

Alle diese pitch-pine-Gefässe wurden auseinandergenommen, neu bearbeitet und gedichtet; sobald dieselben aber mit heisser Kupferlauge gefüllt wurden, gleichgültig von welcher Concentration, so traten wieder die alten Missstände auf, die — wie nebenbei bemerkt sei — grösser waren, wenn die Laugen durch das Ausfällen des Eisens schwach alkalisch reagirten.

Nach allen diesen Erfahrungen muss also pitch-pine als ungeeignet für die Zwecke dieser Kupfergewinnung betrachtet werden, so widerstandsfähig sich dies Holz auch gegen Laugen anderer Zusammensetzung verhält. Es wurden sodann 6 weitere Bottiche von je 51 hl Inhalt, aus härtester oberbayrischer Kiefer, für Fäll- und Rührzwecke aufgestellt. Die Anfertigung dieser Gefässe von 70 mm Wandstärke war nach folgenden Gesichtspunkten erfolgt: Sämmtliche Dauben waren mit Nuten versehen,



welche bei Bottich I bis IV durch eine aus hartem, wenig schwindendem Holze hergestellte Feder ausgefüllt waren, bei Bottich V und VI durch eine solche aus weichem Holze; ferner war zu den Dauben von Bottich II bis VI Splintholz mit verwendet worden, bei denen von No. I jedoch nicht. Die weichen Federn bei Bottich VI bestanden abwechselnd aus Längs- und Querholz; die Bodendauben waren mit Falz versehen.

Als diese Gefässe mit den heissen Laugen gefüllt worden, traten bei I und II anfänglich kleine Leckstellen in einigen Nuten auf, doch wurde der Undichtigkeit bald durch Verstopfen mit Hanf und Eichenholzkeilchen erfolgreich begegnet. Bei den übrigen wurde nun der Boden wiederholt mit Firniss gestrichen und wurde eine grössere Undichtigkeit nur noch bei Bottich III beobachtet, sobald die Laugen heisser als 80° hinein gelassen wurden. Die Schwindung des Holzes bei Berührung mit heissen Laugen trat auch hier ein bis auf eine Tiefe von 18 bis 20 mm, so dass die sonst fest an einander gepressten Daubenkanten dann 3 bis 5 mm von einander klafften. Sobald die Laugen auf 30 bis 35° abkühlten, trat wieder der normale Zustand ein.

Da bei der Bestellung dieser Gefässe übersehen war, vergleichsweise ein solches ohne Nute und Feder anfertigen zu lassen, so konnte ein klares Bild über den Werth oder Unwerth dieser Einrichtung nicht erhalten werden. Wenn nun auch die Beobachtungszeit nicht genügte, um über die Haltbarkeit des Splint- und Kernholzes, der

Federn aus weichem und hartem Holz Aufschlüsse zu erzielen, so haben diese Versuche doch unzweifelhaft ergeben, dass bei chlorürischen und chloridischen Laugen — den grossen Preisunterschied dieser Holzarten gar nicht in Rücksicht gezogen! — doch die langsam gewachsene Kiefer dem pitch-pine gegenüber den Vorzug verdient. — In diesen Bottichen befanden sich Rührwerke aus Fichtenholz, doch war dasselbe nur von geringer Widerstandsfähigkeit.

## Zur Untersuchung zinksilicathaltiger Zinkblenden.

Von

Edmund Jensch.

Die Prüfung der Zinkblenden auf ihren Gehalt an Metall kann bekanntlich nicht insgemein in übereinstimmender Weise ausgeführt werden, da die Erze verschiedenen Ursprungs sich auch oftmals gegen dieselben Lösungsmittel ungleichartig zu verhalten und dann Anlass zu grösseren Analysenunterschieden zu geben pflegen, falls die Lösung des Erzes nicht genau in derselben Weise von Käufer und Verkäufer vorgenommen wurde, trotz der sonstigen Übereinstimmung im Untersuchungsverfahren. Nun bezweckt aber die Analyse erst in zweiter Linie die Übereinstimmung der beiderseitigen Analysenbefunde, in erster Reihe dagegen die Ermittlung des der Werthschätzung des Erzes zu Grunde zu legenden Gesamtgehaltes an Metall, sofern nicht eine besondere Verbindungsform desselben als unwesentlicher oder schädlicher Nebenbestandtheil bei der Werthberechnung dem Kaufvertrage gemäss besondere Berücksichtigung finden soll. Bei den schätzenswerthen Bestrebungen, auch auf dem Gebiete der Zinkeranalyse ein einheitliches Verfahren einzuführen und die so ausserordentliche Mannigfaltigkeit der bislang üblichen Bestimmungsmethoden im Interesse des löblichen Zweckes stark einzuschränken, wird es sich indessen auch empfehlen, den geologischen Ursprung des Erzes, seine physikalische Beschaffenheit und den etwaigen Gehalt an anderen zinkischen Verbindungen in Betracht zu ziehen, um auf dieser Grundlage eine Verständigung über den einzuschlagenden Untersuchungsgang zu erzielen. Um die Anbahnung einheitlicher Methoden auf diesem Gebiete zu fördern, möchte ich auf eine „Zinkblende“ hinweisen, die als Mischerz der analytischen Bestimmung des Gesamt-

zinkgehaltes unliebsame Schwierigkeiten entgegengesetzt und dem Analytiker tiefe Kummer- niss bereitet.

Bei der Untersuchung einer Lieferung von Blendeschlichen verschiedener Korngrösse, welche den Alpenketten längs der Drau im SO von Steiermark entstammten und dem äusseren Aussehen zufolge — von einer geringen Beimengung krystallinischen Bleiglanzes abgesehen — als ziemlich reine Blenden angesprochen werden mussten, zumal sie sich auch für das geübtere Auge kaum von den Schlichen anderer alpinen Fundorte unterschieden, erhielt ich trotz wiederholten Lösens und Abdampfens mit conc. Schwefelsäure unter Zusatz oxydirender Agentien nur 24 bis 28 Proc. Zink, während das Material einen Gehalt von 34 bis 36 Proc. aufweisen sollte. Noch grössere Mindergehalte traten auf bei ausschliesslicher Anwendung von Salz- oder Salpetersäure. Durch Ausglühen des eingedampften Rückstandes gingen je nach der Art der zum Aufschliessen benutzten Säure 30 bis 35 Proc. Zink in Lösung, indessen war auch unter Verwendung derselben Säure das Ergebniss der einzelnen Controlbestimmungen ungleichartig je nach

trauen begegnet, weil er aus der schwereren Löslichkeit eine geringere Metallausbeute herzuleiten pflegt, so wurden zwei Muster dieser Schliche, welche am hartnäckigsten der Einwirkung auch der stärksten Säure widerstrebt hatten, einer eingehenden Prüfung unterzogen. Aus 100 g des Erzes wurden mittels einer kochenden Lösung von stark ammoniakalischem Ammoniumacetat Bleisulfat sowie Zinkcarbonat und das leicht lösliche wasserhaltige Zinksilicat entzogen. Der ausgesüsste, getrocknete Rückstand A wurde dann in Partien von 5 g behandelt in 1. bis 3. mit den drei conc. Mineralsäuren, in 4. mit Königswasser, 5. Schwefelsäure, 6. Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat. Nachstehende Beläge veranschaulichen das schwankende Verhalten der Erze gegen die verschiedenen Lösungsmittel, obwohl jede Einwage zweimal abgedampft und mit demselben Lösungsmittel wieder aufgenommen wurde. Die bei den einzelnen Versuchen verbliebenen Rückstände B von Gangart mit Ungelöstem wurden für sich in Rothglut etwa 20 Minuten geglüht und dann in starker Schwefelsäure gelöst. Die Resultate waren, auf das Erz zurückgerechnet:

	H Cl	H NO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H Cl + H NO <sub>3</sub>	H Cl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H Cl + K ClO <sub>3</sub>	Schmelzung des Erzes mit Alkali- salzen direct:
I. { direct in Lösung	23,21	24,06	28,96	24,41	24,86	23,50	38,08 Proc. Zn
im Glührückstand B	10,18	9,76	6,83	10,45	10,07	8,86	
Carbonat A	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	
Summa	34,50	34,93	36,90	35,97	36,04	33,47	
Mittel: 35,30 Proc. Zn also mehr: 2,78 Proc.							
II. { direct in Lösung	24,64	23,90	25,48	26,03	27,85	24,58	Bei directer Schmel- zung:
Carbonat A	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	
im Rückstand B	7,25	10,23	9,39	7,06	6,88	8,45	
Summa	34,09	36,31	37,05	35,29	36,91	35,21	
Mittel: 35,81 Proc. also mehr: 3,35 Proc.							39,16 Proc.

der Dauer der Einwirkung. Erst durch Anwendung der Schmelzmethode mittels eines gleichmässigen Gemisches von Kalium-Natriumcarbonat mit Kaliumchlorat gelang es, übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen, doch waren die Befunde nun um etwa 3 Proc. höher. Die Gangart wurde dann aber als vollkommen zinkfrei erkannt.

Der hohe Gehalt an Kieselsäure legte die Vermuthung nahe, dass ein nicht unerheblicher Theil des Zinks nicht als Blende, sondern in Form eines schwerlöslichen Silicats vorhanden sei. Diese Vermuthung wurde dann auch durch die weitere Untersuchung bestätigt. Da der Zinkhüttenmann solchen widerspenstigen Erzen stets mit Miss-

Die chemische Zusammensetzung dieser Erze war folgende:

	I.	II.
Si O <sub>2</sub>	20,46	32,87
SO <sub>2</sub>	0,38	0,50
Pb	3,12	2,39
Zn	38,08	39,16
Fe O	7,65	8,64
S	10,12	11,47

Unter der Voraussetzung, dass der nicht an Blei gebundene Schwefel ausschliesslich als Blende und nicht etwa theilweise als Eisenverbindung vorhanden gewesen, würden bei No. I 17,07, bei No. II 14,05 Proc. Zink als Silicat anzusprechen sein. Die Zusammensetzung des Erzes wäre dann:

I.			
Pb SO <sub>4</sub>	1,20		
Pb S	2,66 (= 0,36 Proc. S)		
Zn S	29,66 (= 9,76 Proc. S + 19,90 Proc. Zn)		
Zn CO <sub>3</sub>	2,28 (= 1,11 - -)		
Zinksilicat	?	17,07 - -	
			33,08 Proc. Zn

II.			
Pb SO <sub>4</sub>	1,57		
Pb S	1,52 (= 0,20 Proc. S)		
Zn S	34,20 (= 11,27 Proc. S + 22,93 Proc. Zn)		
Zn CO <sub>3</sub>	4,17 (= 2,18 - -)		
Zinksilicat	?	14,05 - -	
			39,16 Proc. Zn

Über die Zusammensetzung dieses Kieselzinks kann näherer Aufschluss nicht gegeben werden mangels eines Verfahrens, die Kieselsäure der Gangart von der an Zu O gebundenen zu trennen, und wäre deren Kenntniss in dieser Frage auch nebensächlich. Handelt es sich doch nur darum darzuthun, dass bei Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden auch solche ungewöhnlichen Rohmaterialien gewürdigt werden müssen. Schliesslich sei noch bemerkt, dass diese silicatischen Blenden auch den Witterungseinflüssen hartnäckig widerstanden hatten, da ungeachtet langjährigen Lagerens auf der Halde Oxydationserscheinungen kaum wahrnehmbar waren.

## Künstliche Herstellung kohlenstoffhaltiger Arzneimittel.

Von

H. Ost.

[Fortsetzung v. S. 85.]

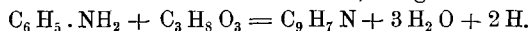
II. Künstliche Fiebermittel. Als um die Mitte dieses Jahrhunderts das Dunkel der organischen Chemie sich zu lichten begann, war ein sehnsvoll erstrebtes Ziel, Indigo künstlich herzustellen. Die Untersuchung seines Spaltungsproductes, des Anilins, führte aber zunächst zur überraschenden Entdeckung anderer schöner Farbstoffe, über denen man die Indigosynthese lange vergass, und heute besitzt man künstliche, indigblaue Farbstoffe, welche, abgesehen von ihrem hohen Preise, dem Indigo nahezu ebenbürtig sind.

Als man vor 15 Jahren die Synthese des Chinins in Angriff nahm, wurde man in ähnlicher Weise von dessen Spaltungsproduct, dem Chinolin, gefesselt, welches in überraschender Weise mehrere fieberwidrige Kunsterzeugnisse zu Tage förderte, so dass die Chininsynthese heute wesentlich an Reiz verloren hat. Wie das Anilin die Farben-

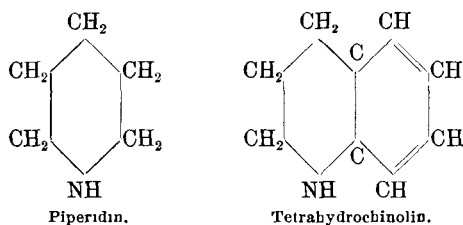
industrie, so hat das Chinolin die neue Industrie künstlicher Heilmittel in's Leben gerufen, deren erste Erzeugnisse freilich, wie die ersten Anilinfarbstoffe, noch mit erheblichen Mängeln behaftet sind.

Nachdem 1880 das Chinolin, die ölige Base C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, von 236° Siedepunkt, als Spaltungsproduct des Chinins zum zweiten Male entdeckt war, stellte der Chemiker die iatrochemische Frage, ob die werthvolle „antipyretische“ Eigenschaft des Chinins, d. h. die Eigenschaft, die hohe Fiebertemperatur herabzusetzen, im Chinolin noch erhalten sei. Als die Antwort ermuthigend ausfiel (die antipyretischen Eigenschaften des Chinolins sind nur schwach, so dass diese Base heute nur noch als Antisepticum verwendet wird), unterwarfen der Chemiker O. Fischer und der Physiologe Filehne die Abkömmlinge des Chinolins einer systematischen Untersuchung, namentlich die Hydrochinoline, da man annahm, dass Chinin einen hydrirten Chinolinkern enthalte. Das erste Ergebniss war die Auffindung des Kairins, welches als erstes künstliches Antipyreticum 1881 in den Arzneischatz aufgenommen wurde.

Kurz zuvor hatte Skraup eine ergiebige Synthese des Chinolins entdeckt, welches auch im Steinkohlentheer, aber (neben einem isomeren Isochinolin) nur in geringen Mengen, enthalten ist. Chinolin wird jetzt ausschliesslich nach Skraup durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin und conc. Schwefelsäure, unter Zusatz von Nitrobenzol, hergestellt:



Aus Chinolin erhält man durch nasc. Wasserstoff leicht ein Tetrahydrochinolin, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N, eine Imidbase, eine Reduction, welche derjenigen des Pyridins zu Piperidin analog ist:



Ein in üblicher Weise daraus hergestelltes o-Oxytetrahydrochinolin wurde methylirt und gab so das Kairin, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO.HCl, salzsaures o-Oxytetrahydromethylchinolin. Heute hat Kairin nur noch historisches Interesse; es wirkt bei Fieber viel zu brüsk. Wenn der Organismus des Gesunden, welcher auf die Temperatur von 37 bis 37,5° eingestellt war, im Fieber durch vermehrte Wärmeproduction oder verminderte Wärmeabgabe auf 40 bis 41° normirt wird, so sinkt bei Kairin-