogenen und an der Mündung etwas verengten Glasröhrchens werden einige Tropfen metallisches Quecksilber hinzugefügt, der Kolben wird mit dem von Ulsch eingeführten gestielten, birnförmigen Glaskörper verschlossen. Das Aufschliessgestell ist aus Eisen und für das Erhitzen von 15 Kolben gleichzeitig eingerichtet, welche in drei hinter einander liegenden Reihen angeordnet gelagert werden. An derjenigen Stelle, welche einen Kolben aufzunehmen bestimmt ist, befindet sich eine kreisrunde Öffnung von passender Grösse, welche mit einem siebartig durchbrochenen, muldenförmig vertieften Eisenblech verschlossen wird, unterhalb dessen ein Bunsenbrenner mit aufgesetztem Schornstein angebracht ist. Der Kolben ruht mit seinem Boden auf dem Sieb, jedoch nicht aufrecht, sondern nach links geneigt, indem sein Hals in einer an der linken Seite eines jeden Siebes angebrachten eisernen Gabel ruht. Die Erwärmung geschieht anfangs vorsichtig mit kleiner Flamme und unter häufigem Umdrehen des Kolbens, das so zu erfolgen hat, dass die sich allmählich erhaltende Schwefelsäure die Wandung des Kolbens, soweit dieselbe von der Flamme beleckt wird, möglichst gleichmässig bespült. Sobald die sich durch die ausgeschiedene Kohle rasch schwarz färbende Masse aufzuschäumen beginnt, welcher Zeitpunkt nach etwa 10 Minuten einzutreten pflegt, kann man den Kolben sich selbst überlassen. Wenn die erste heftige Reaction vorüber ist, vergrössert man die Flamme soweit, dass der Kolbeninhalt in lebhaftem Sieden erhalten wird; von Zeit zu Zeit schwenkt man ihn um, damit die an der Wandung verspritzten Theilchen des Inhalts von der Schwefelsäure aufgelöst werden. In dem Augenblick, wo die Flüssigkeit farblos oder höchstens weingelb gefärbt erscheint, ist die Reduction als vollendet zu betrachten.

Sollte die zur Analyse vorliegende Substanz

den Eindruck machen, als ob sie keine ganz gleichmässige Mischung vorstelle, so wiegen wir statt 1 g 5 g ab, verwenden zum Aufschliessen 40 cc Schwefelsäure und setzen, um einer etwaigen Neigung des Kolbeninhalts zum Überschaumen vorzubeugen, ein Stückchen Paraffin von der 2 bis 3fachen Grösse eines Stecknadelknopfes zu. Im Übrigen verfahren wir genau, wie oben angegeben. Die 5 g Substanz entsprechende Lösung von schwefelsaurem Ammoniak füllen wir zu 0,5 l auf und verarbeiten davon 100 cc = 1 g Substanz. Nachdem der Kolben erkaltet ist, spülen wir seinen Inhalt mittels eines weiten Glasrichters in einen dünnwandigen Erlenmeyer-Kolben von etwa 0,5 l Inhalt, fügen als Indicator etwas Corallinlösung hinzu, machen die Flüssigkeit durch Hinzufügen einer Natronlauge von ungefähr 32° B. stark alkalisch und setzen etwa 3 bis 5 g Zinkstaub hinzu, dessen Menge jedoch nicht durch Auswiegen, sondern abschätzungsweise ermittelt wird. Sodann verschliessen wir den Erlenmeyer-Kolben mittels eines Kautschukstopfens, dessen durch seine Durchbohrung hindurchführendes Glasrohr sich zu einer Kugel von 6 bis 7 cm Durchmesser erweitert; das Ausmündungsrohr der Kugel ragt einige Centimeter in das Innere derselben hinein und ist rechtwinklig umgebogen; diese Einrichtung verfolgt den Zweck, der etwa zufällig in die Kugel in kleinen Mengen staubförmig einspritzenden Natronlauge den Weg in das Destillationsrohr zu versperren. Ausserhalb der Kugel ist das Ausmündungsrohr spitzwinklig nach unten gebogen und trägt einen durchbohrten Kautschukstopfen, welcher in das Destillationsrohr eingepasst ist. Das letztere besteht aus einem einfachen Glasrohr von 60 bis 70 cm Länge und ungefähr 3 cm Kaliber und verjüngt sich am anderen Ende zu einem im stumpfen Winkel gebogenen Gasleitungsrohr von etwa 25 cm Länge. Dieses Rohr führt in die Mündung eines dickwandigen Erlenmeyer-Kolbens von 250 cc Inhalt ein, welcher die zum Auffangen des überdestillirenden Ammoniaks bestimmte Schwefelsäure aufnimmt; das Ende des Rohres muss in die Säure eintauchen. Das Destillationsrohr ruht in seinem Schwerpunkt auf einer horizontalen Holzleiste und liegt zwischen zwei kleinen, auf derselben befestigten Zapfen. Sobald der Apparat zusammengesetzt ist, wird der auf einem gewöhnlichen Drahtnetz ruhende Destillationskolben mittels eines Bunsenbrenners zum Sieden erwärmt und mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde im Kochen erhalten, ohne dass irgend ein Theil des Apparates gekühlt wird; die vorgelegte Schwefelsäure geräth dabei gewöhnlich in lebhaftes Sieden, sobald eine genügende Menge Wasser überdestillirt ist. Die Anzahl der im Laboratorium des Landwirtschaftlichen Vereins auf einem Gestell vereinigten Destillationsvorrichtungen beträgt 18.

Wenn die Vorlage erkaltet ist, so wird die überschüssige Schwefelsäure mit Barytwasser unter Zusatz von Corallin als Indicator zurücktitrirt. Die zum Auffangen des Ammoniaks dienende Schwefelsäure enthält auf 800 g conc. Schwefelsäure 40 l Wasser. Von dieser Lösung legen wir stets 25 cc vor, welche automatisch mittels eines von Geissler's Nachfolger in Bonn gelieferten Apparates abgemessen werden. Die Schwefelsäure strömt aus

einem mittels eines Quetschhahnes verschliessbaren Gummischlauche aus einer etwa 2 m über dem Arbeitstisch angebrachten, ungefähr 10 l fassenden Flasche in den Abfüllapparat ein und ist durch eine dünne Petroleumschicht vor dem Verdunsten des Wassers geschützt.

Das zum Zurücktitriren der überschüssigen Schwefelsäure nothwendige Barytwasser wird so dargestellt, dass 320 g in Wasser gelösten Baryumchlorids mit 348 g Natronlauge von 32° B. versetzt werden, die Mischung auf 10 l aufgefüllt, 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und dann unter Abschluss der Luft filtrirt wird. Auch das Barytwasser wird in einer 10 l-Flasche unter Petroleum aufbewahrt und fliesst gleichfalls durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch in die Bürette ein.

Es versteht sich von selbst, dass die Menge der in 25 cc der Schwefelsäurelösung wirklich enthaltenen Schwefelsäure jedesmal nach Neudarstellung der Lösung auf's Genaueste ermittelt werden muss. Der Vorsicht halber pflegen wir bei jeder neuen Titration nochmals die Anzahl Cubikcentimeter Barytwasser festzustellen, welche zum Aussättigen der zur Anwendung kommenden 25 cc Schwefelsäure erforderlich sind.

Das beim Titriren als Indicator verwandte und von uns als äusserst empfindlich befundene Corallin käuflich zu beziehen, halten wir nicht für empfehlenswerth, sondern stellen es nach folgender Vorschrift selbst dar: 100 g reines kryst. Phenol und 60 g reine kryst. Oxalsäure werden in einem Kolben von 0,5 l Inhalt mit 50 g reiner Schwefelsäure übergossen und so lange auf 140° erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung fast aufgehört hat, d. h. höchstens  $\frac{3}{4}$  Stunden. Die noch warme Flüssigkeit wird in möglichst dünnem Strahl in 250 cc kaltes Wasser gegossen, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und die nach dem Erkalten über einer harzigen Masse stehende Flüssigkeit sorgfältig abgegossen. Diese harzige Substanz wird nochmals mit etwas warmem Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass sich die Flüssigkeit trübt; setzt man nun nochmals so viel Alkohol zu, dass der entstandene Niederschlag eben wieder verschwindet, so ist die ungefähr 6 l betragende Corallinlösung zum Gebrauch fertig. 2 bis 3 cc derselben genügen für eine Titration vollkommen.

Wenn der Gesamtstickstoff einer zur Untersuchung vorliegenden Substanz bestimmt werden soll, welche neben organischen Stickstoffverbindungen Salze der Salpetersäure enthält, so verwenden wir zum Aufschliessen an Stelle der reinen Schwefelsäure eine Auflösung von Phenol. 40 g reines kryst. Phenol werden in 1 l reiner conc. Schwefelsäure aufgelöst, zu 1 g der zu analysirenden Substanz 40 cc der Lösung in einem Kjeldahl'schen Aufschliesskolben hinzugefügt und nach und nach 3 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter lebhaftem Umschwenken des Kolbens eingetragen; darauf lässt man den Kolben mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, um ihn dann in der beschriebenen Weise aufzuschliessen. Diese von Jodlbaur ausgearbeitete Methode ist nach unseren Erfahrungen unbedingt zuverlässig und

namentlich bei der Untersuchung des Guanos bis jetzt von keiner anderen erreicht worden.

Wesentlich einfacher gestaltet sich der Verlauf der Analyse, wenn es sich ausschliesslich um die Bestimmung des Salpeterstickstoffs in einem Düngermittel handelt. Nach einer langen Reihe von Versuchen, welche in unserem Laboratorium angestellt wurden zum Zweck des Vergleichs der meist empfohlenen Methoden untereinander, geben wir augenblicklich der Reduction der Nitrate in alkalischer Lösung mittels eines Gemenges von Zink- und Eisenstaub vor allen anderen den Vorzug und führen die Analyse in folgender Weise aus:

20 g, bei Chilispeter 10 g, des Düngermittels werden auf der Handwage in eine Literflasche abgewogen, mit kaltem Wasser tüchtig geschüttelt und zu einem Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 50 cc in einen Erlenneyer'schen Destillationskolben abpipettirt, mit 200 cc Wasser verdünnt, ein Gemenge von 5 g Zink- und 5 g Eisenstaub hinzugefügt, 80 cc Natronlauge von 32° B. zugesetzt und der Kolben in der oben angegebenen Weise zur Destillation fertig aufgestellt; es findet eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung statt, welche wir mindestens eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur ungestört vor sich gehen lassen. Nach Ablauf dieser Frist destilliren wir das gebildete Ammoniak über.

Die einfachste Aufgabe der Stickstoffbestimmung liegt naturgemäss dann vor, wenn der Stickstoff unmittelbar in Form eines Ammoniaksalzes vorhanden ist, da er aus einem solchen durch Destillation mit einer Alkalihydratlösung als Ammoniakgas frei gemacht werden kann. Nichts destoweniger ist gerade in diesem Falle die sorgfältigste Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln am Platze, da sonst erfahrungsmässig, namentlich bei schwefelsauren Ammoniakdüngern, sich bisweilen Werthe ergeben, welche nicht unerhebliche Abweichungen vom wirklichen Ammoniakgehalt des betreffenden Düngermittels aufweisen.

20 g des vorliegenden Düngers, bei schwefelsaurem Ammoniak 10 g, werden auf der Handwage in eine Literflasche abgewogen. Liegt ein schwefelsaures Ammoniak vor, so füllt man zum Liter auf und schüttelt die Flasche mit der Hand bis zur vollständigen Lösung des Salzes. Handelt es sich jedoch um irgend ein anderes Düngermittel, so wird die zu  $\frac{2}{3}$  mit Wasser gefüllte Flasche sorgfältig mit einem Gummistopfen verschlossen, 20 Minuten in einer Schüttelmaschine umgeschüttelt, zum Liter aufgefüllt und die Lösung filtrirt. Hat man keine solche Maschine zur Hand, so genügt es, die Flasche mindestens 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Alsdann pipettirt man 50 cc in einen Destillationskolben, verdünnt mit 200 cc Wasser, gibt eine sehr geringe Menge Zinkstaub hinzu, um das lästige und für den Verlauf der Destillation gefährliche Stossen zu vermeiden, setzt Corallin als Indicator zu und macht die Lösung mit Natronlauge eben deutlich alkalisch; ein zu grosser Überschuss von Lauge kann, namentlich bei schwefelsaurem Ammoniak, bisweilen für die Analyse verhängnissvoll werden. Sodann destillirt man, in diesem Falle anfangs mit kleiner Flamme, in der gewöhnlichen Weise. —

Der folgende Punkt der Tagesordnung handelte über Stellungnahme der Gesellschaft zu einer Anzahl streitiger Punkte bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln.

Die Anregung hierzu war von Herrn Dr. Leippel-Barmen ausgegangen, um in Fällen, wo in Folge der unsicheren gesetzlichen Bestimmungen vor Gericht eine Einigung der Sachverständigen nicht erzielt werden kann, eine durch die Autorität der Deutschen Gesellschaft für angew. Chemie gestützte Norm zu schaffen.

Der Versammlung wurden aus der grossen Zahl streitiger Punkte eine Reihe vorgelegt, die weiter unten aufgeführt sind. Hierzu waren seitens des Vorstandes schriftlich die Gutachten einer Anzahl Herren eingeholt worden, die sich speciell mit der Untersuchung von Lebensmitteln befassen. Dieselben werden zunächst verlesen und alsdann die einzelnen Punkte erörtert.

Die Meinungsäusserungen der Versammlung, wie sie sich aus der Debatte ergaben, sind in Klammern vermerkt. Jedoch sind dieselben nur als vorläufige Ansicht und nicht als definitive Stellungnahme zu betrachten. Die einzelnen Fragen lauten:

Aus der erwähnten Anzahl streitiger Punkte bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln sind folgende hervorzuheben:

1. Dürfen Medicinalweine Rohrzucker enthalten, event. wieviel? (Nein.)

2. Darf Braunbier aus untergährigem Bier und Zuckerlösung bez. Syrup dargestellt werden? (Nein.)

3. Kann ein Essig, der weniger wie 3 Proc. wasserfreie Essigsäure enthält, beanstandet werden? (Ja.)

4. Dürfen Maccaroni und Nudeln mit gelben künstlichen Farben gefärbt sein? (Unentschieden.)

5. Dürfen Fleischwürste Mehl enthalten, event. wieviel? (Unentschieden.)

6. Wie stark ranzig (Gehalt an freier Fettsäure) darf eine Butter sein, bevor sie als gesundheitsschädlich bezeichnet werden kann? (2 Proc.)

7. Wieviel (Thein und Gerbsäure) müssen die einzelnen Theesorten enthalten? (1 Proc. Thein.)

8. Wieviel Asche (Mineralsubstanzen) dürfen die verschiedenen Pfeffersorten enthalten? (Unentschieden.)

9. Kann Zimmt-Pulver, das aus der minderwerthigen Holz-Kassie dargestellt worden ist, beanstandet werden? (Nein.)

10. a) Ist eine Vermischung von Olivenöl mit geringen Mengen Sesamöl (bis zu 10 Proc.)

als Verfälschung zu bezeichnen? (Ja.) Wie stark ranzig dürfen Speiseöle sein, bevor sie zu Genusszwecken unbrauchbar sind? (1 Proc.)

b) Darf Himbeersaft mit arsenfreien Anilinfarben gefärbt sein? (Nein.)

11. Sind Kinderspielzeuge aus Gummi, die mit 40 Proc. und mehr Zinkoxyd, wovon ein Theil in 4 proc. Essigsäure leicht löslich ist, beschwert worden sind, als gesundheitsschädlich zu bezeichnen? (Ja.)

12. Können Aluminium-Trinkbecher und -Kochgeschirre beanstandet werden? (Nein.)

Die Versammlung beschliesst alsdann, eine Commission, bestehend aus den Herren Dr. Leippel-Barmen, Dr. Bücking-Crefeld und Dr. Neuhöfer-M.-Gladbach zu wählen, die diese Angelegenheit weiter bearbeiten und der nächsten Versammlung alsdann berichten soll. Es sollen auch die Meinungsäusserungen der übrigen Bez.-Vereine eingeholt und das Material alsdann dem Hauptvorstand übergeben werden.

Der weitere Punkt der Tagesordnung: „Bersprechung über Verhandlungen, um für die Mitglieder des Rhein. Bez.-Ver. besonders günstige Bedingungen für den Abschluss einer Unfallversicherung zu erzielen“, findet seine Erledigung durch die Mittheilung, dass der Hauptvorstand die Angelegenheit bereits in die Hand genommen und somit für den Bez. Verein kein Grund vorliegt, sich noch besonders mit der Angelegenheit zu befassen.

Mit Rücksicht darauf, dass die nächste Sitzung mit dem Rhein. Westf. Bez. Verein gemeinschaftlich stattfindet und eine Erledigung interner Vereinsangelegenheiten auf derselben unthunlich sein würde, beschliesst die Versammlung, bereits jetzt zur Neuwahl des Vorstandes für die beiden folgenden Jahre zu schreiten. Auf Vorschlag von Herrn Dr. Neuhöfer-Gladbach wird der bisherige Vorstand durch Acclamation wiedergewählt, an Stelle des ausgeschiedenen Dr. Herzfeld-Mülheim tritt Dr. Schnell-Trier. Der Vorstand setzt sich demnach (in alphabetischer Reihenfolge) zusammen wie folgt:

Dr. O. Brenken-Köln	} Vorsitzende
Professor Dr. Stutzer-Bonn	
A. Schmidt-Köln	} Schriftführer
Dr. Schnell-Trier	
E. Meisinger-Ehrenfeld	} Vorstandsräthe.
Dr. Goldschmidt-Uerdingen	
Th. Kyll-Köln	

Hiermit war die Tagesordnung erschöpft. Ein gemeinsames Mittagessen in den Räumen der Lesegesellschaft bildete den Beschluss der Versammlung.  
S.

### Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder der Deutsch. Ges. f. ang. Chem. werden vorgeschlagen:

**Dr. Gildemeister**, Chemiker bei Schimmel & Cp., Leipzig, Nordstr. 53 (durch Dr. H. Müller).

**H. & F. Zimmermann**, Fabrikanten, Wesseling bei Cöln (durch Prof. Dr. Stutzer). (Rh.)

### Der Vorstand.

Vorsitzender: **Rich. Curtius**.  
(Duisburg.)

Schriftführer: **Ferd. Fischer**.  
(Göttingen, Wilh. Weberstr.)