

## Referate.

## Physikalische Chemie.

**S. Tanatar.** Die Verbrennung der Gase. (Z. f. physikal. Chem. 35, 340.)

Verdünnnt man Knallgas mit irgend einem Gase, auch mit einem Bestandtheil des Knallgases selbst, so wird die Verbrennungstemperatur herabgedrückt und sinkt bei zunehmender Verdünnung allmählich unter die Entzündungstemperatur. Dann ist das Gemisch nicht mehr entzündlich. So lässt sich ein Gemisch von 25,79 Proc. Knallgas mit 74,21 Proc. Kohlensäure und von 8,72 Proc. Knallgas mit 91,28 Proc. Sauerstoff nicht mehr entzünden. Eine ungleich stärkere Wirkung übt die Verdünnung mit Kohlenwasserstoffen aus. Verf. fand, dass bereits ein Gehalt von 11—12 Proc. Propylen und von 22—24 Proc. Methan ausreicht, um die Entzündlichkeit des Knallgases aufzuheben (dagegen reichen 50 Proc. Acetylen dazu nicht aus). Zur Erklärung dieses Verhaltens wird angenommen, dass die Reactionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs mit Kohlenwasserstoffen viel grösser ist als die mit Wasserstoff, so dass in kurzer Zeit ungleich mehr Kohlenwasserstoff verbrennt als Wasserstoff. Dafür spricht die Beobachtung, dass bei eben brennbaren Gemischen von Propylen bez. Methan mit Knallgas als Verbrennungsproduct unter vollständiger Ausnutzung des Sauerstoffs fast ausschliesslich Kohlenoxyd (neben unverändertem Wasserstoff) entsteht. Bemerkenswerth ist auch, dass die Verbrennung erst dann möglich ist, wenn die zur vollständigen Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in Kohlenoxyd nöthige Menge Sauerstoff vorhanden ist, d. h. wenn, wie oben angegeben, 11—12 Vol. Propylen bez. 22—24 Vol. Methan 100 Vol. Knallgas zugegeben worden sind. — Acetylen als endothermische Verbindung verhält sich anders; hier erfolgt die Verbrennung schon mit einer geringeren Menge Knallgas, wobei sich zwar ebenfalls Kohlenoxyd bildet, aber ein Theil des Acetylens unter Abscheidung von Kohle zerfällt.

Kl.

**W. Kistiakowsky.** Versuche über die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds in wässrigen Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen. (Z. physikal. Chem. 35, 430.)

Verdünnnte Lösungen von reinem Wasserstoffsuperoxyd werden durch das Licht nur unerheblich zerstetzt. Versetzt man dagegen eine ca. 1-proc. Wasserstoffsuperoxydlösung mit etwas gelbem Blutlaugensalz, so tritt in der Flüssigkeit, welche im Dunkeln recht beständig ist, bei directer Belichtung schon nach einigen Minuten eine lebhafte Gasentwicklung ein. Rothes Blutlaugensalz wirkt dieser Zersetzung entgegen. — Ist die Zersetzung durch Belichtung eingeleitet, so läuft sie auch im Dunkeln mit gleicher Intensität weiter. Die Belichtungsdauer kann hierbei sehr kurz sein; es genügt schon eine Einwirkung von einer Minute Dauer, um eine lebhafte, constant bleibende Zersetzung einzuleiten. Temperaturhöhung beschleunigen die Zersetzung, üben aber keine Nachwirkung aus, so dass die Zersetzungsgeschwindigkeit bei verminderter Temperatur wieder sinkt. Kl.

Ch. 1901.

**N. S. Kurnakow.** Ueber die gegenseitigen Verbindungen der Metalle. (Z. anorgan. Chem. 33, 438.)

Verf. sucht die Frage nach der Existenz mehrerer Verbindungsformen derselben Elemente auf physikalisch-chemischem Wege zu lösen. Er beobachtet zunächst die Schmelztemperaturen der aus variirten Mengen von Na bez. K einerseits und Quecksilber anderseits entstandenen Legirungen. Die graphische Darstellung der Resultate ergibt für Natrium- und Kaliumamalgam je eine zunächst scharf ansteigende Curve, deren Maximum (346° für Natrium, 270° für Kalium) Verbindungen der Formel  $NaHg_2$  bez.  $KHg_2$  entspricht. Bei den Natriumlegirungen beginnt die Steigung von einem Punkt aus, bei dem das Untersuchungsgemisch 17,58 Atome Hg auf 100 Atome Na enthielt. Die ansteigende Curve zeigt dann bis zum Maximum drei Knicke. Zwischen dem erwähnten Minimalpunkt und dem ersten Knick bildet das ausgeschiedene Amalgam sechseckige Platten, die vielleicht der Zusammensetzung  $Na_3Hg$  oder  $Na_5Hg_2$  entsprechen, dann folgen oktaëdrische Krystalle mit höherem Quecksilbergehalt, endlich die dem Maximum entsprechende Verbindung  $NaHg_2$ , die eine feste compacte Masse darstellt. — Beim Kalium sind in der Nähe des Maximalpunktes ( $KHg_2$  entsprechend) weiche Krystalle erhalten worden. Bei weiterem Zusatz von Quecksilber werden drei Knicke (bei fallender Schmelztemperatur) beobachtet, zwischen denen successive körnige Krystalle, weiche breite Nadeln und schliesslich harte cubische Krystalle abgeschieden werden. Die Übergangspunkte entsprechen den Atomverhältnissen 1 K zu 3,283 Hg bez. 6,35 Hg bez. 10,556 Hg.

Ganz ähnliche Maxima zeigen die Curven, welche die Schmelztemperaturen der Legirungen des Natriums mit Cadmium, Blei und Wismuth bilden. Das Maximum der Natriumcadmiumcurve entspricht wie beim Quecksilber der Zusammensetzung  $NaCd_2$  (Schmp. 395°, kleine, glänzende Oktaëder), die Natriumbleiverbindung mit maximalem Schmelzpunkt (420°) der Formel  $Na_2Pb$ , die Natriumwismuthverbindung gleicher Ordnung (720°) der Formel  $Na_3Bi$  (körnige, blauschwarze Masse).

Interessant ist es, dass diese Legirungen sämmtlich höher schmelzen als die componirenden Metalle,  $Na_3Bi$  sogar 462° höher als Wismuth selbst. Kl.

**E. Cohen.** Physikalisch-chemische Studien am Zinn. (Z. f. physikal. Chem. 35, 588.)

Auf der im Jahre 1893 stattfindenden Nürnberger Naturforscherversammlung theilte H. Stockmeier mit, dass das aus Zinnplatten bestehende Dach des Postgebäudes zu Rothenburg a. T. wohl in Folge der in den voraufgehenden Wintern herrschenden sehr niederen Temperatur corrodirt war, dass aber die Zinnplatten des neben der Post liegenden Rathauses, die natürlich den gleichen Witterungsverhältnissen ausgesetzt waren, intact geblieben waren. Zur Erklärung des auffallenden Verhaltens schloss er sich der Ansicht Lewald's an, welcher aus

seinen Versuchen folgerte, dass nur das gegossene Zinn in die graue Modification zerfalle, während gewalztes nicht verändert werde, eine Ansicht, die hier bestätigt zu werden schien, da tatsächlich das Dach der Post aus gegossenen, das des Rathauses aus gewalzten Zinnplatten bestand.

Nach Ansicht des Verf. beruht aber diese Meinung auf einem Irrthum, da er in früheren Untersuchungen (vgl. d. Z. 1900, 138, 541) nachgewiesen hat, dass nicht nur Blockzinn, sondern auch Zinn in Pulverform, und zwar auch das aus der grauen Modification zurückgewonnene, unter günstigen Bedingungen wieder in die graue Form übergeht. — Thatsächlich ist nun auch nachträglich am Rathausdach zu Rothenburg eine theilweise Corrosion eingetreten, wohl veranlasst durch eine Infection des benachbarten Postdaches, da nach 1893 die Temperatur nicht wieder weit genug gesunken ist, um eine spontane Umwandlung wahrscheinlich zu machen.

Verf. hat weiterhin Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob, wie früher Erdmann angenommen hat, Erschütterungen die Ursache der Corrosion sein können. Er hat jedoch bei Parallelversuchen, bei denen eine Probe unter sonst gleichen Bedingungen andauernd erschüttert, die andere in Ruhe belassen wurde, keine wesentlichen Differenzen bemerkt.

Verf. hat früher weiterhin an einer Probe constatirt, dass das Maximum der Umwandlungs geschwindigkeit bei etwa  $-45^{\circ}$  lag. Als diese Versuche nun mit Zinn wiederholt wurden, welches sich im Dilatometer unter alkoholischer Pinksalzlösung befand, zeigte sich eine völlige Verschiebung des Maximums, welches jetzt bei etwa  $0^{\circ}$  lag, während die Geschwindigkeit bei  $-45^{\circ}$  wesentlich geringer war. Wurde das Pinksalz entfernt, so sank das Minimum wieder auf  $-45^{\circ}$ . Aber der Einfluss des Pinksalzes allein kann diese Veränderung auch nicht bewirken, denn die früheren Beobachtungen, die ebenfalls das Maximum bei  $-45^{\circ}$  zeigten, waren bei Gegenwart von Pinksalz gemacht worden, nur war das damals benutzte Zinn bereits mehrfach nach beiden Richtungen hin umgewandelt worden. — Schliesslich wurde noch constatirt, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit ein und derselben Probe nach wiederholter Umwandlung in beiden Richtungen auch unter sonst gleichen Verhältnissen zunimmt.

Daraus folgt, dass die, wie der Verf. es nennt, Vorgeschichte des untersuchten Zinns von grossem Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des selben ist, so dass vergleichbare Resultate nur mit solchen Präparaten erhalten werden können, welche auch gleiche Vorgeschichte haben. *Kl.*

### Anorganische Chemie.

#### 0. Ruff. Zur Kenntnis des Jodstickstoffs. (Beichte 33, 3025.)

Verf. hat Jod auf flüssiges Ammoniak bei  $-60^{\circ}$  einwirken lassen. Zur Abkühlung auf diese Temperatur diente ein Gemenge von Alkohol und flüssiger Luft. Bei der Reaction entsteht zunächst ein schwarzes Pulver, das sich allmählich mit gelber Farbe wieder löst. Aus der Lösung kristallisierten bei weiterem Zusatz von Jod braunrothe,

grünlich schillernde Blättchen. Zur Analyse wird die Verbindung in stark gekühlte wässrige schweflige Säure eingetragen und die entstandene Jodwasserstoffsäure und der zu Ammoniak reducirete Stickstoff bestimmt. Die Verbindung lieferte Zahlen, welche der Formel  $\text{N J}_3 + 12 \text{ NH}_3$  entsprachen.

Lässt man die Componenten bei  $-35$  bis  $-40^{\circ}$  auf einander wirken, so entstehen oliv grüne Nadeln, welche die Zusammensetzung  $\text{N J}_3 + 3 \text{ NH}_3$  besitzen. Beim Trocknen dieser Verbindung im Vacuum bei  $-35^{\circ}$  färbt sie sich braungrün und geht in die Verbindung  $\text{N J}_3 + 2 \text{ NH}_3$  über. Trocknet man bei  $-30$  bis  $-25^{\circ}$ , so erhält man rothviolette, in der Zusammensetzung dem gewöhnlichen Jodstickstoff entsprechende Nadeln der Formel  $\text{N J}_3 \cdot \text{N H}_3$ . — Die mehrere Moleküle Ammoniak enthaltenden Verbindungen sind nur bei den angegebenen niederen Temperaturen existenzfähig und nicht explosiv. Ein Gemenge von flüssigem Ammoniak und Natriumamid giebt mit Jod eine schwarze Verbindung  $\text{Na}_2\text{N J}_3$ . *Kl.*

#### E. Ernyel. Ueber den Tellurwasserstoff. (Z. anorgan. Chem. 25, 313.)

Zur Darstellung von Tellurwasserstoff geht Verf. von reinem Tellur aus, welches er aus rohem, mittels schwefliger Säure gewonnenem in der Weise erhielt, dass er letzteres in leinenen Säckchen in Kalilauge elektrolysierte. Dabei geht das Tellur zunächst als Kaliumtellurid in Lösung, wird aber im weiteren Verlauf der Elektrolyse als schwarzes Pulver abgeschieden. Die Wasserstoffverbindung wird durch elektrolytische Reduction des Metalls in 50-proc. Schwefelsäure erhalten. Um die sehr leicht erfolgende Zersetzung des Tellurwasserstoffs zu verhindern, muss die Elektrolyse bei niederen Temperaturen ( $-15$  bis  $-20^{\circ}$ ) ausgeführt, Kork- und Kautschukverschlüsse vermieden, und das Product sofort scharf getrocknet werden. Die Wasserstoffentwicklung wird durch Anwendung hoher Spannungen (220 Volt) herabgedrückt. Der so erhaltene Tellurwasserstoff erstarrt in fester Kohlensäure zu citronengelben Nadeln, welche bei etwa  $-54^{\circ}$  zu einer grünlich-gelben Flüssigkeit schmelzen. Er ist nur in Kältemischungen einige Tage haltbar, schon gegen  $0^{\circ}$  zersetzt er sich in Tellur und Wasserstoff. Die Dampfdichte wurde nach Dumas bestimmt und ergab, auf Wasserstoff bezogen, die Zahl 65,1, während sich für die Formel  $\text{Te H}_2$  64,8 berechnet. *Kl.*

#### K. A. Hofmann und E. Strauss. Radioactives Blei und radioactive seltene Erden. (Beichte 33, 3126.)

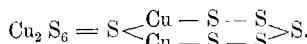
Während in den bisher gewonnenen activen Präparaten die radioactive Substanz stets mit Baryum oder Wismuth verbunden vorkam, ist es den Verf. gelungen, radioactives Blei und radioactive Erden zu isoliren. Bekannt ist, dass das aus Uranpecherz erhaltene rohe Bleisulfat Aktivität zeigt. Doch lässt sich aus diesem Präparat das Blei mit weinsaurem Ammonium vollständig extrahiren, wobei ein ungelöster Rückstand verblieb, welcher kräftig active Substanz enthielt. Letzterer war also mit Blei nicht identisch. Dagegen haben die Verf. aus Uranpecherz, Uranglimmer,

Bröggerit, Kleveit und Samarskit reine Bleiverbindungen dargestellt, welche keine Spur von Wismuth, Baryum, Titan, Thor oder Uran enthielten, auch als Sulfate von weinsaurem Ammonium vollständig gelöst wurden, aber doch kräftig auf die photographische Platte wirkten. Beim Chlorid reichert sich die active Substanz beim Umkrystallisiren in den Mutterlaugen an. — Thor- und uranfreie Erden von hoher Aktivität wurden aus Bröggerit, Kleveit und Samarskit erhalten; es sind Gemische von Cer- und Yttererden. Isolirt wurden sie als Oxalate; die radioactive Wirksamkeit wird durch Überführung der letzteren in Oxyde erhöht. Wie Chlorblei verhält sich auch Uranoxalat; auch bei diesem verbleibt beim Umkrystallisiren die active Substanz in der Mutterlauge, während aus der Lösung inaktives Uran-salz erhalten wird.

Kl.

**A. Rössing. Ueber Polysulfide des Kupfers.** (Z. f. anorgan. Chem. 35, 406.)

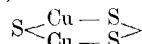
Schmilzt man fein gepulverten entwässerten Kupfer-vitriol mit der dreifachen Menge calcinirter Soda und eben soviel Schwefel zusammen, löst die Schmelze unter Luftabschluss in kaltem Wasser, filtrirt schnell und zersetzt die Lösung mit Salz-, Salpeter-, oder Essigsäure, so fällt ein orangerother Niederschlag, welcher, schnell getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, Analysenzahlen liefert, welche der Formel  $CuS_3$  bez.  $Cu_2S_6$  entsprechen. Die gleiche Verbindung erhält man durch Zersetzen des Kupferhypersulfid-ammons, das bekanntlich durch Lösen von Schwefelkupfer in gelbem Schwefelammon erhalten wird, ebenso aus dem Kaliumsalz der diesem zu Grunde liegenden Sulfokupfersäure. Da letztere, die in freiem Zustande übrigens nicht existenzfähig ist, der Formel  $H_2Cu_2S_7$  entspricht, so entscheidet sich Verf. bezüglich der Zusammensetzung seines Sulfids für die Formel



Dieses Kupferhexasulfid löst sich in Mehrfach-Schwefelalkalien unzersetzt auf, während es durch farbloses Schwefelalkali unter Bildung von Einfach-Schwefelkupfer grösstenteils zerlegt wird.

Behandelt man die Verbindung mit Ammoniak, so scheidet sich zunächst Schwefel ab, dann bildet sich ein dunkler Niederschlag, der nach der Extraction mit Schwefelkohlenstoff ein dunkelblaues, amorphes, annähernd der Formel  $Cu_4S_5$  entsprechendes Pulver darstellt. Letzteres kann bei  $100^\circ$  getrocknet und mit Wasser gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Dagegen verträgt Kupferhexasulfid höhere Temperaturen nicht und geht schon beim Behandeln mit siedendem Äther oder besser Schwefelkohlenstoff unter Abspaltung von Schwefel in Kupfertrisulfid über, dem Verf. die Formel



belegt. Dieses Trisulfid ist amorph, dunkelbraun und etwas beständiger als das Hexasulfid, wird aber bei etwas höherer Temperatur, z. B. schon beim Behandeln mit siedendem Alkohol zerlegt und bildet dann Einfach-Schwefelkupfer.

Nebenher erwähnt Verf., dass Kupfersulfid

durch Silbernitrat glatt in Schwefelsilber und Kupfernitrat verwandelt wird, woraus er schliesst, dass die Schwefelwasserstofffällung aus Kupferlösungen nicht, wie vielfach angenommen wird, ein Gemenge von  $CuS$ ,  $Cu_2S$  und Schwefel darstellt, sondern aus reinem  $CuS$  besteht. Kl.

**R. J. Meyer und E. Marckwald. Zur Trennung der Ceriterden aus Monazitsand.** (Berichte 33, 3003.)

Zur Reindarstellung von Cer, Didym und Lanthan eignet sich das von E. Merck unter der Bezeichnung „Cerium oxalicum oxydul. pur.“ in den Handel gebrachte Präparat. Dasselbe enthält an-nähernd 32,5 Proc. Cero-, 21,5 Proc. Didym- und 14 Proc. Lanthanoxalat.

Zur Abscheidung des Cers führt man die Oxalate in Nitrate über, was auf zwei Wegen geschehen kann. Entweder kocht man das Oxalat-gemisch mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd, wobei die Oxalsäure eliminiert wird und die Erden in einen gelben krystallinischen Niederschlag übergehen, welcher das Cer als Cerihydroxyd, gemischt mit höheren Oxyden, enthält. Der abgesaugte und gewaschene Niederschlag wird bei  $120^\circ$  getrocknet und löst sich nun glatt in concentrirter Salpetersäure zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. — Oder man trägt die Oxalate langsam in die doppelte Menge Salpetersäure (1,4) ein und erhitzt unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Säure bis zur Beendigung der Gasentwickelung. Hierbei bilden sich zunächst Oxalonitrate, welche beim weiteren Erhitzen in die reinen Nitrate übergehen. Da die salpetersauren Salze schlecht krystallisiren, so isolirt man sie in Form ihrer Ammoniumnitratdoppelsalze.

Zur Abscheidung des Cers aus dem Gemisch dieser Doppelsalze benutzen die Verf. im Wesentlichen das Witt - Theel'sche Verfahren (diese Zeitschr. 1900, 645), das bekanntlich auf der Anwendung von Ammoniumpersulfat beruht, lösen jedoch den erhaltenen, aus basischem Cerisulfat, Calciumsulfat und sehr geringen Mengen Didym- und Lanthansalz bestehenden Niederschlag in concentrirter Salpetersäure, scheiden das Cer aus dieser Lösung durch Ammoniumnitratlösung ab und wiederholen dieses Verfahren noch einige Male. Die erhaltenen Krystalle sind frei von Didym und Lanthan. — Die letzteren werden aus dem Filtrat von der Witt - Theel'schen Trennung nach Muthmann und Rölig (Berichte 31, 1721) gewonnen, indem man in die mit Hülfe eines Wasserdampfstroms bewegte Flüssigkeit fein gepulverte Kaliumsulfat einträgt, bis eine Probe des Filtrats bei der spektroskopischen Untersuchung die Didym-linien nur noch schwach erkennen lässt. Der von der Flüssigkeit noch in der Hitze abgetrennte Niederschlag wird mit der fünffachen Menge Salpetersäure gekocht und dann schnell in siedendes Wasser eingetragen, wobei klare Lösung eintritt. Die erhaltene Nitratlösung wird mit Ammonium-oxalat und Ammoniak versetzt und die abgeschiedenen, von Yttererden freien Oxalate durch Kochen mit starker Salpetersäure in Nitrate verwandelt.

Zur Abscheidung des Didym wird nun nach Muthmann-Rölig fractionirt, mit Magnesia gefällt, und zwar setzt man so lange fein gepulverte

Magnesia zu der siedenden Lösung, bis die abfiltrirte Lösung keine Absorptionslinien mehr zeigt. Die Operation wird dann noch zwei Mal wiederholt, und der jetzt äusserst geringe Mengen anderer seltener Erden enthaltende Niederschlag zur Abscheidung der Magnesia in Salzsäure gelöst, und mit Ammoniak und Oxalsäure ebenfalls wiederholt gefällt. — Das Lanthan endlich erhält man aus dem Filtrat durch Ausfällen mit Chlorammonium und Ammoniumoxalat.

Aus 400 g Ausgangsmaterial, welches 25 Proc. Wasser enthielt, wurden nach diesem Verfahren erhalten: 130 g Cer-, 86 g Didym- und 56 g Lanthanoxalat.

Kl.

### Analytische Chemie.

**F. Hillebrand u. N. Stokes. Der relative Werth der Mitscherlich'schen und der Fluorwasserstoffsäuremethode zur Bestimmung von zweiwertigem Eisen.** (Z. f. anorgan. Chem. 25, 326.)

Zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd in unlöslichen Silikaten bedient man sich neben der auf dem Erhitzen der Substanz mit Schwefelsäure im Rohr auf 150—200° beruhenden Mitscherlich'schen Methode auch der Flusssäuremethode. Letztere ergibt bei einer Reihe von Silikaten geringere Eisenoxydulmengen als die Bestimmung nach Mitscherlich. Man hat in diesem Fall meist angenommen, dass die bei der Flusssäuremethode erhaltenen Zahlen ungenau sind. Verf. haben aber in vorliegender Arbeit das Gegentheil nachgewiesen. Die falschen Zahlen der Mitscherlich'schen Bestimmung beruhen darauf, dass unter den angegebenen Bedingungen die in den fraglichen Mineralien sehr häufig vorkommenden Beimengungen von Sulfiden — Pyrit oder Pyrrhotin — durch das gelöste Eisenoxyd oxydiert werden, wobei der Schwefel des Sulfids in Schwefelsäure verwandelt wird. Die hierdurch bedingten Fehler veranlassten bei den untersuchten Mineralien bei Gegenwart von 0,01 Proc. Schwefel eine Maximaldifferenz von 0,18 Proc. Fe O, bei der nicht selten vorkommenden Menge von 0,1 Proc. Schwefel eine solche von 1,8 Proc. Fe O.

Kl.

**W. Göhlich. Die Eisenbestimmung in hochprozentigem Ferrum oxydatum saccharatum.** (Pharm. Zeit. 45, 815.)

Zur Bestimmung des Gesamteisens schlägt Verf. folgendes Verfahren ein: Die genau gewogene Eisenzuckermenge wird mit der gleichen Menge trockenen Natriumcarbonats vermischt und in einer kleinen Platinschale vorsichtig mit allmählich vergrösserter Flamme erhitzt. Der Zusatz des Natriumcarbonats bewirkt eine feine Vertheilung der Eisenverbindung in dem schmelzenden und verkohlenden Zucker und die Bildung einer sehr porösen Kohle. Beim Glühen verbrennt die Kohle rasch und vollständig und lässt ein rein rostfarbenes Eisenoxyd in Gestalt einer an Platschwamm erinnernden Masse zurück, die sich beim Erwärmen mit 10 ccm officineller Salzsäure leicht und vollständig löst. Eisenoxydulsalz konnte in der Lösung mit Ferricyankalium nicht nachgewiesen werden; es erspart demnach der die

schwammige Beschaffenheit des Eisenoxyds bewirkende Zusatz des Natriumcarbonats die Oxydation der salzsäuren Lösung mit Kaliumchlorat und somit auch die vollständige Vertreibung des Chlors, da der Sauerstoff der Luft in dem schwammigen Gebilde das Eisen vollständig zu oxydiren vermag. Das Glühen des Eisenzuckers ohne Natriumcarbonat dauert ziemlich lange; auch bleiben trotz längeren Glühens Kohlepärtikel zurück, die außerordentlich schwer verbrennlich sind. Ferner löst sich das missfarbene Eisenoxyd, da es compacter ist, nur schwierig in der Salzsäure.

Das Verfahren des Deutschen Arzneibuchs III, nach welchem der Eisenzucker in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Jodkalium versetzt, die Menge des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat gemessen und auf Eisen berechnet wird, giebt etwas zu niedrige Resultate, weil ein wenn auch geringer Theil des Eisenoxydsaccharates zu Oxydul reducirt und als solches nicht mit titriert wird.

Das Verfahren des neuen Deutschen Arzneibuchs IV gab mit dem obigen gut übereinstimmende Resultate. Es wurden je 1 g Eisenzucker und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure angewendet; die Aufheilung der anfangs braunrothen Lösungen ging bei allen Proben nur langsam von Statten. An Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) wurden bis zur schwachen, vorübergehend bleibenden Röthung 0,4 bis 0,6 ccm verbraucht. — Das „Aussalzen“ eines zuckerarmen, wasserunlöslichen Eisensaccharates aus den wässerigen Lösungen der Präparate durch 4 Proc. Kochsalzzusatz und 5 bis 6 Minuten dauerndes Kochen ging nicht bei allen Proben glatt von Statten.

Durch die Übereinstimmung der vom Verf. nach den verschiedenen Methoden erhaltenen analytischen Daten wird bewiesen, dass diese Methoden sowohl bei dem officinellen, ca. 3-proc., als auch bei hochprozentigem Eisenzucker Anwendung finden können.

Zum Schluss bemerkt Verf. noch, dass es ihm nicht gelang, mittels Ammoniak Eisenhydroxyd aus den Lösungen der hochprozentigen Eisensaccharate in Königswasser abzuscheiden, obwohl diese mit einem grossen Überschuss Königswasser gekocht worden waren. Der Ammoniakzusatz erfolgte im Überschuss nach dem Erkalten der hellgelben Lösungen; sie färbten sich dadurch braunroth, blieben aber auch nach 24 stündigem Stehen klar. Das hochprozentige Eisensaccharat verbätht sich Mineralsäuren gegenüber anders als das 3-proc., bei welchem nach Schmidt<sup>1)</sup> zunächst eine Abscheidung und darauf die Überführung in das entsprechende Eisenoxydsalz stattfindet. D.

**A. Fränkel. Die Untersuchung von Zinkstaub.** (Mitth. d. K. K. Technol. Gew.-Mus. Wien 10, 161.)

Verf. hat die bekannte Methode von Drewsen in der Weise modifizirt, dass er den Überschuss der Chromsäure nicht wie Drewsen mit der titerunbeständigen Eisenvitriollösung, sondern jodometrisch bestimmt. Zu ca. 1 g Zinkstaub gebe man in einer gut schliessenden, etwa 200 ccm fassenden Stöpselflasche 100 ccm  $\frac{1}{2}$  N-Kalium-

<sup>1)</sup> Pharmac. Chemie, anorg. Theil, 1898, S. 808.

bichromatlösung und 10 ccm einer Schwefelsäure 1:3 hinzu. Man schüttle darauf fünf Minuten gut um, setze weitere 10 ccm derselben Schwefelsäure zu und schüttle noch 10—15 Minuten, wobei Alles bis auf einen geringen erdigen Rückstand gelöst sein muss. Nunmehr giesse man den Inhalt der Flasche in einen  $\frac{1}{2}$  l-Kolben, spüle sorgfältig aus und fülle zur Marke auf. 50 ccm dieser Lösung versetze man mit 10 ccm Jodkaliumlösung (1:10) und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure, titre das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  N-Hyposulfitlösung zurück und rechne entsprechend um.

-g.

**Th. Moore. Die Bestimmung von Kobalt in neocaldonischen Erzen.** (Chemical News 82, 66.)

Die Erze bestehen der Hauptsache nach aus hydratisirten Oxyden des Mangans, Eisens, Aluminiums, Kobalts und Nickels; die anderen Bestandtheile wie Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Lithiumoxyd etc. sind nur in relativ geringer Menge vorhanden. Baryum und Kupfer finden sich nur selten vor. Der Gehalt an Kobalt variiert von Spuren bis zu 8 Proc. Die Menge des Nickels variiert vom Drittel bis zur Hälfte der Kobaltsmenge. Das Mineral wird nach seinem Gehalte an Kobalt verkauft. Die Trennung des Kobalts von den Oxyden des Eisens und Aluminiums geschieht allgemein in England nach der basischen Acetat-Methode. Die Bestimmung des Kobalts erfolgt dann nach zwei Methoden, elektrolytische Abscheidung des Metalls oder Fällung als Ammoniumkobaltsphosphat.

Verfasser war nur bemüht, die auszuführenden Operationen nach Möglichkeit zu vereinfachen, und giebt dann eine genaue Vorschrift zur Ausführung der Untersuchung, bezüglich deren Details auf das Original verwiesen werden muss. Dz.

**A. Müller. Schwefelwasserstoffbestimmung im Leuchtgase.** (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 43, 793.)

Verf. empfiehlt, die in Eisenhüttenlaboratorien eingeführte Cadmiumacetatmethode der Schwefelwasserstoffbestimmung auch für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgase zu verwenden. 15 l Leuchtgas sind durch einen mit Cadmiumacetlösung beschickten Kolben zu leiten. Das gebildete Cadmiumsulfid werde darauf unter Erwärmung mit Kupfersulfat umgesetzt, und empfiehlt Verf., das ausgefällt Schwefelkupfer nach Glühen an der Luft als Kupferoxyd zur Wägung zu bringen.

-g.

**O. Langkopf. Ueber den Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure.** (Pharm. Centralh. 23, 335.)

Verf. zeigt, dass Gegenwart von Citronensäure die Eisenchloridreaction auf Salicylsäure verhindert, und darum reiner Äther, welcher auch Citronensäure aufnimmt, zum Ausschütteln der Salicylsäure behufs weiteren Nachweises derselben durch Eisenchlorid unstatthaft sei. Beim Ausschütteln mit einem Gemisch gleicher Theile Äther und Petroleumäther konnte cet. par. der Nachweis in genannter Richtung aber gut geführt werden. Auch Citrate verhindern die Salicylsäurereaction mittels Eisenchlorid. Ebenso brachte Eisencitrat in einer Salicylsäurelösung keine Violettfärbung hervor, während sich Ferrisulfat und Ferrisubacetat dem

Eisenchlorid völlig gleich verhielten. Auch die Weinsäure und ihre Salze zeigten ein ähnliches Verhalten wie die Citronensäure. T.

**P. Süss. Ueber den Salicylsäurenachweis in der Milch.** (Pharm. Centralh. 23, 437.)

Die oben referirte Mittheilung von Langkopf veranlasste Verf. zu untersuchen, ob der geringe, 0,17 bis 0,2 Proc. betragende Gehalt der Kuhmilch an Citronensäure den Nachweis etwa zugesetzter Salicylsäure wesentlich beeinflusse. Er konnte eine wesentliche derartige Beeinflussung bei solchem geringen Gehalt an Citronensäure nicht constatiren.

T.

**A. Klett. Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure.** (Pharm. Centralh. 23, 452.)

Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Reaction, welche Jorissen für den Nachweis von Salicylsäure im Bier neben Maltol vorschlägt, auch bei Gegenwart von Citronensäure sehr schön gelingt. 10 ccm der zu untersuchenden Lösung werden mit vier Tropfen einer 10-proc. Natriumnitritlösung, vier Tropfen Essigsäure, sowie 1 Tropfen 10-proc. Kupfersulfatlösung versetzt; beim Kochen des Gemisches entsteht bei Gegenwart von Salicylsäure eine blutrothe Färbung.

T.

**P. Süss. Zum Nachweise von Natriummono- und Natriumbicarbonat in der Milch.** (Pharm. Centralh. 41, 465.)

Der Nachweis gelingt leicht, wenn man 100 ccm Milch mit 5 bis 10 ccm einer alkoholischen 0,2-proc. Alizarinlösung (mit 90-proc. Alkohol unter Kochen hergestellt) vermischt. Die Milch nimmt dann bei einem Gehalte von 0,1 bis 0,05 g Natriummono- oder -bicarbonat in 100 ccm eine deutliche Rosafärbung an, und ist der Farbenwechsel bei weitem charakteristischer als bei der zu gleichem Zwecke empfohlenen Rosolsäure. In ähnlicher Weise zeigt die alkoholische Alizarinlösung den gelösten Carbonatgehalt der Brunnenwässer an. Destillirtes Wasser giebt nur Gelbfärbung.

T.

**O. Langkopf. Nachweis von Kirschsaft im Himbeersaft.** (Pharm. Centralh. 23, 421.)

Der Nachweis stützt sich auf die Annahme, dass in dem Kirschsaft, da die zerstossenen Kerne mit vergohren werden, stets Spuren von Blausäure enthalten sein werden. Verf. destillirt von 100 ccm des zu prüfenden Saftes einige Kubikcentimeter ab und prüft das Destillat mit einer alkoholischen Guajakharzlösung, welche mit etwas Kupfersulfatlösung (1:10 000) versetzt ist. Durch die geringste Spur Blausäure wird in der milchigen Reactionsflüssigkeit Blaufärbung hervorgebracht. Sollte sich bei der Mischung der Flüssigkeiten Guajakharz ausscheiden, gebe man noch mehr Alkohol hinzu. Reiner Himbeersaft giebt die Reaction nicht. Es gelang der Nachweis von Kirschsaft bis zu einem Gehalt von 5 Proc. an demselben.

T.

**W. Kaupitz. Zum Nachweis von Kirschsaft im Himbeersaft.** (Pharm. Centralh. 41, 665.)

Verf. macht darauf aufmerksam, dass das Versagen der Guajakblau-Reaction (auf Anwesenheit von Blausäure im Kirschsaft beruhend), weil es auch

blausäurefreien Kirschsaft giebt, noch lange nicht eine Garantie für Reinheit des Himbeersaftes bietet; jedoch sei beim Eintritt der grünen Alkali-Reaktion eine Beimischung von Kirschsaft stark zu vermuten.

T.

**J. Walther. Carvonbestimmung in ätherischen Oelen.** (Pharm. Centralh. 41, 613.)

2 bis 5 g Carvon oder carvonhaltigen Öls werden in ein weithalsiges Kölbchen gebracht und etwa 10 g einer frisch bereiteten wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (2:3) hinzugefügt. Nach Zusatz von 25 ccm aldehydfreiem Alkohol und 2 g saurem kohlensaurem Natron wird das Kölbchen mit einem Rückflusskühler versehen und eine halbe Stunde in gelindem Sieden erhalten. Nach Abkühlung fügt man etwa 6 ccm Salzsäure hinzu, bringt die Lösung unter gutem Nachspülen und Umschütteln in einen Halbliterkolben und ist das zur Oximbildung nicht verbrauchte Hydroxylamin im aliquoten Theil der Gesamtlösung auf die früher vom Verf. angegebene Weise zu bestimmen.

T.

**A. Jolles. Kleine Beiträge zur Methodik der Harnuntersuchung.** (Z. anal. Chem. 39, 137.)

I. Über die quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Harn. Der Verf. hat die von Freund und Töpfer (Wiener klin. Rundschau 1899, S. 371) und die von Pflüger (Z. anal. Chem. 25, 599) empfohlenen Methoden einer Nachprüfung unterzogen und sie genügend genau gefunden. Nach Freund und Töpfer werden 5 ccm Harn unter Zusatz der gleichen Menge 95-proc. Alkohols auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Man extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol, verdampft den alkoholischen Extract bis fast zur Trockene und versetzt ihn mit ca. 70 ccm gesättigter ätherischer Oxalsäurelösung. Nach einiger Zeit filtrirt man den ausgeschiedenen oxalsäuren Harnstoff ab und wäscht ihn mit ca. 60—80 ccm Äther aus. In dem ausgewaschenen Niederschlage bestimmt man durch Titration mit Normallauge einerseits die an Harnstoff gebundene Oxalsäuremenge und dann nach Kjeldahl den Stickstoffgehalt. Beide Zahlen, auf Harnstoff umgerechnet, liefern ziemlich gut übereinstimmende Daten. Jolles hat diese Methode

dahin modifiziert, dass er die Stickstoffbestimmung im Azotometer mit Bromlauge ausführt. Diese Bestimmung lässt sich bedeutend rascher ausführen als die Kjeldahl'sche Stickstoffanalyse. Außerdem hat der Verf. eine Tabelle ausgearbeitet, aus welcher sich die 1 ccm Stickstoff, bei verschiedener Temperatur und Barometerdruck ablesen, entsprechenden Mengen Harnstoff entnehmen lassen.

Bei der Pflüger'schen Methode hat der Verf. constatirt, dass eine vollständige Fällung der mit Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen bereits in 4 Stunden anstatt der vorgeschlagenen 24 erfolgt. Die Bestimmung führt Jolles in folgender Weise aus:

10 ccm Harn werden in einem 100 ccm-Kölbchen mit 30 ccm Wasser und der nötigen Menge salzsäurehaltiger Phosphorwolframsäure versetzt (100 ccm Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht + 900 ccm Phosphorwolframsäure 1:10). Man erwärmt auf dem Wasserbade ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, lässt 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf. Man filtrirt durch ein trockenes Filter von schwedischem Papier und bestimmt in 25 ccm Filtrat = 2,5 ccm Harn den Stickstoffgehalt. Auch hier wendet der Verf. anstatt der Kjeldahl-Methode die Bestimmung im Azotometer an.

II. Über den Nachweis von Albumin im Harn. Nach dem Verf. eignet sich ein Reagens von folgender Zusammensetzung:

Hydrargyrum bichloratum	
corrosivum	10,0
Acidum succinicum	20,0
Natrium chloratum	20,0
Aqua destillata	500,0

vorzüglich zum Nachweis des Albumins. Dieser ist schärfer als derjenige mit Ferrocyanalium und auch als die Spiegler'sche Probe. 4—5 ccm filtrirten Harn versetzt man mit 1 ccm 30 proc. Essigsäure, fügt 4 ccm des obigen Reagens hinzu und schüttelt gut um. In gleicher Weise macht man in einem zweiten Reagensglase eine zweite Probe, indem man statt der 4 ccm Reagens 4 ccm destillirtes Wasser anwendet. Der Vergleich beider Proben gestattet mit Sicherheit den Nachweis von Eiweißspuren.

-br-.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Colonnenapparat zur continuirlichen Destillation. (No. 115 921; Zusatz zum Patente 99 379 vom 22. December 1896. Dr. Heinrich Hirzel in Leipzig-Plagwitz.)

Bei dem durch Patent 99 379 geschützten Verfahren zum Abtreiben von Rohbenzol aus Waschöl und den durch die Zusatz-Patente 112 451 und 109 915<sup>1)</sup> bekannt gewordenen Verfahren zur Destillation von Theer, Erdöl etc. wurden diese

Flüssigkeiten in Destillations-Colonnen mit einzeln mittels besonderer über den Böden liegender Dampfschlangen heizbaren Colonnenbecken behandelt. Die den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende neue Heizvorrichtung des Colonnenapparates unterscheidet sich von dem im Haupt-Patent beschriebenen darin, dass, anstatt besondere, in die Colonnenbecken eingeführte, über den Böden beliegene Heizschlangen zu verwenden, die Beckenböden selbst beliebig hohl gemacht werden, so dass diese Höhlungen direct als Heizkanäle dienen. Wie beim Haupt-Patent 99 379 bez. bei den Zusatzpatenten 109 915 und 112 451 fliesst das zu reinigende Waschöl bez. der zu destillirende Theer,

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, 307.