

## Correspondenzen.

### 104. H. Schiff aus Florenz, den 11. März 1874.

Einige Notizen über den gegenwärtigen Stand der sicilianischen Schwefelindustrie werden für die Leser der Berichte nicht ohne Interesse sein. Ich entnehme diese Notizen einem Bericht des Ing. L. Parodi an das ital. Handelsministerium. Der nur auf augenblicklichen Gewinn gerichtete unregelmässige, planlose Grubenbau wird allmählig durch rationellen Abbau, Abteufen von Schachten, Entwässerung durch Stollen, Ersatz der Handarbeit durch Dampfkraft u. s. w. verbessert. In Anbetracht des Mangels an Brennmaterial und der geringen Kosten der erforderlichen Anlagen zeigt sich für die Verarbeitung des Minerals immer noch der an und für sich irrationelle sogenannte Calcarone-Betrieb als der ökonomischste, wie mir dies auch erst kürzlich von einem wissenschaftlich gebildeten und auf Fortschritt bedachten Grubendirektor bestätigt wurde. Bekanntlich wird bei diesem Verfahren das Mineral in gemauerten Umzäunungen in Haufen von 500 bis über 1000 Cubikmeter (1 Cbm. = circa 1600 Kgr.) aufgeschichtet und von der Sohle aus angezündet, sodass ein Theil des Schwefels verbrennt und die zum Ausschmelzen des Restes nöthige Wärme liefert. Bei einer Beschickung von 1000 Cbm. erfordert eine Operation etwa 2 Monate und liefert im Mittel 10—15 pCt. Rohschwefel. — Es sind jetzt 250 Gruben in Arbeit, welche jährlich gegen zwei Millionen Centner Schwefel produciren, viermal mehr, als vor 40 Jahren. Bei weiterer Verbreitung der oben erwähnten Verbesserungen und nach Eröffnung der sicilianischen Eisenbahnen kann die Produktion auf drei oder vier Millionen Centner gesteigert und der Centner zu etwa 10½ frs. auf's Schiff geliefert werden. Nach Parodi's Berechnung kann Sicilien noch etwa 200 Millionen Centner Schwefel liefern, sodass der Vorrath mit der zweiten Hälfte des nächsten Jahrhunderts sein Ende erreicht hätte. Andere Berechnungen ergeben indessen mehr als das Doppelte. Parodi bespricht noch ausführlich, in wie weit der Schwefel künftighin der Verarbeitung der Pyrite im Auslande Concurrrenz machen könne; was das Inland betrifft, so ist er der Ansicht, dass der Mangel an Brennmaterial, auch bei gesteigerter Schwefelproduktion und bei den billigen Produktionskosten des Kochsalzes, eine irgend bedeutende chemische Grossindustrie nicht voraussehen lasse.

A. Cossa (Akten der Turiner Akad. Vol. IX) hat nachgewiesen, dass eine weingeistige Lösung von Chlorophyll, auch wenn man sie durch eine umgebende Wasserschicht vor Erwärmung schützt, durch halbstündige Beleuchtung mit Magnesiumlicht entfärbt wird. Wurden zwei Proben derselben Lösung von Chlorophyll gleichzeitig mit

empfindlichem photogr. Papier unter Lösungen von Kaliumbichromat und von ammoniakalischem Kupfersulfat dem Magnesiumlicht eine halbe Stunde lang ausgesetzt, so war unter der Chromatlösung das Chlorophyll entfärbt, das photographische Papier aber kaum angegriffen, während unter der Kupferlösung das Chlorophyll nicht gelitten hatte, dagegen das Papier vollständig geschwärzt war.

Ein erster Jahresbericht der önologischen Versuchsstation zu Asti enthält Boden- und Mostanalysen, sowie verschiedene Versuche über Gährung, welche ich hier nicht weiter berühre. Ich erwähne aber eine Mittheilung von J. Macagno über den Einfluss des Lichtes auf die Vegetation. Bohnen, welche im Monat August drei Wochen lang unter sonst gleichen Verhältnissen vegetirt hatten, ergaben:

	Trockensubstanz.	Organ. Subst.	Asche.
Weisses Licht	0.534	0.452	0.082
Violettes -	0.330	0.278	0.052
Roths -	0.264	0.189	0.075
Gelbes -	0.222	0.168	0.054.

In demselben Bericht giebt E. Grassi eine Methode zur direkten Bestimmung des Weinfarbstoffs (Oenocyanin). Der Farbstoff wird mittelst Bleiacetat gefällt, das Präcipitat mit Wasser ausgewaschen, dann der Farbstoff durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen und mit titrirter Permanganatlösung entfärbt. Ein Theil Permanganat soll 1.5 Theil Farbstoff anzeigen. In dieser Weise findet Grassi in verschiedenen Weinen 35—90 Centigr. pro Liter. Grassi hat sich nicht überzeugt, ob der zu den Fundamentalbestimmungen dienende und bei 110<sup>0</sup> getrocknete Farbstoff nicht bereits theilweise oxydirt war, und ob etwa die Schwefelsäurelösung nicht noch andere Substanzen enthielt, welche durch das Permanganat oxydirt werden. Die Bestimmungen erscheinen viel zu hoch, vielleicht auch deshalb, weil zu jedem Versuch nur 5—10 Cc. Wein genommen und also die Fehler der Methode und des Versuchs mit 100—200 multiplicirt wurden. Auch über die Titerstellung des Permanganats ist Nichts angegeben.

J. Macagno giebt in dem erwähnten Bericht von Asti eine neue Methode zur volumetrischen Glykosebestimmung, darauf beruhend, dass aus einer Sublimatlösung von bekanntem Gehalt durch schwaches Erwärmen mit Glykose in neutraler oder schwach saurer Lösung ein entsprechender Theil des Sublimats zu Calomel reducirt und abgeschieden werde, während in der rückständigen Lösung das noch vorhandene Sublimat durch Jodkalium titrirt werden könne. Ohne auf das Verdienst der Methode eingehen zu wollen <sup>1)</sup>, muss ich bemerken, dass

<sup>1)</sup> Die Angabe, dass heisse Sublimatlösung durch Glykose reducirt werde, findet sich bereits in Gerhardt's „Précis,“ nicht aber im Gmelin. Ich habe durch Dr. Papasogli einige hierauf bezügliche Versuche anstellen lassen, und es ergab

Macagno die nöthigen Grundwerthe ohne Rücksicht auf Aequivalentverhältnisse empirisch und entschieden unrichtig bestimmt hat und auch bei der Quecksilberbestimmung nicht die Bedingungen, auf welche bereits Maroseau (1832) und später Personne (1863) als unbedingt erforderlich aufmerksam gemacht haben, hergestellt hat. — Eine ebenfalls von Macagno vorgeschlagene Methode zur Tanniubestimmung mittelst Quecksilbernitrat lasse ich unerwähnt, da dieselbe unklar dargelegt ist und auch in ihren Principien unrichtig erscheint. Controllbestimmungen sind für beide Methoden nicht mitgetheilt.

J. Guareschi hat im 8. Band der Enciclopedia chimica eine Zusammenstellung des grössten Theils der bekannten Kohlenwasserstoffe und ihrer allgemeineren Darstellungsmethoden gegeben.

Campani und Giannetti veröffentlichten im Bolletino del comitatoto agrario di Siena eine ausführliche mechanische und chemische Analyse des Subappennintuffs, welcher die obere Schicht der italiänischen Tertiärformation bildet.

Nach E. Pollacci (Gazz. chim. IV, S. 8) zeigen die Reaktionen auf Phenol in wässriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen:

Blaufärbung mit Ammoniak und Chlorkalk . . . . .	$\frac{1}{3000}$
Violette Färbung mit Eisenchlorid . . . . .	$\frac{1}{2000}$
Gelbfärbung mit heisser Salpetersäure . . . . .	$\frac{1}{6000}$
Gelbliche Fällung mit Bromwasser . . . . .	$\frac{1}{15500}$
Braune Fällung mit Schwefel und Kaliumchromat . . . . .	$\frac{1}{3000}$

Die Angabe, dass letztere Reaktion das Phenol am besten charakterisire, ist von J. Tasca - Lanza zurückgewiesen worden.<sup>1)</sup>

Eine andere Angabe von Pollacci, dass Calciumcarbonat und Schwefel bei Digestion mit Wasser nach wenigen Stunden reichlich Calciumsulfat entstehen lassen, ist von A. Cossa (Gazz. chim. IV, S. 26) als irrhümlich nachgewiesen worden.

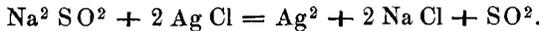
sich, dass diese Reaktion keineswegs zu einer quantitativen Methode geeignet ist. Nach 10stündigem Kochen mit 5procentiger Sublimatlösung hatte sich kaum der achte Theil der berechneten Menge von Calomel abgesetzt, und hiervon kömmt vielleicht nur ein Theil auf Rechnung der Glykose. Unreine, nicht aus Alkohol umkrystallisirte Glykose reagirt etwas weniger schwierig. Mit alkalischer Glykoselösung erfolgt in der Wärme mit Leichtigkeit Abscheidung von metallischem Quecksilber.

H. S.

<sup>1)</sup> Im Jahre 1855 habe ich auf Wöhler's Veranlassung das damals als rein betrachtete Phenol in verschiedener Weise zu oxydiren gesucht, um „die Säure des Phenylalkohols“ darzustellen. Diese Versuche wurden abwechselnd bis 1859 fortgesetzt. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung wurde eine braunschwarze Masse erhalten, die nicht von Chromoxyd zu befreien war. Bei fraktionirter Fällung entsprach der organische Antheil einiger Fraktionen den Formeln  $C^6H^4O^2$  oder  $C^{12}H^6O^4$ . Diese Substanz hatte grosse Aehnlichkeit mit der sogenannten Gallhuminsäure (Metagalussäure), welche man als ein Anhydrid  $C^6H^3 \begin{cases} OH \\ O \end{cases}$  des Pyrogallols betrachtet. Das Oxydationsprodukt des Phenols ist aber vielleicht eher ein chinonariger Körper. Die wenig charakteristischen Eigenschaften dieser Oxydationsprodukte waren nicht zur Fortsetzung dieser Versuche einladend.

H. S.

Wird nach G. Scurati (*Gazz. chim.* IV, S. 28) frisch gefälltes Chlorsilber mit frisch bereitetem Natriumhydrosulfid erwärmt, so entwickelt sich  $\text{SO}^2$ , und das Silber wird reducirt:



Die Reduktion erfolgt auch mit Lösungen von Chlorsilber in Ammoniak oder in Cyankalium.

Despretz (1838) hatte gefunden, dass der Ausdehnungscoefficient des geschmolzenen Schwefels mit ansteigender Temperatur (110—250°) ziemlich regelmässig abnimmt. H. Kopp (1855) fand die Ausdehnung zwischen 126 und 152° gleichförmig und von Despretz' Angaben abweichend. G. Pisati (*Gazz. chim.* IV, S. 29) hat nun den Ausdehnungscoefficienten des geschmolzenen Schwefels (113—300°) nach zwei Methoden (Dilatometer und Gewichtsthermometer) auf's Neue und, wie es scheint, mit grosser Genauigkeit bestimmt. Er findet den Coefficienten bis 150° nicht ganz gleichförmig, aber doch äusserst wenig abnehmend; zwischen 150 und 160° erfolgt eine rasche und sehr bedeutende Abnahme, während er zwischen 160—300° wieder wächst, aber so langsam, dass bei 300° der Werth von bei 150° noch nicht wieder erreicht ist. Die von Pisati bestimmten mittleren Coefficienten sind etwa um  $\frac{1}{5}$  kleiner, als die von Despretz und (zwischen 126—152°) um  $\frac{1}{20}$  grösser, als die von H. Kopp bestimmten. Den Schmelzpunkt fand Pisati bei 113—113.5 (corr.) und das spec. Gew. des kryst. Schwefels = 2.0748 bei 0°, verglichen mit Wasser von 4°. Pisati ist damit beschäftigt, die Ausdehnungscoefficienten des Phosphors in ähnlicher Weise zu bestimmen.

G. Bizio hat am venetianischen Handelsinstitut gehaltene Vorträge über Petroleum veröffentlicht. Ich entnehme daraus die technische Analyse eines afrikanischen Steinöls von 0.912 spec. Gew. Dieses Oel entliess erst bei 82° brennbare Dämpfe und ergab bei der Destillation 30 pCt. Leuchtöle (0.835), 59.5 pCt. Schmieröle (0.887) und 5.2 pCt. Paraffin.

#### 105. A. Henninger, aus Paris 12. März 1874.

Die Akademie-Sitzung vom 23. Februar bot ausser einer Mittheilung von Hrn. T. L. Phipson über die Verbreitung des Thalliums in der Natur und über die Gegenwart von metallischem Silber im Bleiglanz nichts Chemisches dar.

Akademie, Sitzung vom 2. März.

Hr. A. Béchamp reclamirt die Priorität der von Hrn. Schützenberger vor Kurzem veröffentlichten Arbeit über die Produkte, welche beim Aufbewahren der Bierhefe unter Wasser bei gelinder Temperatur