

sich aber nicht im Geringsten fixirt, er lässt sich mit Leichtigkeit wieder abreiben. Neutrales Indigweiss hat also zur Wollfaser keinerlei Verwandtschaft. Echte Färbungen kommen nur mit Indigweissalkali zustande. Wir gedenken, auf diese Beobachtung zurückzukommen, da sich möglicherweise weitere Schlüsse auf die Theorie der Küpenfärbung daraus werden ziehen lassen.

Bei der vorliegenden Arbeit erfreuten wir uns der geschickten und eifrigen Unterstützung des Herrn Dr. Kufferath, dem wir dafür unseren besten Dank aussprechen.

Bonn, Pharmakologisches Institut der Universität, und Siegfried, bei Rolffs & Co.

Zur Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses.

Von Dr. Theodor Meyer.

In seiner unter diesem Titel in No. 14 dieser Zeitschrift abgedruckten, sehr beachtenswerthen Abhandlung wirft Eduard Loew u. A. die Frage auf, aus welcher Ursache die Schwefelsäurekammergase nach dem Übertritt in eine folgende Kammer plötzlich in lebhaftere Reaction wieder treten. Die Erklärung, dass die erneute Mischung der im Laufe der durchflossenen Kammer entmischt Gase dies bewirke, weist er mit Entschiedenheit zurück. Und jedenfalls mit Recht, sofern er dabei eine schichtenweise Entmischung im Sinne hat.

In der Mischung der Gase ist aber meines Erachtens dennoch die Hauptursache für die Wiederbelebung des Schwefelsäurebildungsprocesses zu erblicken, nur muss der Begriff „Mischung“ in anderer Bedeutung gefasst werden, nämlich als das lebhafte Interieur bringen der vorher in verhältnismässig träge Ruhe nebeneinander schwiebenden kleinsten Theilchen mit einander. Gewiss ist doch wohl die Annahme einleuchtend, dass gerade die feinen Nebeltheilchen der gebildeten Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure, daneben wohl auch der Stickstoff, als indifferentes „Isolierungsmittel“ für die chemische Einwirkung der kleinsten Theilchen von schwefiger Säure, Sauerstoff, Dampf und salpetriger Säure fungiren, und dass nun beim Übertritt in die nächste Kammer die letzteren, bei dem lebhaften Durcheinanderwirbeln in vielfache Berührung mit einander gebracht, auch wieder kräftiger auf einander einwirken. Es ist ja doch bekannt, dass nicht nur Wärme, Licht, Electricität sich direct in chemische Energie umzuwandeln vermögen, sondern

auch mechanische Arbeit. Dieselbe ist vornehmlich als Druck wirksam, doch vielfach auch als Bewegung. Als Beispiel sei nur genannt die Bildung von phosphorsaurer Ammon-Magnesia in Lösung, welche durch Röhren oder Schütteln in ganz ausserordentlichem Maasse beschleunigt wird. Ganz ähnlich wirkt offenbar die Bewegung bei der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern, und ich trage kein Bedenken, Loew's Lehrsatz: „Die in den Bleikammern verlaufende chemische Reaction ist eine Function der Temperatur und der Concentration der reagirenden Moleküle“ zu ergänzen durch den Zusatz „sowie deren Bewegungsenergie“. Und zwar wird unter gleichen übrigen Bedingungen die Intensität der chemischen Einwirkung in directem Verhältniss stehen zur Grösse der von den Gastheilchen geleisteten Bewegungsarbeit. Der Beweis für diese Behauptung ist allerdings noch zu erbringen. Immerhin findet die Annahme, dass die Bewegung ein kräftiger Factor im Bleikammerprocess sei, eine starke Stütze bereits durch die Betriebsergebnisse meines Tangentialkammersystems¹⁾), welches durch eigenartige Anordnung der Gaszu- und abströmungsrohre die Gase zwingt, einen sehr langen spiralförmigen Weg innerhalb der Kammern zurückzulegen. Nach den bisherigen Erfahrungen in Harburg und Rendsburg²⁾ ist mit solchen Kammern annähernd die doppelte Leistung zu erreichen wie mit gleich grossen der alten Art. Während Loew behauptet, es „sei gegen alle Theorie, dass die Form des Reactionsraumes einen Einfluss auf die Reaction habe“, zeigt nicht nur der Erfolg mit der Tangentialkammer, dass ein solcher Einfluss tatsächlich besteht, sondern ich glaube auch den Beweis erbracht zu haben, dass dies vollkommen der Theorie entspricht.

Eine zweite Ursache für die Belebung der Reaction beim Eintritt in eine folgende Kammer liegt übrigens in der Temperaturdifferenz zwischen den eintretenden Gasen und dem Kammerinhalt. Für ihre Temperatur mit Feuchtigkeit gesättigt, gelangen die Gase plötzlich in kältere Umgebung, es tritt also Condensation von Wasser ein, welches auf die Nitrosylschwefelsäure-Nebeltheilchen zersetzend wirkt, Schwefelsäure niederschlägt und N₂O₃ zu neuer Reaction frei macht. Dieser Effect wird nun wahrscheinlich auch innerhalb der Kammern zu erreichen sein, wenn man durch künstliche

¹⁾ Diese Ztschr. 1899, 159.

²⁾ Eine Veröffentlichung hierüber wird erst erscheinen, wenn Durchschnittszahlen von mehrmonatlichem Betriebe vorliegen.

Mittel für entsprechende Abkühlung der Kammergase sorgt. Von dieser Erwägung ausgehend, habe ich in der ersten Tangentialkammer eine Wasserkühlungseinrichtung angebracht, die seit Kurzem in Function steht. Ich werde über den Erfolg mit der selben demnächst berichten.

Zur Perchloratbestimmung im Chilesalpeter. Von C. Ahrens und P. Hett.

In Heft 15 d. Zeitschr. S. 382 findet sich im Sitzungsbericht des „Bezirksvereins für Mittel- und Niederschlesien“ eine Notiz, nach der Herr Dr. Woy eine neue Platinsschale vorzeigte, die nach einmaliger Benutzung für eine Perchloratbestimmung nach der Methode von Ahrens und Hett so brüchig geworden ist, dass der Boden völlig durchbrach. Wir möchten diese Mittheilung, die eine anerkannt gute Methode in Misskredit zu bringen geeignet ist, nicht unwidersprochen lassen, obgleich wir überzeugt sind, dass diese Beobachtung von keiner anderen Seite bestätigt werden wird. Wir haben von Mitte des Jahres 1897 bis März 1899 ausschliesslich nach dieser im Dr. Gilbert'schen Laboratorium in Hamburg ausgearbeiteten Methode gearbeitet; nach Durchsicht unserer Analysen-Journale sind während dieser Zeit ca. 350 Einzelbestimmungen von Perchlorat in rohem Chilesalpeter gemacht worden, außerdem noch eine längere Reihe von Versuchen, durch welche die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der oben genannten Methode geprüft werden sollte; für den ganzen Zeitraum ergeben sich somit ca. 400 Perchloratbestimmungen. Zu diesen Analysen wurden 6 Platinsschalen im Gewicht von je ca. 50 g neben einander benutzt, die, theils schon seit Jahren in Gebrauch, theils neu angeschafft, außer zu Perchloratbestimmungen auch noch zu verschiedenen anderen Zwecken dienten; mit jeder Schale wäre demnach durchschnittlich 65 mal eine Perchloratschmelze ausgeführt worden. Alle 6 Schalen haben wir noch jetzt in regelmässiger Benutzung; weder sind sie brüchig geworden, noch überhaupt sichtbar angegriffen, noch ist ihre

Gewichtsabnahme grösser als sie bei jedem oft gebrauchten Platingeräth ist. Wie nach unserer Methode, nach welcher der Chilesalpeter zunächst mit etwas Na_2CO_3 und MnO_2 in mässig stark glühender Platinsschale geschmolzen wird, überhaupt eine Schale aus gutem Platin leiden, geschehe denn „so brüchig werden“ kann, „dass der Boden durchbricht“, ist schlechterdings nicht einzusehen, und wir müssen daher vorderhand annehmen, dass entweder Herr Dr. Woy bei seiner Perchloratbestimmung nicht genau in der von uns vorgeschriebenen¹⁾ Weise verfahren ist, oder dass seine Salpeterprobe eine zufällige Verunreinigung erfahren hat, die normalem Chilesalpeter völlig fremd ist.

Hamburg, 17. April 1900.

Ueber Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.

Von Dr. Heinrich Walbaum.

Im Verlaufe einer Polemik mit Herrn A. Hesse²⁾ nimmt Herr E. Erdmann aufs Neue die Priorität der Entdeckung des Anthranilsäuremethylesters im Neroliöl für sich in Anspruch. Obgleich ich schon in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 32, 1512 diese Behauptung widerlegt habe, so sehe ich mich doch jetzt genöthigt, auch an dieser Stelle auf die Thatsachen hinzuweisen. Der Anthranilsäuremethylester wurde von mir im Jahre 1894 als ein Bestandtheil des Neroliöls aufgefunden³⁾. Noch im Jahre 1897 war für die Herren Hugo und Ernst Erdmann das schon lange im Handel befindliche künstliche Neroliöl der Firma Schimmel & Co., welches den synthetischen Anthranilsäureester enthielt, nach eigener Aussage ein Gemisch „geheimnissvoller“ Substanzen⁴⁾. Die erste wissenschaftliche Publication⁵⁾ der Entdeckung erfolgte am 1. April 1899; eine ausführlichere Abhandlung⁶⁾ erschien sodann unter meinem Namen Ende April 1899.

Die erste Mittheilung von Ernst und Hugo Erdmann über das Vorkommen des Anthranilsäuremethylesters im Neroliöl befand sich in dem am 15. Mai 1899 herausgegebenen Hefte der Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.⁷⁾.

Leipzig den 15. April 1900.

Sitzungsberichte.

Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse. Sitzung vom 5. April 1900. Prof. A. Bauer überreicht eine Arbeit aus dem Laboratorium der Staatsgewerbeschule in Bielitz von Prof. S. von Georgievics: „Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen.“ Verf. theilt einige Versuche über das verschiedene Verhalten der Carbinolbase und Ammoniumbase des p-Rosanilins gegen Äther und Chloroform mit und beschreibt bierauf das Verhalten von Fuchsinslösungen gegen Natronlauge und Ammoniak. Aus den Versuchen zieht er folgende Schlüsse: die Rosanilinammoniumbase ist auch in

festem Zustande, wenn auch nur für kurze Zeit, existenzfähig; die Carbinolbase des Rosanilins besitzt

¹⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, 445.

²⁾ Diese Zeitschrift 1900, 345.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co., Leipzig. April 1895, S. 72.

⁴⁾ Literarisches Centralblatt, Jahrgang 1897, No. 22. Ber. von Schimmel & Co., October 1897, S. 80.

⁵⁾ Ber. von Schimmel & Co. April 1899, S. 35. Chem.-Zeitung 15. April 1899, 330.

⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 59, 350.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 32, 1213.