

1—5 g Schlacke (fein gepulvert) werden in 100 ccm HCl (1:1) gelöst; man lässt ca. $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Sandbade stehen, verdünnt mit kaltem Wasser auf ca. 1 Liter und titriert direct; auf diese Art können bis zu 10 Antimonbestimmungen in einer Stunde ausgeführt werden.

Einige von unseren zahlreichen Beleganalysen seien angeführt:

1. a) gravimetrisch bestimmt, Gesammt-Antimon: **83,09** Proc.
- b) volumetrisch bestimmt:
Sb als Sb_2O_3 80,71 Proc.
 $Sb - Sb_2O_4$ 2,34 - **83,05** Proc.
2. In einem anderen Handelsproduct:
a) gravimetrisch erhalten: **80,69** Proc. Sb,
b) volumetrisch erhalten durch 4 Bestimmungen: (0,5 g Subst.) 40,90 ccm, 40,80 ccm, 40,85 ccm, 40,90 ccm; im Mittel $40,86 \times 2 \times 0,987$ (Coefficient der $KMnO_4$ -Lösung) = **80,66** Proc.

Rosia (Prov. Siena), Toscana, Italien.

Zur Frage der Aichung der Normal-Aräometer.

Gelegentlich der letzten Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden wurde in der Debatte über Einführung der Aichung für Schwefelsäure-Aräometer die Grossherzogliche Prüfungsanstalt für Glasinstrumente zu Ilmenau erwähnt, welche seit Jahren Aräometer mit Eintheilung nach specifischem Gewicht und nach Graden der rationellen Baumé-Skala prüft.

Herr Dr. Lange bemerkte hierzu: „Es ist hier gesagt worden, dass bereits eine solche Prüfungskommission bestehe, und dass 30 Proc. der Aräometer geprüft werden. Dann hat sich schon jetzt die Notwendigkeit einer Aichung herausgestellt, und eine von der Reichsbehörde ausgeführte Aichung besitzt doch einen ganz anderen Werth, als die Prüfungskommission Thüringer Fabrikanten“.

Hierzu sei bemerkt, dass die Prüfungsanstalt für Glasinstrumente eine Staatsanstalt ist und ganz unabhängig steht von den Thüringer Glasinstrumenten-Fabriken. Das Personal der Anstalt, welcher Herr Professor A. Böttcher als Director vorsteht, besteht aus technisch gut geschulten Beamten. Verbunden mit dieser Prüfungsanstalt ist ein staatliches Aichamt, welches die zur Aichung zugelassenen Aräometer und chemischen Messgeräthe prüft und aicht. Werden also die Aräometer für Schwefelsäure zur Aichung zugelassen, so würde voraussichtlich auch die Grossherzogliche Prüfungsanstalt zu Ilmenau mit der Prüfung und Aichung solcher Aräometer beschäftigt werden.

Nachfolgendes Formular zeigt einen Prüfungschein, welcher zur Bescheinigung der Prüfung der nach der Baumé-Skala getheilten Aräometer benutzt wird. Es findet sich hier die Umrechnungsformel für specifisches Gewicht hinzugefügt. Vielleicht könnte man noch eine darnach berechnete kurze Tabelle beigegeben.

Prüfungsschein

des

Aräometers nach Baumé für

No.

Die Angaben des Aräometers, welches an der nach Graden der Skale nach Baumé fortschreitenden Eintheilung bei der Temperatur 15 Grad der hundertheiligen Skala das Gewicht von anzeigt, sind in der Nähe von Gewicht von

... Grad um ... Grad zu hoch, zu niedrig, fehlerfrei
... Grad um ... Grad zu hoch, zu niedrig, fehlerfrei
... Grad um ... Grad zu hoch, zu niedrig, fehlerfrei
... Grad um ... Grad zu hoch, zu niedrig, fehlerfrei

Bei dieser Prüfung wurde von unten an der Schnittlinie, welche der Flüssigkeitsspiegel mit dem Aräometer bildet, abgelesen.

Die vorstehenden Prüfungsergebnisse sind auf Grade abgerundet.

Auf dem unteren Glaskörper befinden sich aufgeätzter Amtsstempel der Prüfungsanstalt, die oben angegebene Nummer und das Gewicht des Instrumentes: Milligramm.

Ilmenau, den 190

Grossherzogl. Sächs. Prüfungsanstalt
für Glasinstrumente.

Referate.

Physikalische Chemie.

H. Biltz. Dissociation der Schwefelmoleküle S_n .
(Berichte 34, 2490.)

Dumas und Mitscherlich haben bekanntlich auf Grund ihrer Dampfdichtebestimmungen dem Schwefel die Molecularformel S_6 ertheilt, ein Resultat, welches, wie erst neuerdings bekannt geworden ist, mit Liebig's Versuchen nicht übereinstimmt. Für Temperaturen über 860° wiesen Deville und Troost die Zweiatomigkeit der Schwefelmoleküle nach. Die früheren Ver-

suche des Verf. zeigten, dass nach Dumas' Methode bei Temperaturen unterhalb 800° angestellte Bestimmungen zwar Werthe ergeben, welche complicirteren Moleküle als S_2 entsprechen; die erhaltenen Zahlen erwiesen sich aber als von der Temperatur abhängig, entsprachen bei 468° annähernd dem Moleculargewicht S_7 , nahmen bei höherer Temperatur ständig ab und liessen keinen Schluss auf eine bestimmte Moleculargrösse, also auch nicht auf die Existenz der Molekel S_6 zu.

Nachdem nun in neuerer Zeit auf kryoskopischem und ebullioskopischem Wege erwiesen war,

dass der gelöste Schwefel ausschliesslich Moleküle von der Zusammensetzung S_8 bildet, schien es wahrscheinlich, dass bei den früheren Dampfdichte-bestimmungen die untersuchten Schwefeldämpfe gleichfalls derartige Moleküle enthielten, welche mit dem Wachsen der Temperatur mehr und mehr in S_2 -Molekülen zerfielen, bis gegen 860° diese Dissociation vollständig war. Diese Ansicht hat Verfasser durch neue Versuche controlirt, indem er bei konstanter Temperatur (des siedenden Schwefels) die Dampfdichte des Schwefels unter dem wechselnden Druck von $14,0 - 589,2$ mm bestimmte. Die erhaltene Isotherme verläuft zwischen 150 und 589 mm Druck fast geradlinig und entspricht hier Werthen, welche etwas oberhalb der Moleculargrösse S_7 liegen. Bei geringerem Druck fällt die die Moleculargrösse bezeichnende Curve scharf, aber vollkommen gleichmässig, um bei 14 mm einen etwas oberhalb der Moleculargrösse S_4 liegenden Werth zu erreichen. Daraus geht hervor, dass die Dissociation der Schwefelmoleküle stetig und ohne Zwischenstadium verläuft und die Existenz selbstständiger Moleküle S_6 bez. S_7 ausgeschlossen ist. Der Schwefel bildet demnach nur zweierlei Moleküle, S_8 und S_2 , von denen die ersten allein im gelösten Zustande, die letzteren ausschliesslich oberhalb 850° existiren. Der Schwefeldampf enthält bei Temperaturen unterhalb 850° stets ein Gemenge von beiden Formen, deren relativer Gehalt von der Höhe der Temperatur abhängig ist.

Kl.

A. Coehn. Ueber kathodische Polarisation und Bildung von Legirungen. (Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 609.)

Die Tabelle der Entladungsspannungen bei normaler Ionencconcentration (Nernst, Theoretische Chemie S. 675) gilt für den Fall, dass das sich entladende Ion in den freien Zustand übergeht. Enthält aber die Lösung einen Stoff, mit dem das Ion bereits bei einem niedrigeren Potential eine Verbindung bilden kann, so findet die Entladung bereits bei einer geringeren als der in der Tabelle angegebenen Spannung statt. Als Depolarisator in diesem Sinne kann die Elektrode selbst wirken, und zwar nicht nur die Anode, welche ja sehr häufig angegriffen wird, sondern auch die Kathode; letztere besonders in dem Fall, wenn sie sich mit dem Kation legirt. Auch in diesem Fall wird sich der Legirungsvorgang durch eine Erniedrigung der Zersetzungsspannung (im Vergleich zu den Abscheidungen, bei denen keine Legirung eintritt) äussern, und zwar wird diese Erniedrigung um so stärker sein, je grösser die Neigung der Elektrode und des Kations ist, sich zu legiren. Besonders geeignet zu diesen Untersuchungen ist das Quecksilber, da hier in Folge des flüssigen Aggregatzustandes das entladene Kation Gelegenheit hat, in das Innere der Quecksilberelektrode zu dringen, die Legirung also nicht nur an der Oberfläche stattfindet. Doch lassen auch die Resultate der Versuche mit festen Elektroden deutliche Unterschiede in der Entladungsspannung erkennen, je nachdem eine Verbindung eintritt oder nicht. Besonders beweisend sind hier die Untersuchungen über die Zersetzung von Zinklösungen gegenüber Platinkathoden, da es ja seit längerer Zeit bekannt

ist, dass das elektrolytisch auf Platin abgeschiedene Zink sich von ersterem nur unter starker Corrosion des Platins lösen lässt, ein Verhalten, das von jeher auf die Bildung einer Platin-Zinklegirung zurückgeführt wird. Die Versuche ergaben nun in der That Resultate, welche dieser Voraussetzung entsprechen. Während bei Anwendung von Silber-, Gold- und Kupferkathoden mit einer Normalelektrode verglichen sich die gleiche Potentialdifferenz von $0,445$ Volt ergab, war bei Verwendung einer Platin-Elektrode eine deutliche Erniedrigung derselben von etwa $0,02$ Volt zu bemerken; bei Quecksilberkathoden ist diese Erniedrigung, entsprechend der Leichtigkeit, mit welcher sich Zink amalgamirt, erheblich grösser; sie beträgt $0,15$ Volt.

Beim Cadmium ergibt sich die gleiche Zersetzungsspannung gegen Gold und Platin, ein Zeichen, dass das Metall mit Platin keine Legirung bildet, dagegen eine beträchtliche Erniedrigung einer Quecksilberkathode gegenüber, die nur um $0,03$ Volt hinter der des Zinks zurückbleibt, also ebenfalls die starke Tendenz des Cadmiums zur Amalgambildung anzeigt.

Beim Eisen ergibt sich eine deutliche Differenz bei Anwendung von Quecksilberkathoden gegenüber Platinkathoden; die Differenz ist aber erheblich geringer wie beim Zink und Cadmium, was mit der bekannten Thatsache gut übereinstimmt, dass Eisen sich nur schwierig mit Quecksilber verbindet.

Kupferlösungen zeigen gegen Platin und Gold einerseits, Quecksilber anderseits gemessen deutliche Differenzen; die Curven zeigen Knicke, welche vielleicht durch den Übergang von Cupri- in Cupro-Ionen bedingt werden. Die Differenzen zwischen den einzelnen Theilen der Curven sind nicht identisch, woraus eventuell auf eine verschiedene Tendenz der Cupro- und Cupri-Ionen zur Amalgamirung geschlossen werden könnte.

Silber zeigt gegen Platin und Palladium das nämliche Verhalten, gegen Gold eine beträchtliche Erniedrigung; Quecksilber zeigte die höchste Potentialdifferenz gegen Platin, geringe Erniedrigung gegen Palladium, die stärkste Erniedrigung gegen Gold, was ebenfalls gut mit der bekannten Thatsache übereinstimmt, dass Gold sich sehr leicht, Platin und Palladium sich schwieriger amalgamiren.

Wird Wasserstoff gegen verschiedene Elektroden aus Schwer- und Erdmetallen geprüft, so zeigt sich eine starke Erniedrigung nur bei Palladiumelektroden, woraus folgt, dass nur dieses Metall eine Wasserstofflegirung bildet.

Sehr auffallende Resultate ergab die Untersuchung des Kaliumhydroxyds gegen verschiedene Elektroden. Da sich Kalium mit Quecksilber sehr energisch legirt, so hätte gegenüber den Zersetzungsspannungen gegen andere Metalle hier eine beträchtliche Erniedrigung eintreten müssen. Das ist aber nicht der Fall. Es geht daraus hervor, dass das (bei $0,24$ Volt für $\frac{1}{10}$ N.-KHO) entladene Ion nicht Kalium ist. Sehr wahrscheinlich tritt hier eine Kaliumwasserstofflegirung auf, wie sie auf directem Wege von Gay-Lussac und Thénard erhalten worden ist. Auch die von letzteren Forschern gemachte Beobachtung, dass die Legirung von Quecksilber unter Wasserstoffentwicklung zerlegt

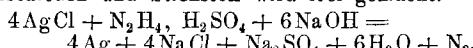
wird, stimmt mit dieser Annahme überein, da während der angenommenen Abscheidung dieser Legirung an der Quecksilberkathode fortgesetzt eine geringe Wasserstoffentwicklung zu bemerken ist. — Auf Grund theoretischer Betrachtungen kommt Verf. zu dem Schluss, dass die Kaliumwasserstofflegirung der Formel KH_2 entspricht.

Kl.

Analytische Chemie.

E. Riegler. Eine einfache, rasch ausführbare, gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Chloride, der Chlorwasserstoffsäure, des Silbers und der Phosphate. (Z. anal. Chem. 40, 633.)

Die vom Verf. angewandte Methode basirt auf der Einwirkung von Hydrazinsulfat und Natronlauge auf Chlorsilber. Es wird metallisches Silber abgeschieden und Stickstoff wird frei gemacht.



Chloride und Chlorwasserstoffsäure werden in salpetersaurer Lösung wie üblich mit salpetersaurem Silber gefällt. Lösliche Silbersalze werden mit Chlornatriumlösung gefällt. Liegt metallisches Silber vor, so wird dieses erst in verdünnter Salpetersäure gelöst. In beiden Fällen wird das erhaltene Chlorsilber abfiltrirt und gut ausgewaschen; mitsamt dem Filter bringt man dasselbe in ein Knop-Wagner'sches Azotometer. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser, 0,5 g Hydrazinsulfat und 10 ccm 10-proc. Natronlauge wird in bekannter Weise der Stickstoff entwickelt und gemessen.

Während nach der obigen Gleichung theoretisch 1 Theil Stickstoff 20,424 g Chlorsilber entspricht, fand der Verfasser bei seinen Versuchen nur das Verhältniss 1 : 20,2.

Zur Analyse der Phosphate wird eine 0,15—0,16 g P_2O_5 entsprechende Menge unter Zusatz von etwas Salpetersäure in 50—60 ccm Wasser gelöst; man fügt 1—2 g Silbernitrat, in 10 ccm Wasser gelöst, hinzu und setzt tropfenweise 10-proc. Natronlauge hinzu, bis eine Fällung von Silberphosphat auftritt. Alsdann macht man durch tropfenweisen Zusatz von 10-proc. Ammoniak alkalisch und erhitzt die Flüssigkeit während 5 Minuten zum Kochen. Nach dem Abkühlen wird filtrirt und das Silberphosphat gut ausgewaschen. Man spritzt den Niederschlag in einen Kolben und säuert mit 3 ccm concentrirter Salpetersäure an. Die so erhaltene Lösung wird mit einer Lösung von 1 g Chlornatrium in wenig Wasser umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



Das abfiltrirte Chlorsilber wird dann in der oben angegebenen Weise im Azotometer bestimmt. Nach den Bestimmungen des Verfassers entspricht 1 mg Stickstoff 3,33 mg P_2O_5 ; nach den angegebenen Gleichungen wäre das Verhältniss 1 : 3,37 in Rechnung zu setzen.

-br-

A. Gutbier. Ueber eine neue gewichtsanalytische Bestimmung des Tellurs. (Berichte 34, 2724.)

Die bisherigen Bestimmungsmethoden des Tellurs leiden an dem Übelstand, dass das aus saurer Lösung gefällte Metall sich leicht oxydirt und

dann in nicht unerheblicher Menge wieder gelöst wird, während den aus alkalischen Lösungen niedergeschlagenen Fällungen hartnäckig Alkali anhaftet. Verf. vermeidet diese Fehlerquellen, indem er das Tellur mit Hülfe von Hydrazinhydrat fällt und so verfährt, dass saure Lösungen mit Hydrazinhydrat selbst, alkalische Lösungen mit dem Chlorhydrat desselben erhitzt werden. Es gelingt so leicht, annähernd neutrale Lösungen zu erhalten, welche alkalifreie und schwieriger oxydable Tellurniederschläge liefern.

Die Fällung wird in einer Platin- oder Porzellanschale vorgenommen, die während des Erhitzens bedeckt zu halten ist, das abgeschiedene Tellur wird auf gewogenem Filter (*Gooch-Tiegel*. Ref.) gesammelt und bei 105° getrocknet. Kl.

L. Vanino und C. Griebel. Ueber die Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Schwefelarsen. (Z. anal. Chem. 40, 589.)

Ammoniumcarbonat dient bekanntlich zur Trennung des Schwefelarsens von den Sulfiden des Antimons und Zinns.

Die Frage war nun unentschieden, ob das durch Ammoniumcarbonat in Lösung gebrachte Schwefelarsen nach dem Ansäuern der Lösung als solches wieder quantitativ gefällt wird. Die Verfasser fanden, dass das Ansäuern bei Gegenwart von viel Wasser in einer verschlossenen Flasche eine quantitative Fällung des Schwefelarsens bewirkt. Es findet hier kein Verlust an Schwefelwasserstoff statt. Säuert man dagegen in concentrirter Lösung an, so geht etwas Schwefelwasserstoff verloren und zur vollständigen Ausfällung des Arsens ist dann ein Einleiten von Schwefelwasserstoff erforderlich.

-br-

F. H. van Leent. Ueber die Abscheidung und Bestimmung von kleinen Mengen Kallum in Salzgemischen. (Z. anal. Chem. 40, 569.)

Die Bestimmung des Kaliums bei Gegenwart einer grossen Menge anderer Salze bietet stets Schwierigkeiten. Hat man die Trennung so weit bewirkt, dass nur noch die Chloride des Kaliums und Natriums vorliegen, so erhält man auch direct mittels der Platinchloridmethode keine einwandfreien Resultate. Der Verfasser konnte nun die Angaben von Guibert bestätigen, dass man mittels Kobaltitrit eine vollständige und quantitative Abscheidung des Kaliums in Form der bekannten gelben unlöslichen Verbindung bewirken kann. Hierdurch erzielt man eine starke Concentration der Kaliumlösung und die Bestimmung kann nach den bekannten Methoden ausgeführt werden.

Das Kobaltreagens wird erhalten durch Auflösen von 9,58 g kryst. Kobaltchlorür unter Zusatz von 25 ccm Eisessig in 500 ccm Wasser. Ausserdem löst man 90 g Natriumnitrit gleichfalls in 500 ccm Wasser. Vor dem Gebrauch werden beide Lösungen zu gleichen Theilen gemischt.

Zur Analyse des Seewassers wendet L. 500 ccm an. Man scheidet den Gyps durch Concentration des Wassers ab, oder zweckmässiger fällt man mit Natriumcarbonat die alkalischen Erden aus, filtrirt und concentrirt das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat. Hierauf versetzt man mit 130 ccm des

obigen Gemenges von Kobaltschlörür und Natriumnitritlösung und lässt 6—7 Stunden bei 40—50° stehen. Nachdem die Lösung kalt über Nacht gestanden hat, filtrirt man am anderen Morgen die gelbe Kaliumkobaltverbindung ab. Man wäscht zunächst mit dem Reagens aus zur Entfernung der Mutterlauge und dann mit 80-proc. Alkohol, bis das Filtrat farblos abläuft.

Durch Zusatz erneuter Mengen des Reagens und Erwärmen auf 40—50° überzeugt man sich, dass das Filtrat frei von Kali ist.

Den abfiltrirten Niederschlag trocknet man und trennt ihn vom Filter.

Die Bestimmung des Kaliums kann nun durch Überführung in Kaliumperchlorat oder als Kaliumplatinchlorid erfolgen. Im ersten Falle wird der getrocknete Niederschlag mitsamt der geringen Filterasche in einer mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale mit Wasser und 5 ccm 26-proc. Salzsäure auf dem Wasserbade zersetzt. Man dampft zur Trockene ein, versetzt dann mit verdünnter Salzsäure und dampft nochmals zur Trockene ab. Man fügt nun Wasser und 7—10 ccm 18-proc. Überchlorsäure hinzu und dampft so lange ein, bis sich weisse Nebel von Überchlorsäure entwickeln.

Das vollkommene Entfernen der Salzsäure erkennt man an dem Übergang der blauen Farbe des entwässerten Kobaltschlörürs in die schön rothe des Perchlorats. Nach Weuse¹⁾ wird der Rückstand mit 10 ccm Alkohol von 96 Proc., dem 0,2 Proc. Überchlorsäure zugesetzt sind, verrieben; man filtrirt durch ein gewogenes Filter, wäscht erst mit dem Überchlorsäurealkohol aus und dann mit einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und Äther bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Nach dem Trocknen bei 120—130° wird das Kaliumperchlorat gewogen.

Für die Anwendung der Abscheidung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid wird der oben erhaltene getrocknete Niederschlag von Kobaltschlörür in einem Platintiegel gelinde gegläut, ebenso verascht man das Filter. Die gegläuteten Rückstände werden mit Wasser extrahirt; man wäscht mit Wasser, dem etwa 0,1 g Natriumchlorid zugesetzt ist, aus. Der Zusatz des Chlor-natriums verhindert das trübe Durchgehen des Kobaltoxydes durch das Filter. Das Filtrat wird zur Zersetzung des Nitrats zweimal mit Salzsäure zur Trockene abgedampft. Mit den trockenen Chloriden wird dann in bekannter Weise die Abscheidung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid ausgeführt.

-br-

E. H. Miller und R. Page. Die quantitative Bestimmung des Cadmiums. (Z. anorgan. Chem. 28, 232.)

Zur elektrolytischen Bestimmung des Cadmiums versetzt man die Chloridlösung mit Cyankalium, bis der Niederschlag gelöst und ein geringer Überschuss vorhanden ist. Die Lösung wird mit Platin-elektroden bei 0,10—0,15 Amp. ca. 16 Stunden elektrolysiert und scheidet dabei das Metall glänzend und festhaftend ab. Die Resultate sind sehr genau. Enthält die Lösung freie Salzsäure, so ist dieselbe durch Abdampfen, nicht durch Neutralisiren, zu entfernen.

Die auf der Ausfällung des Cadmiums durch Kochen mit Sodalösung beruhende Methode ist, wie alle gleichartigen Bestimmungen, mühsam und giebt selbst bei sorgsamster Arbeit nicht so gute Resultate wie die elektrolytische Bestimmung. Dagegen kann man auch gute Zahlen erhalten, wenn man das Cadmium als Cadmiumammonium-phosphat fällt. Das Salz entspricht der Formel $Cd(NH_4)_2PO_4 \cdot H_2O$ und kann bei 100 bis 103° getrocknet werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Bei der Fällung wurden folgende Bedingungen eingehalten: Die etwa 2,3 g Cd enthaltende fast neutrale Chloridlösung wird auf 150 ccm verdünnt und mit 30 bis 40 ccm einer Lösung von Di-ammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$ versetzt, welche etwa 3 g des Salzes enthält. (Diese Lösung erhält man leicht, wenn man zu dem mit Phenolphthalein versetzten käuflichen Reagens so lange Ammoniak zugiebt, bis schwache Röthung eintritt.) Die erhaltene Fällung bleibt über Nacht stehen, wird dann auf gewogenem Filter gesammelt und zunächst mit einer 1-prozentigen Lösung von Di-ammonium-phosphat, dann mit 60-prozentigem Alkohol ausgewaschen und bei 100 bis 103° getrocknet. Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure lösen und im Platintiegel als Pyrophosphat bestimmen, dagegen sind Gooch-Tiegel zu vermeiden, weil Asbest in Ammoniumphosphatlösung etwas löslich ist. (Auch Salpetersäure löst etwas Asbest und zwar selbst dann, wenn derselbe vorher mit Salpetersäure ausgekocht war.) Die Anwesenheit grösserer Mengen von Ammonsalzen ist zu vermeiden, da sie geringe Cadmiummengen auflösen. — Die Resultate sind bei Einhaltung der vorstehenden Bedingungen sehr befriedigend. Kl.

B. Bardach. Zum Nachweis von Quecksilber im Harn. (Z. anal. Chem. 40, 534.)

Der Verf. benutzt die Eigenschaft der Eiweisskörper, Verbindungen des Quecksilbers rasch zur Fällung zu bringen. 500 ccm Harn versetzt man in einem Kolben mit 1 g (staubfein) pulverisiertem reinen Eieralbumin. Nachdem Lösung eingetreten ist, wird, je nach der Acidität, mit 5—7 ccm einer 30-proc. Essigsäure angesäuert. Man stellt den Kolben in ein heißes Wasserbad, welches während 15 Minuten im flotten Sieden erhalten wird. Als dann wird filtrirt; das auf dem Filter erhaltene Coagulum wird zwischen Filterpapier getrocknet. Man bringt das Coagulum in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben, fügt 10 ccm concentrirte Salzsäure (1,12 spec. Gew.) hinzu und stellt eine 2 cm lange Kupferspirale aus 40 cm langem dünnen Draht hinein. Das mit einem Uhrglase bedeckte Kölben erwärmt man als dann $\frac{3}{4}$ Stunden lang im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Kupferspirale mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet.

Der Nachweis des Quecksilbers erfolgt dann in bekannter Weise unter Erzeugung eines Jod-quecksilberringes.

-br-

P. Beck. Eine Modification des Schumann'schen Apparates zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Cement. (Z. anal. Chem. 40, 646.)

Der Verfasser wendet als Verdrängungsflüssigkeit

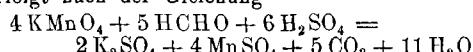
an Stelle des von Schumann benutzten Terpentinöls Tetrachlorkohlenstoff an. Dieser gewährt gegenüber dem Terpentinöl in Folge seiner Leichtflüssigkeit etc. viele Vortheile, so dass eine Bestimmung in ca. 15 Minuten ausgeführt werden kann.

Den Apparat hat der Verfasser ausserdem zweckdienlich modifizirt; derselbe ist bei C. Desaga in Heidelberg erhältlich.

-br-

L. Vanino und E. Seftter. Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds. (Z. anal. Chemie 40, 587.)

Die Verfasser vollziehen die vollständige Oxydation des Formaldehyds mit Kaliumpermanganat in stark schwefelsaurer Lösung. Der Überschuss an Permanganat wird mittels einer verdünnten Wasserstoffsperoxydlösung zurücktitriert. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung



In eine gut schliessende Stöpselflasche von ca. 250 ccm Inhalt bringt man 35 ccm $\frac{1}{5}$ -Normalkaliumpermanganatlösung (6,32 g KMnO_4 in 1000 ccm). Man verdünnt mit einer vorher hergestellten und abgekühlten Mischung von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 50 g Wasser und lässt hierzu 5 ccm einer ca. 1-proc. Formaldehydlösung langsam unter stetem Umschütteln zutropfen. Man verschliesst die Flasche und lässt unter häufigem Umschütteln ca. 10 Minuten stehen. Alsdann titriert man den Überschuss an Permanganatlösung mit einer auf diese eingestellten etwa $\frac{1}{10}$ -normalen Wasserstoffsperoxydlösung zurück.

Die Verfasser erhielten nach ihrer Methode übereinstimmende Resultate mit der von Romiju¹⁾ empfohlenen Jodmethode.

-br-

Elektrochemie.

O. Schmidt. Zur Werthbestimmung elektrischer Kraft und über die Herstellung von Gas auf elektrischem Wege. (Z. f. Elektroch. 7, 807.)

Für Länder, die, wie die Schweiz, reichliche Wasserkräfte besitzen und Kohlenmangel haben, kommt die elektrische Energie für Heizzwecke sehr in Betracht. Während für die gewöhnlichen Heizzwecke des täglichen Lebens, z. B. beim Kochherd, der Nutzeffekt selten 20 Proc. übersteigt und auch bei guten Dampfkesselfeuерungen nur 67 Proc. erreicht, fängt derselbe bei elektrischer Heizung erst bei 80 Proc. an und erreicht oft nahezu 100 Proc. Man kann auch die elektrische Energie zur vortheilhaften Herstellung von Wasser-gas verwenden und dies dem Leuchtgas bis zu 30 Proc. zumischen und auf diesem Wege die Energie den Verbrauchsstellen zuführen. Auch die elektrolytische Darstellung von Wasserstoff käme in Betracht; diese erfolgt zwar unter geringerer calorischer Ausbeute der Elektricität, dafür liefert der Wasserstoff eine bessere Lichtausbeute als Wassergas und entlastet das Rohrnetz der Gasfabriken.

Dr-

St. v. Laszczyński. Neuere Arbeiten über Sammler aus anderen Metallen als Blei. (Z. f. Elektroch. 7, 821.)

Von den neueren Vorschlägen besitzt der von T. v. Michalowski die grösste Tragweite. Dieser verwendet als positives Elektrodenmaterial Nickel-oxyd (Ni_2O_3). Für die Combination $\text{Zn}(\text{KOH})\text{Ni}_2\text{O}_3$ berechnet sich nach der Thomsen'schen Regel eine elektromotorische Kraft von 1,84 Volt. Die mittlere Entladungsgeschwindigkeit einer solchen Zelle betrug 1,6 Volt und stieg etwas mit der Länge der Entladung; doch ist das regelmässige Functionieren von ziemlich reichlichen Mengen des Elektrolyten abhängig, also nur bei stationären Batterien möglich. Aber gerade für letzteren Zweck bedarf man keiner neuen Sammlertypen, da die Blei-accumulatoren hier ihren Zweck vollkommen erfüllen. Ein leichter solider Sammler, der starke Beanspruchung verträgt, existiert immer noch nicht. Für transportable Zellen muss die Menge des Elektrolyten beschränkt werden, was möglich ist, wenn man mit unlöslichen Elektroden arbeitet. Diesen Anforderungen entsprechen die Jungner'schen Sammler, deren Elektroden poröses Kupfer (oder Cadmium) und Silberperoxyd sind. Doch sind die damit erreichbaren Spannungen zu klein (beim Kupfer 0,95 Volt) und die Materialien zu theuer. Der Edison'sche Sammler, bei dem Eisen als negatives Elektrodenmaterial verwendet wird, dürfte ebensowenig Aussichten haben. Nickel erwies sich nach Versuchen des Verf. gleichfalls nicht als geeignet, da die Capacität der Platte schon nach der ersten Ladung geringer wurde. Die Combination $\text{Zn}(\text{KHCO}_3)\text{Ni}_2\text{O}_3$ war ebenfalls nicht brauchbar, weil sich das Nickel in der Bicarbonatlösung spurenweise löste und Local-actionen verursachte.

Dr-

J. Rieder. Elektrolytische Schleifwerkzeuge.

(Z. f. Elektroch. 7, 775).

Werden Schleifkörper aus Schmirgel oder Carborundum durch Überziehen mit Graphit leitend gemacht, so können sie durch galvanische Metallablagerung auf Metallkörper aufgekittet werden. Durch Abschleifen und Anätzen lassen sich dann die Schleifkörper blosslegen, und man kann so die verschiedenartigsten Schleifwerkzeuge herstellen, die sich als sehr wirksam und dauerhaft erweisen. Dr-

Ber Suler. Beiträge zur elektrolytischen Reduktion der Nitrite. (Z. f. Elektroch. 7, 881 und 847.)

Bei der elektrolytischen Reduction der Nitrite an Zinkkathoden erhält man Ammoniak und Hydroxylamin (undersalpetrige Säure wird hierbei nicht beobachtet). Es wurden der Einfluss der Concentration, Stromdichte und Temperatur auf die Ausbeute an diesen Reductionsproducten untersucht. Er ergab sich, dass mit zunehmender Verdünnung die Ausbeute an Hydroxylamin steigt und die an Ammoniak sinkt; in gleichem Sinne wirkt Erniedrigung der Temperatur. Die beste Stromausbeute an Hydroxylamin (ca. 60 Proc.) wird bei 2 Amp. auf den qdm und bei 0° mit 5-proc. Nitritlösung erhalten. Als Anodenflüssigkeit diente bei diesen Versuchen eine conc.

¹⁾ Zeitschr. anal. Chemie 39, 60.

Natriumcarbonatlösung. Die Ermittelung der Ausbeute an Hydroxylamin geschah titrimetrisch durch kochende Fehling'sche Lösung; die Bestimmung des Ammoniaks erfolgte durch Destillation eines Theiles der Flüssigkeit mit Kupfersulfat und Kalilauge (1:3), wobei das Hydroxylamin in N_2O verwandelt wird.

Dr—

A. Chilesotti. Zur Kenntniss der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper zu Aminen. (Z. f. Elektroch. 7, 768.)

Die elektrolytische Reduction von Nitrokörpern zu Aminen ist jetzt in Folge der Verfahren von Boehringer & Söhne (diese Zeitschr. 1901, S. 64 und 142) und Elbs und Silbermann (ebenda S. 759) zu einer schönen und bequemen Darstellungsmethode ausgebildet worden. Sie beruht darauf, dass man der Kathodenflüssigkeit geringe Mengen von Salzen des Zinns, Kupfers, Eisens u. s. w. zufügt. Verf. hat das Verfahren nachgeprüft und sehr gute Material- und Stromausbeute erhalten. Als Anodenraum wurde eine Thonzelle benutzt, die mit 9-proc. Schwefelsäure beschickt war und eine Anode aus Bleiblech enthielt; als Kathode diente ein cylinderförmiges Nickeldrahtnetz. Zwischen Thonzelle und Kathode war ein Rührer angebracht. Als Kathodenflüssigkeit verwandte man verdünnte (5 Proc.) Salz- oder Schwefelsäure, die zur Begünstigung der Lösung der Nitrokörper mit etwas Alkohol versetzt wurde. Die Stromstärke betrug 19—22 Amp. auf 190 qcm bei 5—5,6 Volt Spannung; die Temperatur schwankte zwischen 20—65°. Als Zusätze zur Kathodenlauge wurden Zinnchlorür oder Kupferchlorid (1 g auf 300 ccm Lösung) angewandt. Die Ausbeuten betrugen bei Reduction von Nitrobenzol, o- und p-Nitrotoluol, Chlornitrobenzol, m-Nitranilin bis zu 98,7 Proc. d. Th., die Stromausbeute bis 96 Proc. — Zur Aufklärung der Wirksamkeit der zugesetzten Metallsalze wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, die zeigten, dass nicht ein hohes Kathodenpotential, wie es z. B. an Zink nach Elbs auftritt, die Ursache ist, denn die Reduction erfolgt auch an Kupfer mit tiefem Potential. Nitrobenzol selbst wird durch fein vertheiltes Kupfer und Säure nur mit unbedeutender Geschwindigkeit in Anilin verwandelt; auch Nitrosobenzol giebt unter diesen Umständen neben Azo- und Azoxybenzol nicht glatt Anilin. Dagegen wird Phenylhydroxylamin durch Kupferschwamm und verdünnte Salzsäure sehr glatt und schnell zu Anilin reducirt. Daher wird die elektrolytische Reduction bei Gegenwart von Metallsalzen so zu erklären sein, dass der Strom den Nitrokörper zuerst zu Azylhydroxylamin reducirt und zugleich schwammiges Metall niederschlägt. Letzteres reducirt auf rein chemischem Wege das Azylhydroxylamin mit grosser Geschwindigkeit zum Amin, dabei selbst wieder in Ionenform übergehend und sich dem Strom von Neuem darbietend.

Dr—

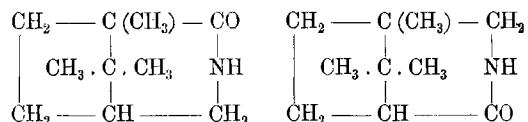
J. Möller. Ueber die elektrolytische Reduction des o-Nitroanthrachinon in alkalischer und des 1,5- und des α -Dinitroanthrachinon in saurer Lösung. (Z. f. Elektroch. 7, 797.)

o-Nitroanthrachinon in Alkohol unter Zusatz von Natriumacetat gelöst und bei Siedetemperatur an einer Nickeldrahtnetzkathode elektrolysiert (6 bis 7 Volt, 0,9 Amp. auf den qdm), giebt glatt Amidoanthrachinon, ohne dass ein Zwischenprodukt nachgewiesen werden kann (vgl. diese Zeitschr. 1901, S. 1117). 1,5-Dinitroanthrachinon und α -Dinitroanthrachinon lassen sich in saurer Lösung elektrolytisch zu den Diamidoanthrachinonen reduciren, jedoch mit schlechter Ausbeute; es entstehen Körper, die sich in Alkali mit blauer Farbe lösen und noch nicht näher untersucht sind.

Dr-

J. Tafel und K. Eckstein. Elektrolytische Reduction von Kamphersäureimid. (Berichte 34, 3274.)

J. Tafel hat vor einiger Zeit mit Hilfe seines elektrolytischen Reduktionsverfahrens mit Bleikathoden (vgl. diese Zeitschr. 1901, 37) Succinimid reducirt und als Produkte in überwiegender Menge Pyrrolidon, in sehr geringer Ausbeute Pyrrolidin erhalten. Bei der Ausdehnung der Reduktionsversuche auf Kamphersäureimid ergab sich ein ganz ähnlicher Reactionsverlauf, nur wurden hier drei Reduktionsprodukte erhalten, zwei noch sauerstoffhaltige, dem Pyrrolidon entsprechende Verbindungen, welche unter Zugrundelegung der Bredt'schen Kamphersäureformel durch die Schemata:



formulirt und als Camphidone bezeichnet werden, und die entsprechende sauerstofffreie Verbindung, Camphidin, welche an Stelle der CO-Gruppe der Camphidone eine Methylengruppe enthält. Die beiden Camphidone drehen die Ebene des polarisierten Lichts nach entgegengesetzten Richtungen, Camphidin ist rechtsdrehend.

Der sauerstoffhaltige Camphidonring ist im Gegensatz zum Pyrrolidon sehr beständig gegen Alkalien (diese Beständigkeit cyclischer Imide, die einem System von mehreren Ringen angehören, ist auch sonst beobachtet worden. Ref.). Bemerkenswerth ist, dass die fertig gebildeten Camphidone nicht zum Camphidin reducirt werden konnten, so dass die Entstehung des letzteren ohne intermediäre Bildung der Camphidone erfolgen muss.

Die Reduction wurde zweckmässig in 65-prozentiger Schwefelsäure mit 90 Amp. ausgeführt und war bei Anwendung von 75 g Kamphersäureimid in 3 Stunden beendet. Die Camphidone werden der Reaktionslösung direct durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen, das Camphidin aus der concentrirten Lösung durch Alkali gefällt.

— Die Trennung der Camphidone geschieht durch Pikrinsäure.

KI.