

B. scheint dieselbe gar nicht verstanden zu haben. Gewiss wird Jeder sofort den Unterschied erkennen zwischen meiner und der sogen. „pneumatischen“ Trocknung, er wird aber auch finden, dass davon in meinem Einspruch gar nicht die Rede ist.

ad 3. Was soll man aber zu B.'s Einwand sub 3 sagen, da mir doch die directe Trocknung mit Rauch- und Retortengasen seit December 1897 patentirt ist!

ad 4. In Heft 8, Jahrg. 1900 gab ich eine Verwerthung von Holzkohlenklein an, die B. ein Jahr später als „sein Verfahren“ bezeichnet. Dabei ist ja Nebensache, ob man das Gemisch von Holz-

kohlenstaub und brennbaren Zusätzen nachher brikettirt und verkocht. Ich verkoche direct u. zwar nicht vor der Verwerthung, sondern während derselben. B.'s Kritik, dass letztere unrationell sei, muss ich als Fachmann ablehnen. Ich habe B.'s Arbeiten über „moderne Holzverkohlungen“ auch nicht kritisirt, obgleich eine Musterverkohlungen etwas anders aussieht, als jene Arbeiten angeben.

Nach dieser Ausführung ist die Angelegenheit für mich erledigt.

Dresden-Plauen, August 1901.

Dr. Hermann Fischer.

## Referate.

### Physikalische Chemie.

**C. Benedicks.** Gibt es für den festen Aggregatzustand eine Regel entsprechend der Avogadro'schen für die Gase? Einige Bemerkungen über die Härte der Metalle und Legierungen. (Z. physikal. Chem. 36, 529.)

Es ist ziemlich sicher gestellt, dass die Härtung des Stahls darauf zurückzuführen ist, dass das in demselben enthaltene Carbid mit dem Eisen eine homogene feste Lösung bildet, während es im weichen Eisen als mechanische Beimengung vorhanden ist. Deshalb liegt die Härte des weichen Eisens zwischen der des reinen Eisens und des Carbids; die bedeutend grössere Härte des Stahls beruht auf chemischen Gründen und wird eben durch den Umstand bedingt, dass die Bestandtheile des Stahls eine feste Lösung bilden. — Nach Verf. hängt die grössere Härte der festen Carbidlösung mit dem von der gelösten Substanz ausgeübten osmotischen Druck zusammen, da ja durch die Auflösung des fremden Stoffs in einem bestimmten Raum des reinen Eisens die Zahl der vorhandenen Atome zunimmt.

Den Quotienten  $\frac{\text{Spec. Gew.}}{\text{Atomgewicht}}$ , also die relative Menge der in einem bestimmten Raum vorhandenen Atome, bezeichnet Verf. als Atomconcentration. Diese Atomconcentration ist von Bottone früher für eine Reihe einfacher Elemente berechnet und zugleich mit der Härte derselben verglichen worden, welche er dadurch bestimmte, dass er eine schnell rotirende Eisenscheibe gleich tief in die Untersuchungsobjecte eindringen liess. Die gefundenen Zahlen stimmten mit den berechneten sehr gut überein, wodurch es ziemlich sicher bewiesen ist, dass die Härte einfacher Körper von der Atomconcentration abhängig und ihr proportional ist. Demnach würde sich die Avogadro'sche Regel auch auf den festen Zustand anwenden lassen und hier formulirt werden können: Die Härte der verschiedenen einfachen Körper wächst proportional der Anzahl der Molecüle (Atome) innerhalb gleich grosser Volume (bei gleicher Temperatur).

Bei festen Lösungen scheinen alle Umstände, welche den osmotischen Druck erhöhen (abgesehen von Temperatursteigerungen) auch die Härte zu vergrössern. Das wird z. B. durch die grosse Härte des elektrolytisch gewonnenen Eisens dar-

gethan, welches Wasserstoff enthält (in einer Probe wurden 0,028 Proc. nachgewiesen) und mit diesem wahrscheinlich eine feste Lösung bildet. Die Wasserstoffmenge ist zwar absolut klein, erscheint aber, auf atomistische Verhältnisse bezogen, wesentlich erheblicher, da die angegebene Menge 0,34 Proc. Kohlenstoff äquivalent ist und ein Stahl mit diesem C-Gehalt ziemlich gut Glas ritzt. — Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch beim Chrom und Wolfram, welche im Eisen löslicher sind als Kohlenstoff und deshalb ungeachtet ihres höheren Atomgewichtes eine grössere Härte hervorbringen können; eine völlige Analogie zu dem oben geschilderten Verhalten des Wasserstoffs zeigt sich hier im Einfluss des Chroms, welches die Härte des Eisens stärker beeinflusst als das Wolfram, entsprechend dem Umstand, dass das erstere das niedrigere Atomgewicht 52, das letztere das Atomgewicht 184 besitzt. — Ebenso übt ein Zusatz von Aluminium (mit dem Atomgewicht 27) einen stärkeren Einfluss auf die Festigkeit des Kupfers aus, als die gleiche Menge Zinn (vom Atomgewicht 118). Kl.

**O. Gros.** Ueber die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceins, seiner substituirten Derivate sowie der Leukobasen derselben. (Z. physikal. Chem. 37, 156.)

Aus der umfangreichen Untersuchung sei Folgendes hervorgehoben: Eine Reihe von Leukobasen des Fluoresceins und seiner Substitutionsproducte, einer Anzahl von Triphenylmethanfarbstoffen, ferner die Leukobase des Chrysanilins und des Neutralblaus wurden in der Weise auf ihre Lichtempfindlichkeit geprüft, dass ihre ätherischen Lösungen in Thonplatten eingesaugt und dem Licht ausgesetzt wurden, nachdem zum Vergleich des Verhaltens im Dunkeln die eine Hälfte der Platte mit schwarzem rauhen Papier bedeckt war. Bei den zunächst untersuchten Verbindungen, die sämmtlich lichtempfindlich waren, zeigte sich zugleich, dass die verändernde Wirkung nicht etwa der durch das Licht bewirkten Temperaturerhöhung zuzuschreiben war, da die durch das schwarze Papier vor der Lichtwirkung geschützten und deshalb nicht oder nur wenig veränderten Theile erheblich stärker erwärmt waren als die belichteten. — Die Wirkung der verschiedenen Theile des Spectrums wurde durch Einschalten

farbiger Gläser ermittelt. Hierbei zeigte sich, dass die Färbung der Leukobasen am stärksten unter Rosa auftrat, ausserdem trat bei den meisten Leukobasen ein zweites Maximum der Färbung unter der Complementärfarbe des entsprechenden Farbstoffs ein. — Der Zusatz von Salzen bringt mit relativ wenigen Ausnahmen eine Änderung in der Geschwindigkeit der Reaction hervor. Verzögernd wirkten Kupfersalze, Chlorbaryum und Quecksilberchlorid, während die untersuchten Cadmium-, Mangan-, Blei-, Molybdän-, Wolfram-, Uran- etc. Salze Beschleunigung bewirkten. Wie erwähnt, werden die meisten Leukobasen im Dunkeln nicht oxydirt, eine Ausnahme machen jedoch bei den unter diesem Gesichtspunkt untersuchten Leukobasen des Fluoresceins die Nitroderivate, so dass die Nitrogruppe den Verbindungen eine besonders gesteigerte Oxydationsfähigkeit zu verleihen scheint.

Bei den Farbstoffen selbst beruht die Lichtempfindlichkeit ebenfalls auf Oxydation, nicht, wie zuweilen angenommen wird, auf Reduction. Der Nachweis dieser Thatsache wurde durch directe Messung des im Laufe der Belichtung verbrauchten Sauerstoffs mit Hülfe von im Original beschriebenen Apparaten geführt.

Bezüglich des Einflusses des entstandenen Farbstoffs auf die Oxydation der Leukobasen sei erwähnt, dass derselbe Anfangs beschleunigend wirkt; ebenso wird die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen sowohl wie der Farbstoffe durch die Anwesenheit fremder Farbstoffe stark erhöht. Wahrscheinlich wird diese katalytische Wirkung der Farbstoffe durch Lichtabsorption erregt; deshalb erstreckt sich die Empfindlichkeit der Leukobase nicht nur auf die von ihr selbst absorbirten Strahlen, sondern auch auf die von dem entstehenden Farbstoffe absorbirten. *Kl.*

**C. Ernst. Ueber die Katalyse des Knallgases durch colloïdales Platin.** (Z. physikal. Chem. 37, 448.)

Bekanntlich haben Bredig und Müller von Berneck (vgl. diese Zeitschr. 1900, 85) durch Zerstäubung von Platinkathoden im Lichtbogen unter Wasser eine colloïdale Platinlösung erhalten, welche den Fermenten sehr ähnliche Eigenschaften zeigte und wie diese Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zersetzte. Da nun durch die Versuche von Döbereiner, Dulong und Thenard, Böttger, Faraday und Anderen bekannt war, dass Platin, besonders in Form von Mohr, auch katalytische Wirkungen auf ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff ausübte, wobei spontane Vereinigung

der letzteren in mehr oder minder heftiger Reaction eintrat, so wurde versucht, ob auch die colloïdale Platinlösung im Stande war, die Elemente des Knallgases zur Reaction zu bringen. Die Katalyse vollzieht sich in der That in erwarteter Weise; als Reactionsproduct tritt ausschliesslich Wasser auf, im Gegensatz zu den Resultaten von Schönbein, Traube, Erlenmeyer, Engler und Anderen, welche bei langsamen Oxydationen, Traube auch beim Verbrennen von Wasserstoff, das Auftreten von Superoxyden, besonders Wasserstoffsuperoxyd und Ozon, nachgewiesen haben. — Als wahrer katalytischer Process erwies sich die Reaction dadurch, dass die colloïdale Platinlösung auch durch die Katalyse ihrer millionenfachen molaren Menge nicht an Activität verliert, und die Analogie mit der Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes und weiterhin mit der katalytischen Wirkung der Fermente tritt auch hier wieder in der mehr oder minder hemmenden Wirkung einer Reihe von als Fermentgifte wirkenden Stoffen ein. Die Wirkung dieser Stoffe ist quantitativ verschieden, am stärksten wird die Katalyse durch den Einfluss von Blausäure, Jodecyan und Natriumthiosulfat beeinträchtigt, am wenigsten durch arsenige Säure und Phenol, ganz wie es auch von Bredig bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beobachtet worden ist. Ameisensäure dagegen steigert die katalytische Wirkung, trotzdem sie einen Theil des Platins in Flocken ausscheidet, was übrigens neuerdings auch bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung beobachtet worden ist. — Im Übrigen ist die in der Zeiteinheit vereinigte Knallgasmenge der absoluten Platinmenge direct proportional und, soweit es sich um ein Gas handelt, dessen Bestandtheile genau der Zusammensetzung des Knallgases entsprechen, auch direct proportional der Concentration des Gases. Ist ein Überschuss von Wasserstoff oder Sauerstoff vorhanden, so verhält sich derselbe lediglich als Verdünnungsmittel. Der Temperaturcoefficient ist sehr klein und wird bei höheren Temperaturen negativ. *Kl.*

**H. G. Greenish und Upsher Smith. Ueber die Löslichkeit einiger wichtiger Salze.** (Pharm. Journal 66, 774, 806 ff.)

Die Verfasser haben die Löslichkeit einer grösseren Anzahl von häufig gebrauchten Verbindungen genau bestimmt und dabei verschiedene, mehr oder weniger grosse Abweichungen von den Angaben der Arznei- und Lehrbücher gefunden. Die Ergebnisse der Arbeit sind aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen.

Ein Theil	löst sich bei		in Theilen Wasser
	° F.	° C.	
Ammoncarbonat, $N_3H_{11}C_2O_5$ . . . . .	62	16,6	3,94
Kaliumbicarbonat, $KHCO_3$ . . . . .	61	16	3,21
Natriumbicarbonat, $NaHCO_3$ . . . . .	60	15,5	11,08
Kaliumcarbonat (83,5 Proc. $K_2CO_3$ ) . . . . .	60	15,5	0,75
Natriumcarbonat, $Na_2CO_3 + 10H_2O$ . . . . .	59	15	1,66
Lithiumcarbonat, $Li_2CO_3$ . . . . .	60	15,5	72,8
Ammonphosphat $(NH_4)_2HPO_4$ . . . . .	58,5	14,7	0,76
Natriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ . . . . .	59	15	6
Kaliumnitrat, $KNO_3$ . . . . .	60	15,5	3,77
Kaliumpermanganat, $KMnO_4$ . . . . .	60	15,5	18,7

Ein Theil	löst sich bei		in Theilen Wasser
	° F.	° C.	
Natriumarseniat, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ . . . . .	60	15,5	4,88
Natriumhypophosphit (85 Proc. $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) . . . . .	60	15,5	0,78
Natriumnitrit, $\text{NaNO}_2$ . . . . .	60	15,5	1,36
Natriumsalicylat ( $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COONa}$ ) <sub>2</sub> + $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	59,5	15,3	0,88
Natriumsulfit (93 Proc. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) . . . . .	60	15,5	1,86
Natriumsulfophenylat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONa} + 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	58,5	14,7	5,48
Bleiacetat, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	60	15,5	2,37
Kaliacetat (90 Proc. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$ ) . . . . .	59	15	0,379
Kaliumchlorat, $\text{KClO}_3$ . . . . .	60	15,5	16,53
Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3$ . . . . .	60,5	15,8	9,93
Ammonbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO} \cdot \text{NH}_4$ . . . . .	58	14,4	5,1
Natriumbenzoat (97 Proc. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COONa}$ ) . . . . .	59,5	15,3	1,68
Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	61,75	16,5	23,69
Kaliumsulfat, $\text{K}_2\text{SO}_4$ . . . . .	60,5	15,8	9,65
Natriumsulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	58,5	14,7	2,88
Natriumsulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	59,5	15,3	2,68
Natriumsulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	60,5	15,8	2,44
Kalk, $\text{CaO}$ . . . . .	60	15,5	780
Kalkhydrat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . . . . .	60	15,5	590
Kaliumhydroxyd (87,5 Proc. $\text{KOH}$ ) . . . . .	60	15,5	0,772
Kaliumcitrat (94 Proc. $\text{C}_3\text{H}_4\text{OH} \cdot (\text{COOK})_3$ ) . . . . .	60	15,5	0,61
Kaliumtartrat ( $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) <sub>2</sub> + $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	62	16,6	0,658
Kaliumbitartrat (97 Proc. $(\text{CH} \cdot \text{OH})_2\text{COOK} \cdot \text{COOH}$ ) . . . . .	58	14,4	218,6
Natriumkaliumtartrat $(\text{CHOH})_2 \cdot \text{COONa} \cdot \text{COOK} + 4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	59	15	1,392

D.

#### C. N. Riiber. Eine Modification des Landsberger- schen Apparates zur Bestimmung der Siede- punktserhöhung. (Berichte 34, 1060.)

Die Landsberger'sche Methode leidet an dem Übelstand, dass man zu ihrer Ausführung nicht unerhebliche Mengen reiner Lösungsmittel verbraucht. Dieser Fehler wird in dem neuen Apparat des Verf. vermieden. Hier werden die Dämpfe des Lösungsmittels in einem kleinen Glas-  
kolben von etwa 200 ccm Inhalt entwickelt, ge-  
langen durch ein Steigrohr in das zur eigentlichen  
Bestimmung dienende, mit Thermometer versehene  
Gefäß, in welchem sie die zu untersuchende Lö-  
sung durchströmen und welches sie durch eine  
seitlich angebrachte Öffnung wieder verlassen.  
Von hier gelangen sie in einen zwischen Entwick-  
lungs- und Bestimmungsgefäß angebrachten Kugel-  
kühler, werden condensirt und fließen dann in  
das Entwicklungsgefäß zurück. Zum Ausgleich  
des Druckes dient ein zwischen Kühler und Ent-  
wickelungskolben seitlich angesetztes Glasrohr.

Kl.

#### Analytische Chemie.

##### J. M. Camp. Phosphor in Koks und Kohle. (Stahl u. Eisen 21, 640.)

Verf. giebt ein vereinfachtes Verfahren zur Be-  
stimmung von Schwefel und Phosphor in Koks  
und Kohle. Die fein zerkleinerte Koksprobe wird  
eine Stunde lang bei 100° getrocknet, 5 g der  
Substanz in der Muffel verascht, der Rückstand  
in einen 30 ccm fassenden Platintiegel gebracht,  
5 ccm Salzsäure und 10 ccm Flusssäure zugesetzt  
und gelinde erhitzt. In 20–30 Minuten ist die  
Flüssigkeit verdampft; man nimmt mit 15 ccm  
verdünnter Salzsäure auf, bringt den Tiegel-  
inhalt in ein Becherglas, giebt einen Zusatz von  
5 ccm starker Salpetersäure, verdünnt mit Wasser  
auf ca. 75 ccm und kocht 1–2 Minuten. Die  
von Kieselsäure und Kohlenresten abfiltrirte Lösung

wird mit 25 ccm starkem Ammoniak versetzt, der  
ausfallende Niederschlag von Eisenhydroxyd und  
Thonerde in Salpetersäure gelöst, nach Zugabe von  
5 ccm überschüssiger Salpetersäure auf 85° er-  
hitzt und mit 75 ccm Molybdatlösung gefällt.  
Nach fünf Minuten langem Rühren wird durch ein  
gewogenes Filter filtrirt, der Niederschlag mit  
2-proc. Salpetersäure gewaschen und 1 Stunde bei  
115–130° getrocknet. 1,63 Proc. seines Ge-  
wichtes wird als Phosphor gerechnet. Kohle wird  
erst im Platintiegel verkocht und dann wie oben  
verfahren.

Dz.

##### J. M. Camp. Bestimmung von Phosphor in arsenhaltigen Erzen, Eisen und Stahl. (Stahl u. Eisen 21, 692.)

Versuche zur Ausarbeitung einer handlichen Me-  
thode für die Bestimmung des Phosphors in arsen-  
haltigen Materialien führten den Verfasser zu dem  
folgenden Verfahren: 5 g der getrockneten und  
pulverisirten Substanz werden mit 50 ccm conc.  
Salzsäure in ein bedecktes Porzellanschälchen ge-  
bracht, 30 Minuten gekocht, die Lösung verdünnt  
und in eine zweite Porzellanschale filtrirt. Das  
Filtrat (A), welches alles Arsen enthält, wird auf  
dem Wasserbade über Nacht zur Trockne ver-  
dampft, hierauf 2 g Oxalsäure und 50 ccm conc.  
Salzsäure zugesetzt und wieder zur Trocknis ge-  
bracht. Man nimmt den Rückstand nun mit  
30 ccm conc. Salzsäure auf, dampft bis zum Auf-  
treten von unlöslichem Ferrichlorid ein, versetzt  
mit 10 ccm starker Salpetersäure, verdünnt, filtrirt  
und wäscht mit 2-proc. Salpetersäure.

Das bei der Behandlung der ursprünglichen  
Substanz mit conc. Salzsäure ungelöst gebliebene (B)  
wird verbrannt, mit Carbonaten geschmolzen und  
die Schmelze um einen Platindraht erstarren ge-  
lassen. Die Hauptmenge der Schmelze wird beim  
nachfolgenden Anwärmen mit dem Drahte heraus-  
gehoben, in warmes Wasser gegeben und die voll-

ständige Lösung durch Salzsäurezusatz und Erwärmen herbeigeführt. Die Lösung wird auf dem Sandbade eingedampft, mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen und die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt. Das erhaltene Filtrat wird mit der Endlösung bei der Behandlung von (A) vereinigt und die Bestimmung der Phosphorsäure nun vorgenommen. Dz.

**F. Ibbotson und Harry Brearly. Die Bestimmung des Phosphors im Stahl und Eisen.** (Chem. News 83, 122.)

Die Verfasser hatten vor einiger Zeit (Chem. News 82, 55. Diese Ztschr. 1900, 1185) ein Verfahren zur Bestimmung des Phosphors im Eisen und Stahl angegeben. Bald nach der Veröffentlichung desselben wurden sie benachrichtigt, dass bei der Anwendung ihrer Methode bei Roheisen ungenaue Resultate erhalten würden. Verf. zeigen nun an 4 Proben Roheisen, dass dies nicht der Fall ist. Es kommt vor, dass Stahl mit 2—3 Proc. Chrom sich nicht völlig in Salpetersäure (spec. Gew. 1,20) löst. In diesem Falle kann man 5 ccm verd. Schwefelsäure (1:3) oder etwas Flusssäure hinzufügen; am besten ist es aber, man verdünnt, nachdem die Reaction scheinbar aufgehört hatte, die Flüssigkeit mit ihrem Volumen von heissem Wasser. Wird die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ MoO}_3$  durch eine essigsaure Lösung von Bleiacetat gefällt, so scheidet sich ein Doppelsalz von der Formel  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 + 24 \text{ PbMoO}_4$  aus, welches 0,644 Proc. P enthält. Arsen fällt bei dieser Bestimmungsweise nicht mit aus. Dz.

**H. Pellet. Die Bestimmung des Schwefels.** (Nach Stahl und Eisen 21, 471.)

Verf. bespricht in ausführlicher Weise die Schwefelbestimmung in rohen und gerösteten Pyriten, in Steinen, Schlacken, Zuschlägen, Kohle, Koks u. s. w. Er theilt die Methoden zur Bestimmung des Schwefels in mehrere Klassen ein: 1. Verfahren, bei welchen der Schwefel durch Gase (Luft, Sauerstoff, Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen) zu schwefeliger Säure bez. Schwefelsäure oxydirt wird. 2. Verfahren, bei welchen der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt wird; weitere nasse Verfahren durch Behandlung der Substanz mit Salpetersäure, Königswasser, Brom u. s. w. und trockene Verfahren, bei welchen durch Schmelzen der Schwefel in Form von löslichen Sulfaten erhalten wird. Anschliessend daran bespricht der Verf. die Methoden zur Trennung von Sulfid- und Sulfat-Schwefel. Nach den Erfahrungen des Verf. ist die Oxydation bei den meisten nassen Methoden unvollständig, namentlich sobald grössere Schwefelmengen vorhanden sind. Bei Brennmaterien hindert die Kohle die vollständige Überführung des Schwefels, bei Pyriten stört das Eisen. Für die trockenen Verfahren ergibt sich, dass die Substanz sehr fein zerkleinert und mit den Flussmitteln sorgfältig gemischt sein muss. Schwefelhaltige Gase dürfen zum Erhitzen des Tiegels nicht benutzt werden. Jede Berührung mit den Wandungen der Muffel muss auch vermieden werden, weil sich immer Sulfate in der Muffel bilden. Die Schmelzung soll nur 5—7 Mi-

nuten dauern, die Muffel muss also gut heiss sein. Das Eindampfen zur Entfernung der Kieselsäure hält er für unnöthig. In sauren Lösungen ist grosser Baryumüberschuss zu vermeiden. Die trockenen Methoden geben allen Schwefel, der als Sulfid, organisch gebundener Schwefel oder als Sulfat vorhanden ist. Bei Bestimmung des unlöslichen Sulfat-Schwefels ist die Chloratmethode unbrauchbar, hingegen die von Eschka mit Ammonitrat verwendbar; gute Resultate giebt auch Liebig's Methode und die mit Natriumchlorid. Für den Sulfidschwefel ist nur letztere brauchbar. — Die vom Verf. vorgeschlagene Methode besteht in einer Schmelzung der Substanz (1 g) mit  $\text{KNO}_3$  (10 g) und Alkalicarbonat (20 g). Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure bestimmt. Die Bestimmung dauert weniger als eine Stunde. Zur Bestimmung des „schädlichen“ Schwefels verbrennt man die Kohle, bestimmt den Sulfat-Schwefel; die Differenz gegen den Sulfat-Schwefel ist der schädliche. Dz.

**G. Auchy. Schwefelbestimmung in Schmiedeeisen und Stahl.** (Stahl u. Eisen 21, 640.)

Blair hat darauf hingewiesen, dass bei der Bestimmung des Schwefels durch die Königswassermethode Fehler vermieden werden können bei Anwendung von concentrirten Baryumchloridlösungen. Verf. zeigt nun, dass bei kohlenstoffarmen Eisen- und Stahlsorten, die in conc. Salpetersäure löslich sind, Verluste durch Entweichen von Schwefel entstehen; durch langsames Lösen der Spähne lassen sich diese jedoch vermeiden. Bei den Methoden durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff entstehen Fehler durch Bildung schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe. Verf. fand in Stahlsorten mit 0,015 bis 0,09 Proc. S stets zu niedrige Zahlen. Nach seinem Vorschlage soll man bei einer Reihe Proben den grössten Fehler ermitteln und die Hälfte dieses Betrages als Correctur benutzen. Um das Mitreissen von Eisen durch den Baryumsulfatniederschlag bei der Königswassermethode zu verhindern, schlug Arnold vor, die Fällung in der Kälte vorzunehmen. Nach dem Verf. ist die Fällung aber dann unvollständig. Bei kohlenstoffreichen Stahlsorten müssen trotzdem bei der Königswassermethode Schwefelverluste auftreten und der Salpetersäure etwas Salzsäure hinzugefügt werden, wenn der Stahl vollständig in Lösung gehen soll. Dz.

**C. Hartleb. Schwefelsäurebestimmung im Trinkwasser.** (Pharm. Ztg. 46, 501.)

Zur titrimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsäurereichen Trinkwässern empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: 100 ccm des zu untersuchenden Wassers giebt man in ein Kölbchen von 300 ccm, setzt, je nach dem Befunde einer qualitativen Vorprüfung, 10—20 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Baryumchloridlösung hinzu und kocht 4—5 Minuten; dann filtrirt man einige ccm ab, wäscht das Filter mit destillirtem Wasser und prüft das Filtrat mit etwa 0,5 ccm der Barytlösung auf Schwefelsäure. Entsteht noch eine Reaction, so fügt man zum Kölbcheninhalt noch 4—5 ccm Barytlösung, kocht einige Minuten und wiederholt die Zugabe, bis

schliesslich ein Überschuss an Baryumchlorid vorhanden. Nun titirt man den letzteren mit einer empirischen, vorher (mit Silbernitrat als Indicator) gegen die Baryumchloridlösung eingestellten Kaliumchromatlösung (etwa 9,8 g im Liter) zurück, bis ein Tropfen des K ölbecheninhaltes auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen Zehntel-Silberlösung einen schwach gelb gefärbten Niederschlag erzeugt. Die zum Zurücktitriren des Überschusses verbrauchte Menge Kaliumchromat rechnet man auf  $\frac{1}{10}$  N.-Lösung um und zieht dieselbe von der des Baryumchlorids ab. Der Rest ergibt, mit 0,004 multiplicirt, die Menge  $\text{SO}_3$  in 100 ccm Wasser. D.

**L. W. Winkler. Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure in natürlichen Wassern.** (Z. anal. Chem. 40, 465.)

L. W. Andrews (Amer. chem. Journal 2, 567, vergl. auch Z. anal. Chem. 29, 684) hat zur Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten empfohlen, die Lösung derselben mit überschüssigem, in Salzsäure gelösten Baryumchromat zu versetzen, alsdann mit Ammoniak oder Calciumcarbonat zu neutralisiren und im Filtrate die der Schwefelsäure äquivalente Menge Chromsäure jodometrisch zu bestimmen. Hierzu versetzt man einen aliquoten Theil des Filtrates mit Jodkaliumlösung, säuert mit Salzsäure an und titirt das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. (Vergl. hierzu die von Baumann empfohlene gasvolumetrische Bestimmung der Chromsäure, diese Zeitschrift 1891, 135, 203 und 328.)

Für die Bestimmung der Schwefelsäure in natürlichen Wassern ist diese Methode nicht gut geeignet, da in der Verdünnung die Reduction der Chromsäure durch die Jodwasserstoffsäure sehr langsam vorgeht. Andrews hat deshalb seine Methode zu einer colorimetrischen umgebildet, indem er die Bestimmung der der Schwefelsäure äquivalenten Chromsäure bewirkt durch den Vergleich mit einer Kaliumpyrochromatlösung von bekanntem Gehalt und gleicher Farbenintensität.

Winkler hat dieses colorimetrische Verfahren geprüft und gefunden, dass es eine rasche angenäherte Bestimmung der Schwefelsäure in Wassern gestattet. Die Resultate differiren um 1—2 mg  $\text{SO}_3$  für 1000 ccm von den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen Resultaten.

Diese Genauigkeit genügt für die hygienische Beurtheilung von Trinkwassern. -br-

**Lührig. Ueber die maassanalytische Bestimmung der Borsäure.** (Pharm. Centralh. 42, 50.)

Verf. zeigt, dass die in ihrer Ausführung überaus einfache Jörgensen'sche Methode der Borsäurebestimmung hinreichend genaue Werthe liefert und dass sie, worauf auch schon Beythien und Hempel hingewiesen haben, bei der Untersuchung borsäurehaltiger Fleischwaren unbedenklich benutzt werden kann. Die Combination der Gladding'schen Methode mit der Jörgensen'schen bietet keinen Vortheil bezüglich Erhöhung der Genauigkeit, macht aber die Arbeit umständlicher und zeitraubender. — T.

**W. Richards, McCaffrey und H. Bisbee: Die Occlusion von Magnesiumoxalat durch Calciumoxalat und die Löslichkeit von Calciumoxalat.** (Z. anorg. Chem. 28, 71.)

Aus der von Richards gemachten Annahme, dass die Occlusion auf der Vertheilung eines nicht dissociirten Körpers zwischen der flüssigen und der sich bildenden festen Phase beruht, folgt, dass die bei der Fällung einer magnesiumhaltigen Kalklösung durch Oxalsäure mitgerissene Magnesiummenge durch Versuchsbedingungen vermindert wird, welche die Menge des nicht dissociirten Magnesiumoxalats in der Lösung verringern. Dazu kann die Anwesenheit von Wasserstoffionen, die Vergrößerung der Condensation der Ammonsalze, welche bekanntlich mit dem Magnesium complexe Salze bilden, und stärkere Verdünnung dienen. Im ersteren Fall bleibt natürlich die Fällung des Calciums unvollständig, der letztere führt Complicationen dadurch herbei, dass Calciumoxalat in reinem Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist. Die Löslichkeit des Salzes wurde zu ungefähr 6,0 mg pro Liter bei 18° gefunden. Herabgedrückt wird dieselbe durch den Zusatz von Ammonsalzen, der demnach nach beiden Richtungen hin der quantitativen Trennung des Calciums und Magnesiums förderlich ist.

Zweckmässig verfährt man in der Weise, dass die zu fällende Lösung das Magnesium in einer Concentration enthält, welche nicht grösser ist, als  $\frac{1}{50}$  normal; das Lösungsgemisch wird dann mit der etwa zehnfach äquivalenten Menge Ammoniumchlorid versetzt und eine zur Bindung des Calciums ausreichende Menge Oxalsäure zugegeben. Man kann auch zunächst die Dissociation der Oxalsäure durch Zusatz der drei- bis vierfach äquivalenten Menge Salzsäure herabdrücken, welche durch allmählichen Zusatz von Ammoniak zu der kochenden Lösung im Laufe von etwa 30 Minuten zu neutralisiren ist. Zum Schluss giebt man einen grösseren Überschuss von Ammoniumoxalat hinzu, lässt etwa 4 Stunden absetzen und wäscht mit ammoniumoxalathaltigem Wasser aus. Längeres Stehen der Fällung ist zu vermeiden, weil besondere Versuche ergeben haben, dass sich Magnesiumoxalat auch nachträglich auf dem bereits ausgefallten Calciumoxalat niederschlägt.

Übrigens ist selbst unter diesen Verhältnissen die Trennung keine absolut quantitative. Das Filtrat enthält stets gegen 0,1—0,2 Proc. Calcium; eine annähernd gleiche Menge Magnesium findet sich im Niederschlag, so dass die Fehler sich compensiren. Kl.

**M. Rohmer. Jodometrische Bestimmung der Antimonsäure und maassanalytische Bestimmung des Antimons neben Zinn.** (Berichte 34, 1565.)

Antimonsäure lässt sich durch schweflige Säure nicht glatt reduciren, so dass die jodometrische Bestimmungsart nicht ohne Weiteres anwendbar ist, wenn das Antimon in dieser höheren Oxydationsstufe vorliegt. Wohl aber geht die Reduction glatt und rasch vor sich, wenn die Lösung Bromwasserstoffsäure enthält. — Beim Titriren der reducirten Lösung empfiehlt Verf. einen Überschuss von Jod anzuwenden und denselben mit Thiosulfat zurückzumessen.

Zinn wird nach Versuchen des Verf. auch bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure durch schweflige Säure nicht reducirt. Führt man aber in einem Gemenge von Zinnoxysalz und Antimonsäure die Reduction der letzteren durch und versucht nun in der mit Bicarbonat und der üblichen Weinsäuremenge versetzten Lösung das Antimon mit Jod zu titriren, so erhält man unrichtige Resultate, weil augenscheinlich die Oxydation des Antimons durch die Anwesenheit des Zinns verzögert wird. Diese verzögernde Wirkung wird aber aufgehoben, wenn die Lösung grosse Mengen von Weinsäure, ca. 10—20 g, enthält. Unter diesen Umständen lässt sich Antimon neben Zinnoxysal jodometrisch scharf bestimmen. *Kl.*

**C. Zengels. Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür.** (Berichte 34, 2046.)

Verf. giebt eine Abänderung der bekannten Eisenbestimmung durch Zinnchlorür an, welche bezweckt, das Zurückmessen des überschüssig zugegebenen Zinnchlorürs mit Jodlösung entbehrlich zu machen. Er bedient sich zu diesem Zweck einer Lösung von molybdänsaurem Natrium, welche mit Salzsäure im geringen Überschuss versetzt wird und mit Zinnchlorür unter Bildung von Molybdänblau reagirt. Eisenchlorür bewirkt diese Reduction nicht. Man verfährt in der Weise, dass man die zu analysirende Eisenchloridlösung mit Zinnchlorürlösung annähernd entfärbt und dann von der nun tropfenweise mit Zinnchlorür behandelten Lösung von Zeit zu Zeit 1—2 Tropfen in einer Porzellanschale mit der Molybdänlösung mischt. Die Umsetzung ist beendet, sobald die letztere blau gefärbt wird.

Bei der Bestimmung von Zinn versetzt man die Lösung desselben mit überschüssigem Eisenchlorid in abgemessener Menge und bestimmt den Überschuss in gleicher Weise mit titrirtem Zinnchlorür. *Kl.*

**A. Rosenheim und E. Huldchinsky. Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt.** (Berichte 34, 2050.)

Zur Trennung von Nickel und Kobalt benutzen Verf. das verschiedene Verhalten der beiden Metalle gegen Rhodansalze, mit welchem Kobalt relativ beständige, complexe Salze bildet, welche sich in vielen organischen Solventien leicht lösen, während Nickel vorzugsweise einfache Doppelsalze bildet, die sich ausser in Wasser nur noch in siedendem Alkohol und auch in diesem nur schwer lösen.

Zur Ausführung der Trennung versetzt man die concentrirte Nitratlösung der Metalle mit einer ausreichenden Menge Rhodanammonium, spült dann die Lösung in den bekannten Rothe'schen Schüttelapparat, wobei man dafür sorgt, dass das erhaltene Volumen der wässrigen Flüssigkeit 50 ccm nicht übersteigt, und schüttelt mit 75 ccm einer Mischung von 25 Volumen Äther und 1 Volumen Amylalkohol aus. Im Allgemeinen genügt einmaliges Ausschütteln, nur bei sehr geringen Mengen von Kobalt neben grossen Nickelmengen ist eine Wiederholung erforderlich. Die anzuwendenden Rhodanmengen sind ziemlich beträcht-

lich; bei 50 ccm Lösung muss die Flüssigkeit mindestens 12 g Rhodanammonium enthalten. Die Bestimmung der Metalle geschieht am besten elektrolytisch. Die ätherische, amylalkoholische Kobaltlösung wird hierbei zunächst mit 10-proc. Schwefelsäure ausgeschüttelt, welche das gesammte Kobalt aufnimmt. *Kl.*

**O. Brunck. Die Cyanverbindungen des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse.** (Berichte 34, 1604.)

Die Trennung des Silbers vom Kupfer durch Behandeln mit überschüssigem Cyankalium und Digeriren der Lösung mit verdünnter Salpetersäure leidet an dem Übelstand, dass Cyansilber in etwas concentrirter warmer Salpetersäure merklich löslich ist. Man muss deshalb den Säureüberschuss möglichst gering wählen, um Verluste an Silber zu vermeiden. Dabei liegt aber zugleich die Gefahr vor, dass bei geringeren Salpetersäuremengen und ungenügendem Erhitzen eine gewisse Menge des mit dem Cyansilber zunächst ausfallenden Kupfercyanids ungelöst bleibt, was natürlich ebenfalls zu unrichtigen Resultaten führen würde.

Beide Fehlerquellen werden vermieden, wenn man die cyankalische Lösung der Elektrolyse unterwirft. Die Möglichkeit, diese Trennung elektrolytisch durchzuführen, ist bereits früher nachgewiesen worden, doch sind die bei den betreffenden Versuchen angewendeten Stromstärken von 0,03—0,09 Amp. so unbequem, dass sie für den praktischen Versuch kaum in Frage kommen.

Man kann diese Verhältnisse günstiger gestalten, wenn man die Cyankaliummengen so gross wählt, dass die Dissociation des complexen Kupfersalzes praktisch gleich Null wird. Das ist der Fall, wenn der mit der zur Lösung der einfachen Cyanide eben ausreichenden Menge Cyankalium versetzten Flüssigkeit noch je 2 g Cyankalium auf 100 ccm hinzugefügt werden. Unter diesen Verhältnissen scheidet sich auch bei Spannungen von über 4 Volt und Stromdichten bis 0,5 Amp. ausschliesslich Silber aus, doch empfiehlt es sich, bei relativ grossen Kupfermengen nur 0,25 Amp. anzuwenden oder mit einem grösseren Überschuss an Cyankalium zu arbeiten. Die etwaige Bildung von Paracyan durch Zersetzung des Cyankaliums wird durch eine geringe Menge Kaliumhydroxyd vermieden, welche mit dem anodisch auftretenden Cyan Kaliumcyanat bildet. — Das Auswaschen muss ohne Stromunterbrechung erfolgen. *Kl.*

**Ernst Victor. Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten neben einander.** (Z. anal. Chem. 40, 462.)

Unter Bezugnahme auf die von Mellor angegebene Methode (vergl. diese Zeitschrift 14, 275) empfiehlt der Verfasser ein einfacheres Verfahren zur Trennung und Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten. Dasselbe beruht auf der Löslichkeit des Silbercyanats in verdünnter Salpetersäure. Von einer 10-proc. Lösung des Cyanid-Cyanatgemisches werden 10 ccm derselben in einem 100 ccm-Kölbchen mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung versetzt; man füllt zur Marke auf und filtrirt nach dem Umschütteln

durch ein trockenes Filter. In einem aliquoten Theile des Filtrates bestimmt man in salpetersaurer Lösung nach Volhard das überschüssige Silber mit  $\frac{1}{10}$ -Rhodanammoniumlösung.

Genau in derselben Weise verfährt man mit weiteren 10 ccm der obigen Lösung, nur dass nach Zusatz der  $\frac{1}{10}$ -N.-Silberlösung noch ca. 10 ccm verdünnte Salpetersäure hinzugefügt werden, um dann auf 100 ccm aufzufüllen. Die Differenz der zur Fällung verbrauchten Silberlösungen bei den beiden Bestimmungen entspricht dann dem vorhandenen Cyanat.

Das Silbercyanid ist in der stark verdünnten Salpetersäure völlig unlöslich, während das Silbercyanat hierdurch sofort im Sinne der (Seite 275) angegebenen Gleichung zerlegt wird. -br-

**A. Herzfeld. Arbeitsvorschrift des Vereinslaboratoriums für die Scheibler'sche Extractionsmethode zur Bestimmung der Polarisation der Rüben.** (Z. d. Vereins d. deutschen Zucker-Ind. 1901, 334.)

26,0 g Rübenbrei werden in Neusilberschale abgewogen und in ihr mit 3 ccm Bleiessig und einigen ccm 90-proc. Alkohol mittels eines Glasstabes gut durch einander gemischt, sodann mit 90-proc. Alkohol verlustlos in den Müller'schen Extractionsapparat übergeführt, welcher durch einen gut schliessenden Korkstopfen mit dem Extractionskolben A verbunden ist. Dieser Extractionskolben bildet eine wesentliche Verbesserung, indem derselbe zwei starke Ausbauchungen besitzt; auch wird bei heftigem Sieden des Alkohols ein Übersteigen desselben in den Rübenbrei vermieden. Die Beendigung der Extraction ist durch Prüfung mit  $\alpha$ -Naphтол festzustellen. S.

**Keidel und Rose. Beitrag zur Alkalitätsfrage.** (Deutsche Zucker-Ind. 1901, 736.)

Verf. nehmen in ihrer Arbeit Stellung zu der z. Z. viel ventilirten Frage der Alkalitätsbestimmung des Rohzuckers, indem sie das Phenolphthalein als Indicator verwerfen. Um die Unzuverlässigkeit des Phenolphthaleins in „seiner ganzen Grösse“ zu zeigen, machten sie u. A. folgenden Versuch. In einem Reagensglas wurde destillirtes Wasser, welchem Phenolphthaleinlösung zugesetzt war, zwei Minuten gekocht, wobei sich das Wasser nach einiger Zeit deutlich röthete. Die Erklärung hierfür finden Verf. in einer „hydrolytischen Dissociation“. (Diese Erscheinung beruht bekanntlich lediglich auf einer Alkaliabgabe des Glases an Wasser. Der Ref.) S.

**E. Raimann. Zur quantitativen Bestimmung kleinster Zuckermengen im Harn.** (Z. f. anal. Chem. 40, 390.)

Für die Untersuchung zuckerhaltiger Harne mit 0,1—0,2 Proc. Zucker hat Laves (Archiv für Pharmacie 1893, S. 366) eine Methode ausgearbeitet, die auf der Fällung des Zuckers mit überschüssigem Phenylhydrazin beruht.

Bei der directen Anwendung dieser Methode gelangte Raimann zu unwerthbaren Resultaten. Im Verlaufe seiner Untersuchungen konnte der Verfasser zeigen, dass unter den angegebenen Ver-

hältnissen auch aus reinen wässrigen Lösungen Dextrose nicht quantitativ als Phenylglucosazon gefällt wird. Es werden ca. 25 Proc. der Dextrose nicht ausgefällt. Weitere Fehlerquellen bei Anwendung dieser Methode bestehen darin, dass das Phenylhydrazin selbst durch Oxydation unlösliche abscheidbare Substanzen liefert, andererseits der Harn noch andere Verbindungen enthält, die gleichfalls wie die Dextrose mit Phenylhydrazin Niederschläge liefern.

Raimann gelang es nun, auf folgendem Wege genügend brauchbare Resultate zu erhalten. Gleiche Volumtheile des vergohrenen und unvergohrenen Harnes werden, wie unten angegeben, mit Phenylhydrazin gefällt. Die Differenz der gewogenen Niederschläge entspricht dem ausgefallenen Traubenzucker. Durch 14 Versuche mit zuckerfreiem Harn nach Zusatz von bekannten Mengen Dextrose fand der Verfasser, dass nach obigen Verfahren ziemlich gleichmässige Resultate erhalten werden und im Durchschnitt 49 Proc. der zugesetzten Dextrose als Osazon gefällt werden. Unter Benutzung dieser Verhältnisszahl differiren alsdann die gefundenen Procentzahlen nur um Tausendstel-Procente von dem wirklichen Procentgehalt.

500 ccm Harn werden während 24 Stunden mit guter frischer Hefe bei 34° C. vergähren gelassen. Der vergohrene Harn, sowie 500 ccm des ursprünglichen unvergohrenen Harnes werden mit je 100 ccm einer 25-proc. Bleiacetatlösung gefällt. (Die Analyse des unvergohrenen Harnes wird zweckmässig sofort vorgenommen und bis zur Fällung mit Phenylhydrazin gebracht.) Beide Portionen Harn werden nun in gleicher Weise behandelt. Nach der Fällung mit Bleiacetat wird abfiltrirt; in das Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff ein und filtrirt wiederum.

450 ccm dieses Filtrates dampft man auf dem Wasserbade vorsichtig auf ca. 100 ccm ein; man bringt in ein Messgefäss, verdünnt auf genau 120 ccm und filtrirt. 100 ccm des klaren Filtrates, entsprechend 312,5 ccm des angewandten Harns, erhitzt man nach Zusatz von 5 ccm Eisessig und 3 ccm Phenylhydrazin  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach 12stündigem Stehen wird durch ein gewogenes Filter filtrirt; den Niederschlag bringt man mittels des Filtrates quantitativ aufs Filter und wäscht ihn dann mit 50 ccm Wasser aus. Den Niederschlag trocknet man meist an der Luft und dann im Trockenkasten bei 105—110° C. bis zur Gewichtconstanz. Multiplicirt man die Differenz zwischen den gefundenen Gewichten der beiden erhaltenen Niederschläge mit 0,329, so erhält man den Procentgehalt des untersuchten Harns an Zucker. Dieser Factor ergibt sich unter Berücksichtigung der oben angegebenen Verhältnisszahl von 49 Proc. -br-

**J. Paessler u. W. Appellius. Ueber kaltlösliche Quebrachoextracte und deren chemische Analyse.** (Deutsche Gerber-Zeit. 44, No. 33 bis 42 u. 45.)

Bei der Untersuchung verschiedener kaltlöslicher Quebrachoextracte haben Verf. gefunden, dass das Wiener Hautpulver ca. 1 Proc. freie Salzsäure enthält und sich deshalb speciell für die Gerbstoff-

analyse sulfithaltiger Quebrachoextracte nicht eignet, weil im Hautfilter eine Einwirkung der Salzsäure auf die Sulfite erfolgt. Verf. geben dem neutralen Freiburger Hautpulver den Vorzug und

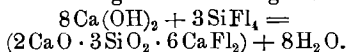
glauben ein Hautpulver wie das Wiener, welches derart chemische Umsetzungen bewirken kann, überhaupt für die Gerbstoffanalyse nicht anwenden zu dürfen. A.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Abscheidung des Fluorsiliciums aus solches enthaltenden Gasen.** (No. 123 885. Vom 22. September 1899 ab. Julius A. Reich in Wien.)

Das Verfahren betrifft die Abscheidung des Fluorsiliciums aus solches enthaltenden Gasen durch Absorption mittels der Hydrate alkalischer Erden in festem Zustande, z. B. durch blosses Überleiten der Gase über das Hydrat in zweckmässig eingerichteten Apparaten. Hierbei kann die Berührungsfläche durch dem Hydrate beigemengte andere Körper, z. B. Kochsalz, entsprechend vergrößert werden. Sobald Gas und Hydrat auch nur in oberflächliche Berührung kommen, findet stürmische und kräftige Aufnahme des Fluorsiliciums statt, während sich gleichzeitig das Hydrat durch die zwischen ihm und dem Gase eintretende chemische Reaction heftig erhitzt. Der Verlauf dieser Reaction ist theoretisch mit Sicherheit noch nicht festgestellt. So viel steht fest, dass das Fluorsilicium glattauf gebunden wird und Wasserdampf entweicht. Man könnte sich diese Reaction vielleicht durch folgende Gleichung erklären:



Die übrigen alkalischen Erdhydrate verhalten sich analog.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Abscheidung des Fluorsiliciums aus solches enthaltenden Gasen durch Absorption mittels der Hydrate der alkalischen Erden in festem Zustande.

**Elektrolytische Hydrirung, Reduction und Oxydation organischer Verbindungen.** (No. 123 554. Vom 5. November 1899 ab. Dr. Richard Nithack in Nordhausen.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Hydrirung, Reduction und Oxydation von festen, nichtleitenden, organischen Verbindungen, gekennzeichnet durch die Einwirkung elektrolytisch nascirenden Wasserstoffes oder Sauerstoffes auf die zu Elektroden geformten Gemische der pulverförmigen organischen Verbindungen mit pulverförmigen Leitern erster Klasse.

**Reduction von Nitro- und Azokörpern unter Verwendung von Zinn.** (No. 123 813) Vom 30. März 1900 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.)

Metallisches Zinn ist nur dann zur Reduction von Nitro- und Azokörpern technisch verwendbar, wenn es aus den Reductionslaugen auf directem Wege völlig wiedergewinnbar ist, so dass also mit einer verhältnissmässig geringen Menge Zinn grosse Mengen genannter Körper reducirt werden können.

Bis heute aber fehlte eine leicht durchführbare Methode zur directen Wiedergewinnung des Zinns. Nach den Erfindern lässt sich nun das Zinn selbst aus stark salzsauren zinnhaltigen Laugen reducirter Nitro- und Azokörper dann auch unter Anwendung hoher Stromdichten fällen, wenn man die Reduction dieser Verbindungen so leitet, dass das reducirende Zinn nur in das Chlorür übergeführt wird und als solches sich mit den Aminen in Lösung befindet. Während nämlich bei der Elektrolyse von zinnchloridhaltigen Reductionslaugen 20 Proc. der Stromarbeit verloren gehen, wird, wie beobachtet, bei der Regeneration zinnchlorürhaltiger Flüssigkeiten die Stromenergie fast vollkommen ausgenutzt. Dazu kommt, dass die Zinnchloriddoppelsalze der Amine in der Regel viel schwerer löslich sind als die Zinnchlorürverbindungen. Man reducirt in Salzsäure stets mit der zur Bildung von Zinnchlorür berechneten Menge Zinn, wobei sich immer Zinn in Überschuss befinden soll. Nach Beendigung der Reduction kann das Zinn direct aus der salzsauren Lösung mit einer Stromdichte bis 1800 Ampère gefällt werden, ohne dass elektrolytische Wasserstoffentwicklung auftritt, so dass also keine Stromarbeit verloren geht. In den Laugen sind nach der Entzinnung nur die reinen salzsauren Amine enthalten.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Reduction von Nitro- und Azoverbindungen mittels Zinn und Salzsäure unter Wiedergewinnung des Zinns, dadurch gekennzeichnet, dass man durch überschüssiges Zinn die vorwiegende Bildung von Zinnchlorür bewirkt und dann das Zinn aus der Lösung elektrolytisch fällt.

**Darstellung von Äthylendiamincarbonat.** (No. 123 138. Vom 1. Juli 1900 ab. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin.)

Von Carbonaten organischer Basen war bisher das Äthylendiamincarbonat nicht bekannt. Leitet man in concentrirtes Äthylendiamin oder in eine ca. 20-proc. alkoholische Lösung desselben Kohlensäure, so erhält man ein dickköliges, fadenziehendes Product, das wahrscheinlich als das basische Carbonat des Äthylendiamins anzusehen ist. Setzt man das Einleiten der Kohlensäure genügend lange fort unter stetem Bewegen und Abkühlen der Masse, so bilden sich schliesslich, event. nach Zusatz einer kleinen fertigen Probe, krystallinische Ausscheidungen, und das Ganze lässt sich bei Zusatz von Alkohol auf dem Filter absaugen und mit Alkohol waschen. Das erhaltene Product lässt man an der Luft trocknen. Das Äthylendiamincarbonat ist leicht löslich in Wasser. Die Lösung reagirt kräftig alkalisch und schmeckt schwach laugenhaft. Das Carbonat ist luft- und lichtbeständig und verflüchtigt sich, im Röhrchen erhitzt, gegen 170°.