

gleichzeitig auch über die Stärke der Metallschicht Aufschluss erhalten könnte. Verdünnte Salpetersäure hierzu als Lösungsmittel zu verwenden, erweist sich als unzweckmässig, da im Verhältniss zu der meist äusserst dünnen Silberschicht eine grössere Menge Säure genommen werden müsste und letztere durch Abdampfen wieder zu entfernen wäre.

Zum Auflösen des Silberüberzuges erscheint mir ein Säuregemisch<sup>6)</sup>, bestehend aus Schwefelsäure und sehr wenig Salpetersäure, geeignet; dasselbe wird in der Weise hergestellt, dass man zu 10 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) etwa 5 Tropfen reiner chlorfreier concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,40) zusetzt. Die Silberprobe ist sodann in folgender Weise durchzuführen.

Den zu prüfenden Gegenstand spült man zunächst mit etwas Alkohol und Äther oder Chloroform ab, um den meist vorhandenen Lacküberzug zu entfernen. Hat man nun kleine Metallwaaren als Häkchen, Ösen, Knöpfchen, Kettenglieder etc. zu prüfen, so übergiesst man ein oder zwei Stücke derselben in einem trocknen Proberöhrchen mit so viel der obigen Schwefelsäure-Salpetersäuremischung, dass der Gegenstand von der Flüssigkeit eben bedeckt ist. Die Silberschicht wird von der Säure schon in der Kälte ziemlich schnell aufgelöst und nach ganz kurzer Zeit kommt die Farbe der Unterlage zum Vorschein. Man giesst nun die Flüssigkeit von dem Gegenstand sofort vorsichtig ab, verdünnt die Säure mit etwa dem doppelten Volumen Wasser und setzt zu der vollkommen klaren Flüssigkeit ein oder zwei Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäure (etwa 1 Vol. concentrirte Salzsäure auf 10 Vol. Wasser). Die vorhandene Schwefelsäure scheint auf die Empfindlichkeit der Silberreaction nicht nachtheilig zu wirken und lässt die Intensität der Trübung einen Rückschluss auf die Stärke der Silberschicht zu. Hat man grössere Gegenstände auf Versilberung zu prüfen, so betupft man die Flächen mit dem Säuregemisch und spült, sobald die Metallunterlage blossgelegt ist, die Flüssigkeit mit etwas Wasser in ein Proberöhrchen, worauf man ebenso wie oben die Silberreaction ausführt. Die Silberschicht lässt sich, gleichgültig ob sie durch Anreiben oder auf elektrolytischem Wege aufgetragen

ist, durch das angegebene Säuregemisch in der Kälte leicht in Lösung bringen und halte ich das oben geschilderte Verfahren der Prüfung auf Versilberung, welches ich schon seit einigen Jahren verwende, speciell zur zollamtlichen Untersuchung kleinerer Gegenstände geeignet.

Auch zur Untersuchung gefälschter Münzen, welche häufig einen dünnen Silberüberzug aufweisen, liesse sich die Schwefelsäure-Salpetersäuremischung (eventuell unter Zusatz von etwas mehr Salpetersäure) verwenden; bei vorsichtiger Ausführung könnte die Menge des auf der Münzoberfläche befindlichen Silbers leicht bestimmt werden, ohne dass die Prägung der Münze beschädigt würde.

#### IV. Internationaler Congress für angewandte Chemie in Paris vom 23.—28. Juli.

##### II.

##### Section III. Metallurgie, Hüttenwesen. Sprengstoffe.

1. Sitzung. 23. Juli 1900. Präsidium:  
A. Carnot. — Campredon berichtet über  
Probenahme von Ausgangsmaterialien, Producten  
der Metallurgie, die Brennstoffe, feuerfeste  
Materialien, Mineralien.

Die Entnahme von Proben bei metallurgischen Producten ist mit Hinsicht auf die Saigerung, welche sich während der Abkühlung und Erstarrung der Metalle ergibt, mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden. Der Redner führt mehrere schlagende Beispiele an und beschreibt ausführlich eine praktische Arbeitsweise.

E. Damour bemerkt, dass nach seinen Beobachtungen bei der Probenahme der Gase von Generatoren es durchaus nothwendig ist, durch 3 oder 4 Stunden, also während genügend langer Zeit, das zur Untersuchung dienende Gas zu entnehmen, um dem wechselnden Gange des Apparates Rechnung zu tragen.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in Mineralien, Kohlen, Bitumen und Kautschuk spricht H. Pellet.

Bei der Bestimmung des Schwefels in Mineralien, Kohlen, Bitumen und Kautschuk wendet Redner folgendes Verfahren an: Der Schwefel und die vorhandene organische Substanz werden durch Schmelzen mit einer genügenden Menge von reinem Kaliumnitrat oxydirt. Die Menge des zuzusetzenden Salpeters schwankt je nach der Art des zu untersuchenden Productes. Um die Wirkung des Nitrates etwas abzuschwächen, setzt man

<sup>6)</sup> Erwähnt sei, dass C. Stölzel (Dingl. Journal Bd. 154, 51) bereits i. J. 1859 ein Verfahren veröffentlicht hat, versilberte Kupferabfälle mittels eines auf 100° erhitzten Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure oder Natronsalpeter zu entsilbern.

vor dem Schmelzen reines Natriumcarbonat in der doppelten Menge des angewendeten Salpeters zu. Der ganze vorhandene Schwefel geht durch den Oxydationsprocess in schwefelsaures Kali bez. in ein lösliches Alkalisulfat über. Die Erhitzung muss mittels einer von Schwefel freier Flamme vorgenommen werden. (Als Heizmaterial kann Alkohol, Benzin etc. verwendet werden). Die Schmelze wird mit Wasser behandelt, der wässerige Auszug filtrirt, und das angesäuerte Filtrat mittels Chlorbaryum gefällt und dann wie gewöhnlich verfahren. Man kann auf diese Weise bei Untersuchung von Pyriten und ähnlichen Producten vermeiden, dass das Eisen in Lösung geht, wodurch ja eine Complication des Verfahrens bez. eine Fehlerquelle eintreten würde. Die Fällung des Baryumsulfates geht vollständig und rasch vor sich; die ganze Bestimmung kann in weniger als einer Stunde ausgeführt werden. Die directe Bestimmung des Sulfats in dem nicht geglühten Producte gestattet jene Schwefelmenge zu erhalten, welche als Sulfidschwefel oder in Form einer organischen Verbindung vorhanden ist.

**Boudouard spricht**

**Ueber die Bedingungen bei der Erzeugung von Generatorgas.**

Redner berichtet über die Resultate, die er beim Studium der Reaction  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$  erhielt. Die Umkehrbarkeit der Reaction zeigt sich in Folgendem: bei  $650^\circ$  ist die Grenze erreicht, wenn das Gasgemisch 61 Proc. Kohlensäure und 39 Proc. Kohlenoxyd enthält; bei  $800^\circ$  enthält das erzeugte Gas 7 Proc.  $\text{CO}_2$  und 91 Proc.  $\text{CO}$ , bei  $925^\circ$  4 Proc.  $\text{CO}_2$  und 96 Proc.  $\text{CO}$ . Die so erhaltenen Zahlen haben es ermöglicht, den Beweis für die Giltigkeit des allgemeinen Gesetzes über das Gleichgewicht von Gas-systemen, wie es durch Gibbs, van't Hoff und Le Châtelier aufgestellt worden ist, zu erbringen. Die Constante ( $-21.4$ ) gestattet, bei einer gegebenen Temperatur das Verhältniss zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd, welches gleichzeitig in einem Gasgemische, das bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Kohle oder von Luft auf Kohle erhalten wird, zu ermitteln. Boudouard weist nun darauf hin, dass die erhaltenen theoretischen Resultate bei den Generatoren, Hochöfen etc. ihre Anwendung finden. Endlich hat der Verfasser noch die umkehrbare Reaction  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  studirt; die ermittelte Constante ist gleich  $-3$ .

Le Châtelier weist am Schluss des Vortrages darauf hin, dass diese Studien Boudouard's die ersten wissenschaftlichen Erklä-

rungen über die unvollständige Verbrennung der Kohle geben. Dieselben bestimmen die Zusammensetzung der Gasmasse, welche letztere im Grenzzustande bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck annehmen könnte. Die wirkliche Zusammensetzung wird sich derjenigen des Grenzzustandes um so mehr nähern, als der Contact des Gases mit dem Brennstoffe verlängert wird. Die gemachten Erfahrungen ermöglichen es, in unwiderleglicher Weise die Theorie der verschiedenen technischen Operationen aufzustellen, welche man bisher nur schätzungsweise in Betracht ziehen konnte. Die Fortschritte, wie sie in schöner Weise bei der Fabrikation des Wassergases nach dem Process von Delwick und Strache zum Ausdruck kommen, sind eine unmittelbare Folge der von Boudouard gemachten Beobachtungen.

**Die Anwendung von Holzgas (reichem) bei der Heizung der Oefen von kleinen Dimensionen**

ist der Gegenstand eines Vortrages von Emilio Damour.

In Fortsetzung einer allgemeinen Untersuchung über die Ausnutzung der Wärme in den Öfen beschreibt Damour dieselbe bei Öfen von geringer Ausdehnung und speciell bei Öfen für Stahlerzeugung von einer Tonne und darüber. Die Schwierigkeit des Problems besteht darin, die möglichst vollständige Verbrennung der Gase in einer reducirenden Zone zu erzielen, ohne zu einem erhöhten Zuge Zuflucht nehmen zu müssen, welcher letzterer eine ungleiche Vertheilung der Hitze herbeiführen würde. Wenn man die Verbrennungstemperatur eines Gasgemisches erhöht, so wird die Verbrennung lebhafter und die Flamme verkürzt. Bisher war die Anwendung von reichen Gasen (Leuchtgas) in der Industrie beschränkt durch ihren hohen Preis. Vor Kurzem aber hat die Entdeckung des Holzgases (gaz de bois riche), welches durch Destillation erhalten wurde, ein  $2\frac{1}{2}$ mal so reiches Brennmaterial als es das Generatorgas ist, für die Verwendung der Gasöfen zur Verfügung gestellt. Dieses Gas giebt eine Verbrennungstemperatur von  $2400^\circ$ , während das Siemensgas unter denselben Bedingungen  $2200^\circ$  geben würde.

Damour ist der Ansicht, dass man bei Verbindung eines Siemens-Ofens neuerer Construction mit einer Batterie von 6 oder 12 Retorten für die Herstellung des genannten Gases leicht würde erreichen können, auf einmal eine Tonne Stahl auf der Sohle des Ofens zum Schmelzen zu bringen. D<sub>z</sub>.

## Ueber den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.

Von Dr. Ernst Erdmann.

Der Angriff von Herrn Heinrich Walbaum in dieser Zeitschrift 1900 Seite 419 nöthigt mich, ihm auch an dieser Stelle<sup>1)</sup> seinen Irrthum nachzuweisen.

Herr Walbaum sagt: „Der Anthranilsäuremethylester wurde von mir im Jahre 1894 als ein Bestandtheil des Neroliöles aufgefunden. Als Beleg wird der Bericht von Schimmel & Co., Aprilheft 1895 S. 72 angegeben. Ich constatire hiermit, dass sich an der citirten Stelle weder der Name des Herrn Walbaum noch das Wort Anthranilsäuremethylester befindet.“

Zur Berichtigung der weiteren Behauptungen von Herrn Walbaum habe ich zu bemerken:

1. Im Jahre 1897 war mir das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester im südfranzösischen Orangenblüthenöle aus eigener Untersuchung längst bekannt. Für die gegenheilige unbegründete Annahme Walbaum's ist der Wunsch Vater des Gedankens gewesen<sup>2)</sup>.

2. Die erste zur Veröffentlichung bestimmte Mittheilung der Entdeckung findet sich nicht im Berichte von Schimmel & Co. vom 1. April 1899, sondern in der vom deutschen Patentamte ausgelegten Anmeldung E 5958 vom 28. Mai 1898<sup>3)</sup>.

Es heisst dort wörtlich:

„Bei der Untersuchung des südfranzösischen Orangenblüthenöles (Nérolé Pétales, Nérolé Bigarade) haben wir einen noch nicht bekannten, aber für den Geruch und die Eigenschaften dieses ätherischen Öles charakteristischen stickstoffhaltigen Bestandtheil aufgefunden: es ist dies der Anthranilsäuremethylester. Derselbe ist aus dem Neroliöl so zu isoliren, dass die bei 10 mm Druck um 125° siedende Fraction mit wasserfreiem Äther verdünnt und trockenes Salzsäuregas eingeleitet wird; es fällt dann in Krystallnadeln das salzsaure Salz einer primären Base aus, welche mit dem aus Anthranilsäure synthetisch hergestellten Anthranilsäuremethylester identisch ist. Selbst in dem nicht fractionirten Öl lässt sich die Anwesenheit des Amidoesters dadurch nachweisen, dass man dasselbe mit Salzsäure schüttelt, die saure Lösung diazotirt und mit einem Phenol, z. B. Naphtoldisulfosäure R, zu einem in orangegelben Flocken ausfallendem Farbstoffe combinirt.“

Die starke, bisher nicht zu erklärende blaue Fluorescenz des Bigarade-Öles hat in diesem Gehalt an Anthranilsäuremethylester ihre Ursache.“ . .

3. Die von Schimmel & Co. in ihrem Aprilberichte über Orangenblüthenöl gemachte Mittheilung<sup>4)</sup> ebenso wie die Publication Walbaums<sup>5)</sup> war eine directe Folge der von meinem Bruder und mir begonnenen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand, speciell eine Folge der Auslegung unserer Patentanmeldung auf Darstellung von Anthranilsäuremethylester<sup>6)</sup>.

## Referate.

### Organische Chemie.

C. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg. **Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.** (Berichte 33, 2015.)

Lässt man Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisensulfat auf Acetylen einwirken, so bildet sich Alkohol, Aldehyd und Essigsäure.

Benzol reagirt mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensulfat unter Bildung von Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon und eines sauerstoffhaltigen Productes mit 12 C-Atomen. Aus 10 g Benzol wurden 1,5 g Phenol und 3,5 g Brenzcatechin erhalten, Hydrochinon war nur in geringen Mengen entstanden.

Kl.

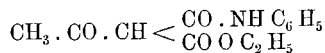
<sup>1)</sup> Wie in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1900 Heft 13.

<sup>2)</sup> Vgl. Handelsbericht von Schimmel & Co., Octoberheft 1897, woselbst es mit Bezug auf meinen Bruder heisst: „Wir können nur wünschen, dass die Herrn Erdmann verdriessenden „Zusätze“ (zu Neroli, Schimmel & Co.) ihm noch recht lange „geheimnissvoll“ bleiben möchten“. — Dieser Wunsch kam zu spät.

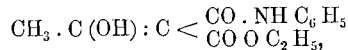
<sup>3)</sup> Ernst Erdmann und Hugo Erdmann. Darstellung synthetischer Blumengerüche unter Verwendung von Anthranilsäuremethylester.

W. Dickmann. **Ueber das Verhalten von Phenyl-i-cyanat gegen Acetessigester.** (Berichte 33, 2002.)

Man hat bisher angenommen, dass Phenylcyanat ein zur Diagnose tautomerer Verbindungen geeignetes Reagens sei, insofern als es nur mit den Enolformen, nicht aber mit den Ketoverbindungen Derivate lieferte, welche die Gruppe:  $\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5$  enthalten. Verf. hat versucht, in gleicher Weise die Constitution des Acetessigesters festzustellen, hat aber das überraschende Resultat gefunden, dass das Cyanat nicht mit der Hydroxylgruppe, sondern mit dem benachbarten Kohlenwasserstoffrest in Reaction tritt. Das Product ist Acetylmalonanilidsäureester



bez.



dessen Identität durch Überführung in Malonanilidsäure zweifellos festgestellt werden konnte. Demnach erscheint es nicht ausgeschlossen, dass auch

<sup>4)</sup> „Infolge einer von anderer Seite eingebrachten Patentanmeldung sehen wir uns veranlasst, folgendes hier zu veröffentlichen“. (Schimmel & Co. Aprilheft 1899 S. 34.)

<sup>5)</sup> Journal für praktische Chemie (2) 59, 350.

<sup>6)</sup> Deutsches Reichspatent 110 386, ausgelegt am 20. Februar 1899.