

Der Lindenmeyer'sche Essigsprit enthält bis über 12 pCt. Essigsäurehydrat, eine Stärke, welche meines Wissens von keinem andern deutschen Fabrikat, welches nach dem Schnellessigsystem mit Ständern erzeugt, überschritten wird.

Sämmtliche Spritproben enthielten nun Spuren von Schwefelsäure, Chlor und Erden, sowie geringe Mengen Extractivstoffe.

Cöln, im Juli 1877.

455. H. Vohl: Beiträge zur Feststellung der Verunreinigungen von Fluss- und Brunnenwässern.

(Eingegangen am 15. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

I. Die Verunreinigung des Rheinwassers zwischen Cöln und Mühlheim a. Rh.

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen, die Verunreinigungen des Rheinwassers bei Cöln¹⁾ betreffend, habe ich weitere, tiefer einschneidende Analysen vorgenommen, welche den Nachweis solcher Substanzen bezweckten, welche durch den Zufluss putrider Stoffe, wie Spüljauche, Abtrittsstoffe, Industrie- und Hauswirthschafts-Abfallwässer diesem Flusse zugeführt werden und durch welche dessen Wasser zur Benutzung als Genuss resp. Trinkwasser, so wie zu manchen industriellen Zwecken (Bierbrauerei, Färberei u. s. w.) vollständig untauglich gemacht wird.

Selbstverständlich müssen bei derartigen Untersuchungen ungleich grössere Mengen des Untersuchungsobjectes zur Verwendung kommen, wie solche zu einer Analyse von Mineral- oder Trinkwässern erheischt werden.

Auch sind die bei derartigen Analysen in Anwendung zu bringenden Methoden, von denen nach welchen Mineral- oder Brunnenwässer-Analysen ausgeführt werden, bedeutend abweichend.

Ein ganz vortreffliches Material um die Verunreinigungen grösserer Flüsse zu constatiren, liefern die Dampfbote, welche auf denselben für bestimmte Strecken stationirt sind, in dem sich aus dem Flusswasser abscheidenden Kesselstein und in dem zuletzt resultirenden concentrirten Rückstandswasser.

Es versteht sich von selbst, dass die Maschinen so eingerichtet sein müssen, dass kein Condensationswasser zur Speisung gelangt; ebenso wenig dürfen Chemikalien zur Verhütung des Festsetzens des Kesselsteins in Anwendung kommen.

Die Cöln-Mülheimer Localdampfbote, welche den Dienst zwischen Cöln und Mülheim a. Rh. versehen, entsprechen diesen Anforderungen

¹⁾ Dingler's polyt. Journal, Bd. 199, S. 811; *Chemisches Centralblatt* 1871, S. 269; *Archiv d. Pharmacie*, II. Reihe, Bd. 146, S. 199.

vollständig und liefern deshalb ein vortreffliches Material zu einer derartigen tiefer eingehenden qualitativen Untersuchung bezüglich der Verunreinigungen des Rheinwassers an besagter Stelle.

Leider können in quantitativer Hinsicht nur annähernd Schlussfolgerungen bezüglich der Verunreinigungen gezogen werden, da die Menge des verdampften Wassers nicht hinreichend genau angegeben werden kann.

Die zu nachfolgenden Untersuchungen verwandten Untersuchungsobjecte, concentrirtes Kesselwasser und Kesselstein, wurden von der Cöln-Mülheimer Localdampfschiffahrts-Gesellschaft Musmacher und Comp. bezogen.

Das Dampfbot, dessen Kessel die Untersuchungsobjecte entnommen wurden, hatte während 3 Wochen (vom 4. Juni bis 25. Juni 1873) den ununterbrochenen täglichen Dienst zwischen Cöln und Mülheim versehen und es war während dieser Zeit weder Wasser abgelassen noch Kesselstein entfernt worden. Der Pegelstand des Rheines war während dieser Zeit ziemlich hoch.

Untersuchung des Kesselsteins.

Der Kesselstein bildete zum grössten Theil ein feines Pulver mit einigen baumnussgrossen Concretionen untermischt.

Nach dem Trocknen hatte er eine helllederbranne Farbe. Erhitzt schwärzte er sich stark unter Ausstossung von mit leuchtender Flamme verbrennenden Gasen. Das Gas hatte einen höchst unangenehmen, empyreumatischen Geruch und bläute das rothe Lackmuspapier sofort; Curcumapapier wurde stark gebräunt; Essigsäure gab mit dem Gase weisse Nebel, wodurch Ammoniak unzweifelhaft erkannt wurde.

Nach dem vollständigen Ausglühen resultirte ein durch Eisenoxyd röthlich gefärbter Rückstand.

10 Gr. des lufttrockenen Kesselsteins wurde in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von chloresurem Kali gelöst, die Lösung filtrirt und mit einigen Tropfen wässriger schwefliger Säure zur Zerstörung des freien Chlors versetzt, die überschüssige schweflige Säure durch Kochen entfernt und die erkaltete Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas mehrere Stunden behandelt und zugedeckt an einen mässig warmen Ort hingestellt.

Der gebildete, gelblichweisse Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und mit kohlenurem Ammoniak ausgezogen. Der Auszug mit Salpetersäure übersättigt und bis zur vollständigen Verflüchtigung der überschüssigen Salpetersäure auf dem Sandbade eingedampft.

Es resultirte ein kleiner Rückstand, welcher mit destillirtem Wasser eine stark saure Lösung ergab.

Ein Theil derselben wurde mit Salmiak, Chlormagnesium und

überschüssigen Ammoniak versetzt, wodurch sich sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag erzeugte.

Dieser Niederschlag im Marsh'schen Apparat mit Zink und Salzsäure behandelt gab einen ziemlich starken Arsenspiegel. Ebenso gab der zweite Theil der Lösung direct mit Zink und Salzsäure behandelt ebenfalls einen Arsenspiegel.

Durch diese Reactionen ist unzweifelhaft nachgewiesen, dass dieser Kesselstein Arsen enthält, welcher vorher in dem Rheinwasser zwischen Cöln und Mülheim enthalten war und sich während dem Kochen aus demselben an Eisenoxyd gebunden niederschlug.

100 Gewichtstheile des bei 100° C. getrockneten Kesselsteins ergaben 0.0986 Gr. bei 108° bis 110° C. getrocknete arsensaure Ammoniak-Magnesia, welches 0.0514 Gr. arseniger Säure entspricht.

Da weder die Menge des den Kessel passirenden Rheinwassers, noch das Gewicht der ganzen Kesselstein-Menge bekannt war, so konnte kein Rückschluss auf die in dem Rheinwasser enthaltene Quantität des Arsens gemacht werden. Nur der unumstößliche Beweis wurde dadurch erbracht, dass das Rheinwasser zwischen Cöln und Mülheim Arsen enthält.

Es ist wohl mit Gewissheit anzunehmen, dass dieser Arsengehalt durch den Zufluss von Industrie-Abfallwässern bedingt ist, und dass die Färbereien, sowie die Anilinfarbenindustrie die hauptsächlichsten Arsenquellen sind.

Bezüglich des Vorhandenseins anderer giftiger Metalloxyde, wie Kupfer-, Blei- und Zinkoxyd, wurden nur negative Resultate erzielt, obgleich 200 Gr. getrockneter Kesselstein auf einmal in Arbeit genommen wurden.

Zur weiteren Untersuchung wurden 10 Gr. getrockneter Kesselstein in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und das Filtrat zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit starker Salzsäure befeuchtet, wieder abgedampft und nun unter Salzsäuresatz in destillirtem Wasser gelöst und filtrirt. Es resultirte eine erhebliche Menge Kieselsäure, deren Menge jedoch aus Versehen nicht bestimmt wurde.

Die von der Kieselsäure befreite Flüssigkeit wurde nach Zusatz von chloresurem Kali zur Oxydation des Eisens gekocht und mit Ammoniak neutralisirt, alsdann mit Essigsäure angesäuert.

Der entstandene hellgelbe Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgesüsst und mit Schwefelammonium digerirt, das Schwefeleisen abfiltrirt und das Filtrat nach Verjagung des Schwefelammoniums mit Chlormagnesium und Ammoniak versetzt. Es entstand sofort ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Das Filtrat von dem phosphorsauren Eisenoxyd, welches mit Essigsäure angesäuert war, wurde mit Oxalsäure im Ueberschuss versetzt, der oxalsaurer Kalk abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt.

Auch hier entstand ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

100 Gewichtstheile des bei 100° C. getrockneten Kesselsteins ergaben 0.4668 pyrophosphorsaure Magnesia, welches 0.2986 Phosphorsäure entspricht.

Dieser verhältnissmässig hohe Phosphorsäuregehalt wird durch den Zufluss von Abtrittsfüssigkeiten (Harn) unzweifelhaft bedingt und stellt es ganz ausser Frage, dass der Rhein eine ganz enorm grosse Menge der wichtigsten Düngstoffe dem Meere zuführt.

100 Gr. des bei 100° C. getrockneten Kesselsteins wurden in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Diese ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten Oeltröpfchen, welche allmählig krystallinisch erstarrten und durch Alkalien leicht verseift werden konnten.

Auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigten sie sich unter Verbreitung eines starken Fettgeruchs; sehr schnell erhitzt entzündeten sie sich und verbrannten mit helleuchtender Flamme.

Es geht hieraus unzweifelhaft hervor, dass der Kesselstein auch Fettsäuren enthielt, und da eine Speisung mit Condensationswasser bei dem Dampfkessel nicht Statt gehabt hatte, so waren diese Fettsäuren ebenfalls im Rheinwasser enthalten und wurde ihre Anwesenheit durch Zuflüsse von Seifenwasser in den Fluss bedingt.

Der in Salzsäure unlösliche, voluminöse und mit Sand und Erde gemischte Rückstand zeigte unter dem Mikroskop deutlich die Fasern von Schafwolle, Holz und Baumwolle. Der Gehalt an thierischen Substanzen (Wolle) bedingt die Ammoniakentwicklung beim Erhitzen des Kesselsteins. Das dabei auftretende brennbare und helleuchtende Gas verdankt zum grössten Theil seine Entstehung dem Fettsäuregehalt.

Untersuchung des concentrirten Rückstandswassers.

Das filtrirte Rückstandswasser hatte eine schwach gelbe Farbe, und einen höchst unangenehm bittersalzigen Geschmack und reagirte alkalisch.

Das Wasser hinterliess beim Abdampfen einen stark alkalischen braunen Rückstand. Beim Glühen schwärzt er sich und entwickelt ammoniakalische und nach verbrannten Horn riechende Dämpfe. Nach sehr langen Glühen resultirt eine schwach gelblich gefärbte Asche.

10.000 Theile Wasser ergaben 13.175 Theile Rückstand. Derselbe verlor beim Glühen 2.480, so dass an Mineralsubstanzen 10.695 Theile

zurückblieben. Das Wasser enthielt grosse Mengen Chlor und Kali neben salpetrigsauren Salzen, wodurch die Verunreinigung mit faulenden thierischen Auswurfstoffen bekundet wurde.

Wurde das filtrirte Rückstandswasser mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, so entstand ein starker schmutzig weisser Niederschlag, welcher sich rasch zu Boden setzte.

Der Bleiniederschlag wurde abfiltrirt, mit destillirtem Wasser gewaschen, mit einer Auflösung von kohlenisaurem Natron zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Das Filtrat wurde zur Trockene im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure und schwefelfreiem, reinem, metallischen Zink versetzt. Nach einigen Secunden entwickelte sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff. Das Gas schwärzte sofort Filtrirpapier, welches mit Bleizuckerlösung imprägnirt war, vollständig.

Selbstverständlich war das Zink auf einen Schwefelgehalt vorher sorgfältig mit negativem Resultat geprüft worden.

Das Auftreten des Schwefelwasserstoffs macht es sehr wahrscheinlich, dass das Rheinwasser auch schwefelig- oder unterschwefeligsaurer Salze enthält, über deren Ursprung jedoch vorläufig nichts Sicheres angegeben werden kann.

Aus diesen Resultaten geht klar hervor, dass der Rheinstrom unterhalb Cöln eine sehr starke Verunreinigung durch giftige und der Gesundheit schädliche Stoffe erfahren hat.

II. Nachweis der Verunreinigung eines Brunnenwassers durch Gas- oder Theerwasser.

Die Verunreinigung von Brunnen durch Gas- oder Theerwasser ist eine nicht sehr seltene. Besonders sind die Brunnen der nächsten Umgebung von Gasfabriken häufig derselben ausgesetzt. Aber auch Brunnen in bedeutender Entfernung können, wenn die Bodenverhältnisse günstig sind, eine derartige Verunreinigung erfahren.

In einem concreten Falle (in Creuznach) waren mehrere Brunnen in unmittelbarer Nachbarschaft der Gasfabrik, angeblich durch unterirdischen Zufluss von Gas- oder Theerwasser verdorben worden, und der Eigenthümer war gegen die Fabrik klagbar geworden, wurde jedoch mit seiner Klage abgewiesen, weil die von dem Gerichte ernannten Sachverständigen die in dem Gas- oder Theerwasser enthaltenen präexistirenden Verbindungen in den fraglichen Brunnenwässern nicht nachweisen konnten und eine Mischung dieser Brunnenwässer direct mit geringen Mengen des Gas- oder Theerwassers der Gasfabrik alle Reactionen gab, die durch die im Theerwasser enthaltenen Verbindungen nothwendig eintreten müssten.

Die Sachverständigen hatten somit den Veränderungen, welche das Gaswasser durch die Filtration durch das Erdreich erleiden musste, keine Rechnung getragen.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Gaswasser, welches stets Schwefelammonium enthält, durch eine einige Fuss dicke Erdschicht filtrirt, keine Spur von Schwefelammonium mehr enthält, und das Ammonium nun an Kohlensäure, Schwefelsäure und Unterschwefeligsäure gebunden auftritt. (Abgesehen vom Chlorammonium, welches stets in Gaswasser als solches enthalten ist.)

Diese Ammoniaksalze bedingen in zweiter Linie eine bedeutende Aufnahme der in keinem Boden fehlenden Magnesia.

Die empyreumatischen Substanzen des Theerwassers werden fast immer von dem Erdreich zurückgehalten, so dass der Geruch nach Theerwasser nicht mehr auftritt.

Ist der Brunnen sehr weit von der Quelle der Verunreinigung entfernt, so kann auch ein Theil des Ammoniaks während der Filtration durch den Boden in salpetrige Säure umgewandelt werden.

Man hat also zur Feststellung einer Verunreinigung durch Gas- oder Theerwasser ausser auf den Ammoniakgehalt des fraglichen Wassers, noch auf einen hohen Gehalt an Magnesia und salpetriger Säure sein Augenmerk zu richten, und namentlich das Vorhandensein von unterschwefeligsäuren Salzen zu constatiren.

Die fraglichen Brunnenwässer wurden nach dem abschlägigen Bescheid des betreffenden Gerichts mir von dem Eigenthümer zur Untersuchung übersandt.

Die Wässer zeigten alle ausser einem nicht unerheblichen Ammoniakgehalt, einen bedeutenden Gehalt an Magnesia und salpetriger Säure. Schliesslich wurde auch in denselben unterschwefeligsäure Verbindungen nachgewiesen und die Verunreinigung durch Gas- oder Theerwasser mit Bestimmtheit constatirt.

Zum Nachweis der unterschwefeligsäuren Verbindungen wurde 1 Liter des fraglichen Wassers mit essigsäurem Bleioxyd versetzt, und der gebildete weisse Niederschlag abfiltrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen.

Der Niederschlag wurde nun mit einer Auflösung von koblen-säurem Natron gekocht und heiss filtrirt, das Filtrat bis fast zur Trockene eingedampft.

Es wurde nun in einem Probecylinder reines (schwefelfreies) Zink mit verdünnter Salzsäure übergossen, und das sich entbindende Gas mit Bleipapier auf Schwefelwasserstoff geprüft. Es trat jedoch keine Reaction ein. Brachte man nun einen Tropfen des oben angeführten concentrirten Filtrats zu der Wasserstoffquelle, so trat nach einiger Zeit deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, und

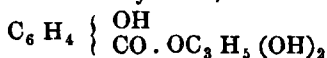
das Bleipapier wurde stark braun und zuletzt bei einem grösseren Zusatz schwarz gefärbt.

Die Fällung der unterschwefeligen Säure durch Blei ist unumgänglich nöthig um die salpetrige Säure zu entfernen, weil sie das Auftreten des Schwefelwasserstoffs verhindern würde.

Cöln, 1. October 1877.

456. Christian Göttig: Ueber einen neuen Aether des Glycerins.
(Eingegangen am 13. Octbr.; verl. in d. Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei einer Untersuchung über die Theorie der Bildung zusammengesetzter Aether, die mich augenblicklich noch beschäftigt, habe ich einen neuen Säureäther des Glycerins, den Salicylsäureglycerinäther



dargestellt und untersucht. — Ich erlaube mir, die Resultate der Gesellschaft im Folgenden kurz zu unterbreiten.

I. Darstellung des Salicylsäureglycerinäthers.

Zur Darstellung des oben bezeichneten Aethers wurde reine, krystallisirte Salicylsäure¹⁾ in auf 100° C. erwärmtem Glycerin bis zur Sättigung des letzteren aufgelöst und in diese durch siedendes Wasser erwärmte Lösung anhaltend trockenes Salzsäuregas geleitet. Hierbei färbte sich die zuerst klare Lösung etwas gelb und nach kurzer Zeit sammelten sich ölarartige, bräunliche Kügelchen auf den Boden des Kolbens an, die sich allmählich vermehrten, so dass nach dreitägigem Einleiten der grösste Theil der in dem Glycerin aufgelösten Salicylsäure an der Bildung des abgeschiedenen Körpers Theil genommen hatte, was sowohl aus der Gewichtsmenge der gewonnenen Substanz, wie auch daraus hervorging, dass nach dem Erkalten der mit Salzsäure behandelten, gesättigten Lösung der Salicylsäure sich von diesem letzteren Körper nichts mehr ausschied, während derselbe in Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur nur in geringer Menge löslich ist.

Die auf dem Boden des Kolbens angehäuften ölige Masse wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und durch häufiges Waschen mit Wasser von etwa anhaftender Salzsäure oder beigemischtem Glycerin befreit. — Die auf diese Weise gereinigte, im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrocknete, bräunlich gefärbte Substanz liess sich bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destilliren, auch stellte sich heraus, dass sie nur in geringer Menge mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es war deshalb zweckmässig eine andere Reinigungsmethode anzuwenden, welche sich durch die Eigenschaft des

¹⁾ Aus der Fabrik des Herrn Dr. von Heyden in Dresden.