

für

# Berg- und Hüttenwesen.

Redaction:

Hans Höfer,

o. ö. Professor der k. k. Bergakademie in Leoben.

C. v. Ernst,

k. k. Oberbergrath und Commercialrath in Wien.

Unter besonderer Mitwirkung der Herren: Dr. Moriz Caspaar, Obergeringieur der österr.-alpinen Montan-Gesellschaft in Wien, Eduard Donath, Professor an der technischen Hochschule in Brünn, Joseph von Ehrenwerth, k. k. o. ö. Professor der Bergakademie in Leoben, Willibald Foltz, Vice-Director der k. k. Bergwerks-Prod.-Verschl.-Direction in Wien, Julius Ritter von Hauer, k. k. Hofrath und Bergakademie-Professor i. R. in Leoben, Hanns Froiherren von Jüptner, Chef-Chemiker der österr.-alpinen Montan-Gesellschaft in Donawitz, Adalbert Kääs, k. k. o. ö. Professor der Bergakademie in Pibram, Franz Kupelwieser, k. k. Hofrath und Bergakademie-Professor i. R. in Leoben, Johann Mayer, k. k. Bergrath und Central-Inspector der k. k. priv. Kaiser Ferdinands-Nordbahn, Friedrich Toldt, Hüttendirector in Riga, und Friedrich Zehner, k. k. Ministerialrath im Ackerbauministerium.

Verlag der Manz'schen k. u. k. Hof-Verlags- und Universitäts-Buchhandlung in Wien, Kohlmarkt 20.

Diese Zeitschrift erscheint wöchentlich einen bis zwei Bogen stark und mit jährlich mindestens zwanzig artistischen Beilagen. Pränumerationspreis jährlich mit franco Postversendung für Oesterreich-Ungarn 24 K ö. W., halbjährig 12 K, für Deutschland 24 Mark, resp. 12 Mark. — Reclamationen, wenn unversiegelt, portofrei, können nur 14 Tage nach Expedition der jeweiligen Nummer berücksichtigt werden.

INHALT: Arsen kein Element? — Rumänisches Erdöl. — Ueber künstlichen Zug. (Fortsetzung.) — Gemeinschaftliche Bergbau-berechtigungen nach österreichischem Rechte. (Schluss.) — Notizen. — Literatur. — Amtliches. — Ankündigungen.

## Arsen kein Element?

Schon lange war es bekannt, dass der Phosphor durch Einwirkung von Ammoniakgas im Licht oder im geschmolzenen Zustande in eine schwarze Modification übergehe. 1892 wies Flückinger nach <sup>1)</sup>, dass letztere nichts anderes sei als Arsen. Er nahm zur Erklärung dieser Erscheinung an, dass der benützte farblose Phosphor schon Arsen enthalten habe, das beim Behandeln mit Ammoniak erst bloßgelegt werde.

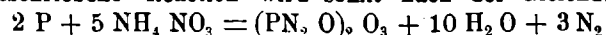
Neuerdings hat nun F. Fittica <sup>2)</sup> in Marburg diese Erscheinung näher untersucht und gefunden, dass nicht nur der gelbe, sondern besonders der amorphe Phosphor imstande ist, diese Erscheinung zu liefern, und dass es sich hierbei nicht um das spurenweise Auftreten, sondern um ganz beträchtliche Mengen von Arsen handle.

Bei den Flückinger'schen Versuchen spielt neben Ammoniak die Gegenwart von Luft eine wichtige Rolle. Fittica wiederholte diese Versuche und benützte dann statt Luft Wasserstoffsperoxyd. Weitere Versuche in verschiedenen Abänderungen ergaben, dass in den meisten Fällen amorpher Phosphor mehr Arsen liefert als gewöhnlicher. So ergab beispielsweise bei der Oxydation mit Baryumsperoxyd und Salpetersäure gewöhnlicher Phosphor 2,02—2,5% As, amorpher Phosphor 2,13 bis 2,64% As.

Da die Versuche ergaben, dass Ammoniak und salpetersäurehaltige Oxydationsmittel besonders kräftig

wirksam sind, benützte Fittica salpetersaures Ammon und salpetrigsaure Salze. Hierbei ist jedoch die Reaction mit gelbem Phosphor eine so überaus heftige, dass Explosionen eintreten können. Aus diesem Grunde wurde arsenfreier amorpher Phosphor benützt. Fittica erhielt von solchem nach folgender Methode eine Ausbeute von 8 bis 10% Arsen. Man erhitzt 2 g amorphen (arsenfreien) Phosphor mit 12,9 g fein gepulvertem Ammoniumnitrat nach sorgfältiger Mischung in einem nicht zu engen Rohre auf dem Sandbade mit vorgelegtem Kühler, aufangs langsam ansteigend, auf 180°, bei welcher Temperatur die Reaction beginnt. Wenn nöthig, muss dieselbe durch Verlöschten der Flamme gemäßigt werden. Schließlich wird die Temperatur auf 200° gebracht und das Ende der lebhaften Reaction abgewartet. Nach dem Erkalten wird die erstarrte graulichweiße Schmelze mit Wasser aufgenommen, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff gefällt, in Ammoniumcarbonat gelöst und nochmals mit Salzsäure gefällt. Das Verhalten der gelben Niederschläge gegen Ammoniak und Salzsäure, seine Ueberführung in Arsensäure, die Fällung desselben mit Chlormagnesium-Ammonium, sowie die Prüfung im Marsh'schen Apparat ließen denselben als Schwefelarsen erkennen.

Hienach wäre das Arsen kein Element, sondern eine Stickoxydulverbindung des Phosphors von der Formel  $PN_2O$ . Die vorstehend beschriebene Reaction wird somit nach der Gleichung



verlaufen, doch treten dabei noch Nebenvorgänge ein.

<sup>1)</sup> „Arch. f. Pharm.“, 1892, 230, S. 159.

<sup>2)</sup> „Chem.-Ztg.“, 1900, Nr. 45, S. 483.

Wie man sieht, stimmt auch das Atomgewicht des Arsens mit der oben gegebenen Formel:

$$\begin{array}{r} P \dots\dots 31 \\ 2 N = 2 \times 14 = 28 \\ O = \dots\dots 16 \\ \hline As \dots\dots 75 \end{array}$$

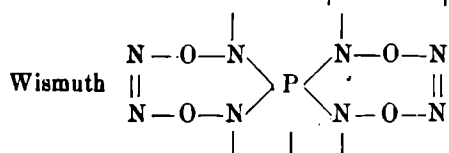
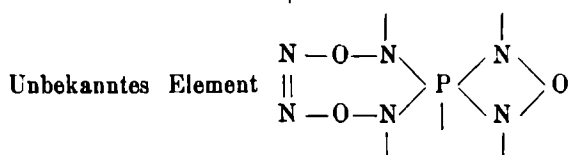
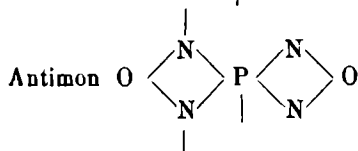
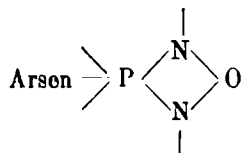
Wenn sich die Arbeit Fittica's bestätigt, so können wir einer völligen Umwälzung unserer chemischen Ansichten entgegensehen. Die 5. Gruppe des von Mendelejeff aufgestellten periodischen Systems der Elemente zerfällt in 2 Untergruppen, deren 2., den ungeraden Reihen entsprechende folgende Elemente enthält:

- Reihe 1 . . . —  
 „ 3 . . . P = 31  
 „ 5 . . . As = 74,9  
 „ 7 . . . Sb = 119,6  
 „ 9 . . . —  
 „ 11 . . . Bi = 207,5

Diese Atomgewichte berechnen sich einfach in folgender Weise

Phosphor	=	31
N <sub>2</sub> O	=	44
Arsen	=	75 = PN <sub>2</sub> O
N <sub>2</sub> O	=	44
Antimon	=	119 = P(N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> O	=	44
(unbekannt)	=	163 = P(N <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
N <sub>2</sub> O	=	44
Wismuth	=	207 = P(N <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>

Wenn auch heute die Constitution des Arsens noch ganz unbekannt ist, so lassen die folgenden Formeln doch erkennen, dass alle diese hypothetischen Verbindungen denkbar sind. Dieselben könnten nämlich beispielsweise folgende Zusammensetzung besitzen:



Ist aber erst in eine der Mendelejeff'schen Gruppen eine Bresche geschossen, so ist es wahrscheinlich, dass auch in den anderen ähnliche Verhältnisse walten mögen.

So haben wir beispielsweise in der 6. Gruppe die Glieder der ungeraden Reihen:

$$\begin{array}{r} \text{Schwefel} = 32 > \triangle = 47 \\ \text{Selen} = 79 > \triangle = 46 \\ \text{Tellur} = 126 > \triangle = 46 \end{array}$$

gleiche Differenzen der Atomgewichte (47), die sich beispielsweise auf N<sub>2</sub> F (2 × 14 + 19 = 47) deuten ließen u. s. w.

Es hat keinen Zweck, derartige Speculationen weiter zu verfolgen, da diese Beispiele wohl genügen werden, zu zeigen, welche Umwälzungen, im Falle sich die Arbeiten Fittica's bestätigen, der Chemie bevorstehen. Welch enormen Einfluss diese Entdeckung auf Industrie, Handel und Volkswirtschaft ausüben kann, lässt sich ermessen, wenn man bedenkt, dass hiedurch die Möglichkeit nahe gerückt wird, die bisherigen Elemente ineinander umzuwandeln und die längst vergessenen Bestrebungen der Alchemie zu verwirklichen.

\* \* \*

Seither hat A. Winkler in dem Aufsätze „Ueber die vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen“ an der besprochenen Publication Fittica's eine sehr scharfe Kritik geübt, die wohl zu weit geht, wenn sie die Umwandlung eines Elementes (z. B. Phosphor) in ein anderes (in unserem Falle Arsen) von vornherein als unmöglich hinstellt. Fittica's Beobachtungen können nur durch gründliche experimentelle Studien bestätigt oder widerlegt werden. Hingegen müssen wir seinen Schlussbemerkungen beistimmen, welche auf eine Gefahr für die Zukunft unserer Lehranstalten hinweisen, und welche daher vollinhaltlich mitgetheilt werden sollen. Er sagt: „Man wird zugeben müssen, dass dieses Vorkommnis, welches ich nur höchst ungern der Besprechung unterzogen habe, einen sehr ernsten Hintergrund hat. Fast will es scheinen, als ob gerade bei der Pflege der anorganischen Chemie neuerdings die gefährliche Neigung hervortrete, sich in Speculationen zu ergehen, ohne bei deren Verfolgung jener Gründlichkeit Rechnung zu tragen, welche bisher die deutsche Forschung ausgezeichnet hat. Denn die Fälle mehren sich, die erkennen lassen, dass man erst die Theorie schmiedet und dann zu finden sucht, was man zu finden wünscht, oder dass man, wie der Leipziger Physiologe Czermak sich ausdrückte, von „ungenau beobachteten Thatsachen“ ausgeht und so in Irrthum geräth. Der Grund hievon ist zu nicht geringem Theile in dem Umstande zu suchen, dass die Kunst des Analysirens in bedauerlichem Rückgange begriffen ist. Ich sage absichtlich die Kunst, denn zwischen Analysiren und Analysiren kann ein Unterschied bestehen, wie zwischen Bildhauer- und Steinmetzarbeit. Vom Physiker, dessen Forschungsthätigkeit mit der Entwicklung der Elektrolyse mehr und mehr auf das Gebiet der anorganischen Chemie herüber zu greifen beginnt, kann man analytische Fertigkeiten nicht erwarten, auch wird er im Rahmen seines Schaffens selbst ohne diese Nützlich, ja vielleicht Großes zu leisten vermögen. Aber physikalische Chemie ist ja auch keineswegs gleichbedeutend mit anorganischer Chemie.“

Denn es umfasst diese letztere, weit entfernt davon, eine abgeschlossene Wissenschaft zu sein, Aufgaben in unerschöpflicher Zahl, die auf ganz anderem Weg, als dem durch Jonentheorie vorgezeichneten, gelöst werden müssen. Die wirklich erfolgreiche Durchführung anorganisch-chemischer Arbeiten ist aber nur demjenigen möglich, der nicht allein theoretischer Chemiker, sondern auch vollendeter Analytiker ist, u. zw. nicht nur ein praktisch angelernter, mechanischer Arbeiter, sondern ein denkender, gestaltender Künstler, vor dem jede der durchgeführten Operationen in theoretischer Klarheit liegt, dem die Stöchiometrie in Fleisch und Blut übergegangen ist, und der bei allem, was er thut, von ästhetischem Geiste, dem Sinn für Ordnung und Sauberkeit, vor allem aber vom Streben nach Wahrheit geleitet wird“.

Dieser Ausspruch wäre bei Besetzungen von Lehrkanzeln für anorganische Chemie sehr zu beherzigen! Es ist ebenso richtig, dass ein ausschliesslich physikalischer Chemiker noch lange nicht ein Anorganiker zu

sein braucht, als umgekehrt ein anorganischer Chemiker sich heute unmöglich mehr den Fortschritten der physikalischen Chemie verschließen kann! Sehr gut hat dies beispielsweise *Hampe* erkannt, der schon vor Jahren an der Bergakademie in Clausthal neben allgemeiner Chemie ein obligates Colleg über theoretische Chemie las, dabei aber einer unserer bekanntesten und tüchtigsten Analytiker war. Das Rückgrat der anorganischen Chemie ist und bleibt eben, wie *Winkler* richtig hervorhebt, die chemische Analyse, obwohl sich auch diese heute den Fortschritten der physikalischen Chemie nicht mehr entziehen kann.

In Nr. 53 der „Chemiker-Zeitung“ (1900) erwidert *Fittica* auf die Angriffe *Winkler's* und erwähnt schließl. eine Reihe noch nicht abgeschlossener Versuche, welche auf die Möglichkeit der Umwandlung von Phosphor in Antimon hinweisen. *Fittica* hält hienach das Antimon für eine Stickoxyd-Verbindung des Phosphors.

H. v. Jüptner.

## Rumänisches Erdöl.\*)

Mitgetheilt von Bergingenieur J. Tănăsescu.

Anlässlich der Pariser Weltausstellung wurden von der Bergwerksabtheilung des Domänenministeriums die Herren Dr. L. Edeleanu und Ing. Gr. Filiti beauftragt, ein Studium über das rumänische Erdöl zu beginnen; die Resultate dieses Studiums sind in einem Werke niedergelegt, das in 2 Theile zerfällt.

Im 1. Theile wird das Erdöl vom chemischen Standpunkte betrachtet; er bezweckt, zur Kenntniss der Zusammensetzung des Erdöls beizutragen. Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe bilden besonders den Gegenstand der Untersuchung.

Im 2. Theile sind die physischen Eigenschaften des Rohöles beschrieben und verschiedene Daten und Bestimmungen enthalten, welche zur Beurtheilung des Erdöles nöthig sind. Es folgen dann 5 synoptische Tabellen.

### I. Die chemischen Eigenschaften.

Neben dem C und H, welche die Hauptbestandtheile jedes Erdöles sind, tritt O (nur in Spuren) auf,

\*) In der Pariser Weltausstellung begegnet der Fachmann einer sehr interessanten Collection von rumänischen Rohölen und der hieraus erzeugten Producte. Unter diesen verdienen Farbstoffe der Anilin-Reihe, welche aus Benzolen des Erdöles von Dr. L. Edeleanu hergestellt wurden und durch welche die benzolreicheren Oele einen besonderen Werth erhalten, die höchste wissenschaftliche und technische Beachtung. Wir fühlen uns verpflichtet, unsere Leser auf diese Collection aufmerksam zu machen und dieselbe durch die nachfolgenden Zeilen zu erläutern, welche wir durch die gütige Vermittlung des Chefingenieurs des Bergwesendepartements Herrn Radu Pascu dem Ingenieur Herrn J. Tănăsescu, einem der Mitarbeiter der schwierigen chemisch-physikalischen Untersuchungen über rumänische Erdöle und deren Derivate, zu danken haben.

Ferner machen wir auf die sehr werthvollen Karten aufmerksam, welche das Montandepartement der rumänischen Regierung über Erdöl, Mineralkohle etc. ausgestellt hat.

Die Redaction.

welches zum Theil durch eine nachherige Oxydation entstanden ist. *Hell* und *Medinger* haben im Jahre 1874 in einem rumänischen Erdöle einen Körper, dessen chemische Zusammensetzung durch die Formel  $C_{11}H_{20}O_2$ , ausgedrückt wird, nachgewiesen. Von den genannten Herren wurde in fast allen Erdölen die Gegenwart einiger Verbindungen mit dem O, welche in Alkalien löslich sind, constatirt; sie finden sich mehr in den dichteren Sorten als in den weniger dichten.

S und N finden sich in einigen Erdölen, aber in geringen Mengen.<sup>1)</sup>

Ueber die Natur der Körper, an welche S oder N gebunden sind, weiß man bis jetzt nichts Sicheres. Es wurde nur constatirt, dass einige von den leichten Essenzen der rumänischen Erdöle, mit den Nitriten und  $H_2SO_4$  behandelt, die Thiophenreaction zeigen; besonders charakteristisch zeigt diese Reaction das Benzol des Erdöles von *Bustenari*. Es ist daher wahrscheinlich, dass der S in unseren Erdölen an Körper mit thiophenischem Charakter gebunden ist.

Auch bezüglich der Natur der Kohlenwasserstoffe der rumänischen Erdöle weiß man nicht viel. Dr. *Saligny* schließt in einer jüngst erschienenen Notiz, nach den Ergebnissen der Bestimmung des Brechungsindex einer Fraction des Erdöles von *Govaora*, auf die Gegenwart des Hexans in derselben.

Diese bisher mangelnde Kenntniss der Constitution unserer Rohöle wird durch das soeben beendete Studium theilweise beseitigt. Es wurde zur Untersuchung das Erdöl von *Berca* genommen.

Dieses Erdöl bildet eine ölige Flüssigkeit von braunschwarzer Farbe mit einem schwach ätherischen Geruch.

<sup>1)</sup> Filiti, Bulletin de la Soc. ch. d. Paris, 21, 338—41. — Pfeiffer, Buletinul Soc. de Stinte. Anul XVIII, Nr. 6. Bucarest.