

Farbenreaction zwischen Einhunderttausenstel und Fünfmillionstel Eisen in schwach angesäuertener Lösung liegt, eine Menge, die viel kleiner ist, als sie je zur volumetrischen Bestimmung kommt. Da die Titration in der Kälte erfolgt, so ist die unbestrittene Behauptung, dass die Farbenreaction in der Wärme noch schwächer ist, ganz belanglos. Die optische Wirkung der beiden Farben, das Grün der Chromoxydsalze und das Violett des Eisensalicylates, welche sich als nahezu complementär gegenseitig aufheben, schmälert allerdings, wie Herr Gintl bemerkt, das Erkennen des Endpunktes der Reaction; durch den Ersatz des Bichromates durch eine Eisenoxydsalzlösung wird aber dieser Fehlerquelle wirksam begegnet. Dass man zum Zurücktitriren anstatt der Untersuchungsfüssigkeit eine auf die Thiosulfatlösung eingestellte Eisenoxydsalzlösung anwenden kann, ist wohl selbstverständlich. Mit dieser Modification entspricht meine Methode wohl den strengsten Anforderungen an die Genauigkeit einer volumetrischen Bestimmung und empfiehlt sich im Übrigen durch die bequeme und rasche Art ihrer Ausführung.

Privatlaboratorium, Veldes, Krain.

Fettgewinnung von Abwasserschlamm.

In Heft 46 der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ wird ein Vortrag des Herrn Dr. Buttenberg über obiges Thema (gehalten im Hamburger Bezirksverein) wiedergegeben. Es befindet sich darin ein Irrthum. Bis jetzt besteht nur in Cassel eine Anlage zur gewerblichen Gewinnung von Fett aus Abwasserschlamm; in Oppeln ist laut Erkundigung keine Anlage im Betrieb.

Herr Dr. Buttenberg meint, dass es erst den Bemühungen des Herrn Dr. Degener gelungen sei, eine Methode auszuarbeiten, um aus städtischem Abwasserschlamm Fett zu gewinnen. Ich möchte indessen bestreiten, dass es zu der Fettgewinnung erst der Degener'schen Patente

bedurfte, da es noch andere, vielleicht bessere und nicht patentirte Methoden gibt. Wenn die Fettgewinnung aus Abwasserschlamm früher nicht geschah, so liegt der Grund einfach darin, dass die ganzen Verhältnisse hierfür noch nicht günstig waren, solange man die Abwässer meist mit Chemikalien klärte. Trotzdem ich bereits im Jahre 1891 auf den hohen Fettgehalt des Frankfurter Klärbecken-schlamm aufmerksam machte, riet ich doch von einer Fettgewinnung ab, da sie nicht rentabel sein konnte. Ähnlich dürften die Verhältnisse auch bei anderen Städten mit Klärbecken-Anlagen gelegen haben.

Frankfurt, December 1902.

Dr. Bechold.

Zur Untersuchung von Grubenwettern.

Auf die Äusserung des Herrn Schreiber in dieser Zeitschrift Seite 1138 erwidere ich wie folgt:

Herr Schreiber verwendet bei seinem Apparat zwei Abmessbüretten mit zwei Kühlmanteln und zwei Manometern. Meine eine Bürette mit ihren drei kugelförmigen Erweiterungen dient allerdings demselben Zweck wie die beiden Büretten des Herrn Schreiber, hat aber in ihrer Construction mit den Büretten des genannten Herrn durchaus nichts zu thun, vielmehr habe ich s. Z. Herrn Schreiber mitgetheilt, dass ich, allerdings ebenfalls unter Vereinigung des Schondorff'schen und Brockmann'schen Apparates, mit einer Bürette bei geeigneter Construction derselben auszukommen hoffe, was sowohl von diesem Herrn als auch von dem ihn begleitenden Herrn Dr. Peters nur mit einem ungläubigen Lächeln aufgenommen wurde.

Für den etwas grösseren Zeitaufwand bei der Sauerstoffbestimmung entschädigt eben die grössere Einfachheit des Apparates. Auch genügt das eine Manometer vollständig, da ja immer auf das Gas in der einen Bürette eingestellt wird; der eventuelle äusserst geringe Druckunterschied in der kurzen linksseitigen Capillare kommt bei deren minimalem Rauminhalt nicht in Betracht. C. Androwsky.

Referate.

Anorganische Chemie.

H. Erdmann. Ueber Orthosalpetersäure $\text{N}(\text{OH})_3$ und die durch Wasserabspaltung daraus entstehenden Verbindungen. (Z. anorg. Chem. 82, 431.)

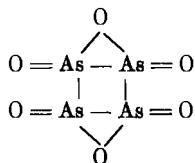
Versetzt man reine Salpetersäure mit etwas mehr Wasser, als zur Bildung der Orthosäure $\text{N}(\text{OH})_3$ erforderlich ist, und saugt durch diese Mischung, am besten im partiellen Vacuum, trockene Luft, so verdunstet nur das überschüssige Wasser und es hinterbleibt reine Orthosalpetersäure. Dieselbe bildet lange Nadeln, welche bei -35° schmelzen; sie siedet unter 18 mm Druck bei $40^\circ - 40,5^\circ$

unter Dissociation. — Achtbasische Salpetersäure $(\text{OH})_4\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{OH})_4$, das Analogon der krystallisierten Arsensäure, krystallisiert in Prismen vom Schmp. -39° ; dreibasische Salpetersäure $\text{O} = \text{N}(\text{OH})_3$ in rhombischen Tafeln vom Schmp. -34° ; durch Beimengungen höherer und niedrigerer Hydrate wird der Schmelzpunkt herabgedrückt und die erstarrte Masse bildet dem Zucker ähnliche Krystalle. — Vierbasische Salpetersäure $(\text{OH})_2 \cdot \text{NO} - \text{O} - \text{NO}(\text{OH})_2$ bildet sternförmige Aggregate vom Schmp. $-65,2^\circ$ und siedet unter 15 mm bei 48° . — Gewöhnliche Salpetersäure HNO_3 schmilzt bei -42° und siedet unter 24 mm bei $21,5^\circ$.

H. Erdmann. Ueber die Constitution des Arsen-sesquioxys. (Z. anorg. Chem. 32, 452.)

Schüttelt man ein Gemisch von 5 g fein gepulvertem Arsensesquioxyd, 20 g Zinkstaub und 200 ccm Schwefelkohlenstoff, zu dem annähernd gleiche Volumina einer Borax- oder einer Chlorammoniumlösung oder einer Chlormagnesiumlauge zugesetzt sind, anhaltend durch, so bilden sich geringe Mengen von gelbem Arsen (vgl. ds. Zeitschr. 1901, 1022), welches vom Schwefelkohlenstoff gelöst wird. Eine etwas grössere Menge desselben entsteht neben reichlichen Mengen Arsenwasserstoff, wenn ein Gemisch von 200 ccm Schwefelkohlenstoff, 200 ccm Wasser, 100 g Zinkstaub und 10 g Arsensesquioxyd unter Umschütteln mit 10 ccm 50-proc. Essigsäure versetzt wird.

Verf. schliesst aus diesen Resultaten, dass die Constitution des Arsensesquioxys der des gelben Arsens analog sei; für das letztere hat er die Formel As_4 erwiesen (vgl. loc. cit.), deren 4 Atome vermutlich zu einem Ring vereinigt sind, und in Folge dessen nimmt er an, dass ein derartiger Ring auch in dem Oxyd vorhanden ist. Die Constitution desselben würde dann der Formel



entsprechen.

Kl.

A. Skrabal. Ueber Darstellung von reinem Eisen. (Berichte 35, 3404.)

Das aus Oxalatlösung elektrolytisch gefällte Eisen enthält, wie Avery und Dales gezeigt haben, Kohlenstoff. Verf. hat in demselben auch Wasserstoff nachgewiesen. Eisen, das Verf. für frei von Kohlenstoff hält, gewinnt er in der Weise, dass er das aus der Oxalatlösung elektrolytisch abgeschiedene mit der Platin-Elektrode, auf der es abgeschieden war, als Anode in eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung von Eisensulfat oder Mohr'schem Salz einsetzte und gegen eine Platin-Kathode mit 0,4 Volt elektrolysierte. Das nun auf der letzteren niedergeschlagene Eisen zeigte krystallinische Structur, eine weisse Farbe und löste sich in verdünnter Schwefelsäure vollständig auf ohne Verbreitung des bekannten Kohlenwasserstoffgeruchs.

Kl.

W. Herz. Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden. (Z. anorgan. Chem. 32, 357.)

Wird eine alkalische Lösung von Stannihydroxyd in den Dialysator gebracht, so wandert das Zinn glatt durch die Membran desselben, ein Zeichen, dass das Zinnhydroxyd mit Alkalien wahre Salze bildet, in denen es selbst als Säure fungirt. Antimon verhält sich ebenso.

Verf. hatte früher nachgewiesen, dass frisch gefälltes Zinkhydroxyd nach dem Auflösen in Alkalilauge zur Diffusion kaum fähig ist, dagegen wandert das Zink in grosser Menge durch die Membran des Dialysators, wenn man eine alkalische Lösung von Zinkhydroxyd verwendet, die in der Weise hergestellt wird, dass eine Zinksalzlösung

mit Ammoniak gefällt, das abgeschiedene Hydroxyd ausgewaschen, getrocknet und mit überschüssiger Natronlauge geschüttelt wird. Auch eine in gleicher Weise hergestellte Lösung von Berylliumhydroxyd zeigt das gleiche Verhalten, während eine alkalische Lösung von frisch gefälltem Berylliumhydroxyd nicht diffundirt. Diese Hydroxyde scheinen demnach beim Trocknen eine chemische Veränderung zu erleiden.

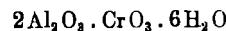
Kl.

M. Gröger. Ueber Aluminiumchromat. (Berichte 35, 3420.)

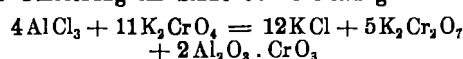
Der bei der Fällung von Alaunlösung mit Kaliumchromat entstehende gelbe Niederschlag soll nach Fairrie der Zusammensetzung



entsprechen. Diese Angabe ist nicht richtig. Bei der Wiederholung der Versuche hat Verf. beim Vermischen von Lösungen, welche Aluminium und Chrom im Verhältniss von 1 Al_2O_3 zu 2 bez. 3, 6 und 9 CrO_3 enthielten, im ersten Fall überhaupt keinen Niederschlag erhalten, im zweiten eine Fällung, welche beim Waschen mit Wasser das gesamte Chrom abgab, bei dem weiteren Versuchen Niederschläge, welche im Verhältniss zur angewendeten Quantität wachsende Chromsäuremengen enthielten. Fällungen mit constantem Chromsäuregehalt wurden erhalten, als an Stelle des Alauns eine Aluminiumchloridlösung angewendet wurde. Auf indirektem Wege wurde festgestellt, dass die hier entstehenden Niederschläge Aluminium und Chrom in dem der Formel



entsprechenden Verhältniss enthalten, und dass die Umsetzung im Sinne der Gleichung



verläuft.

Die rothe Lösung, die man durch Behandeln von Aluminiumhydroxyd mit Chromsäurelösung gewinnt, enthält auch dann kein einheitliches Product, wenn bei ihrer Herstellung Thonerde im Überschuss verwendet wurde. Das Mengenverhältniss der in der Lösung vorhandenen Chromsäure und Thonerde ist abhängig von der Menge der ursprünglich angewendeten Reagentien und der Concentration der Chromsäure. Augenscheinlich bildet sich ein Gleichgewichtszustand, der ausser von den angegebenen Verhältnissen auch von der Temperatur abhängig ist. Kaliumchromat fällt aus dieser Lösung das oben erwähnte basische Aluminiumchromat.

Kl.

J. Meyer. Ueber die Oxydation des ammoniaka-lischen Kupferoxyduls. (Berichte 35, 3952.)

Schützenberger und Riesler geben an, dass ammoniaka-lische Kupferoxydullösung beim Schütteln mit Luft doppelt soviel Sauerstoff aufnimmt, als zur Überführung in Oxyd erforderlich ist. Diese Beobachtung ist nach den Versuchen des Verf. falsch und soll sich dadurch erklären, dass Schützenberger seine Kupferoxydullösung durch Behandeln von Kupfervitriol mit Natriumhydro-sulfat dargestellt hat, welches hierbei in neutrales Natriumsulfat übergeht. Beim Schütteln mit Luft oxydiert sich dann nicht nur das Kupfer-

oxydul-, sondern auch das schweflige Säure Salz, natürlich unter Absorption von mehr Sauerstoff, als zur Oxydation des Kupfersalzes allein erforderlich ist. Wenn man dagegen die Darstellung des Kupferoxyduls mit neutralem Natriumsulfit (in der Siedehitze) vornimmt und einen Überschuss des letzteren vermeidet, so entspricht die bei der Reoxydation verbrauchte Sauerstoffmenge ziemlich genau der theoretisch erforderlichen. Die Schützenberger'sche Annahme, dass diese Oxydation unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verläuft, ist daher nicht richtig.

Dass tatsächlich Natriumsulfit bei Gegenwart von Kupferoxydulsalzlösung oxydiert wird, konnte Verf. dadurch nachweisen, dass er gleiche Mengen der letzteren mit wechselnden Mengen Natriumsulfitlösung versetzte und das Gemisch mit Luft schüttelte. Es wurde nicht nur mehr Sauerstoff verbraucht, als zur Oxydation des Kupferoxyduls erforderlich war, sondern die verbrauchte Sauerstoffmenge nahm auch mit der Natriumsulfitmenge zu. Die Gegenwart von Kupfersalzen scheint demnach katalytisch die Einwirkung des Sauerstoffs auf Sulfatlösung zu begünstigen.

Die weitere Angabe Schützenberger's, dass eine durch Luft oxydierte Kupferoxydulsalzlösung eine gleiche Menge nicht mit Luft behandelter Oxydulsalzlösung in Oxyd verwandeln könne, konnte ebenfalls nicht bestätigt werden; ein nach seinen Angaben behandeltes Gemisch absorbierte noch Sauerstoff.

Kl.

G. v. Knorre und E. Schäfer. Zur Kenntniß der Kaliumwolframbronze. (Berichte 35, 3407.)
G. v. Knorre hat im Jahre 1883 saure Kaliumwolframate mit Wasserstoff, Leuchtgas, Zinn oder elektrolytisch reducirt und festgestellt, dass hierbei stets dasselbe Product von der Formel $K_2W_4O_{12}$ entsteht, der einzige Vertreter der in der Natriumreihe in 4 Varietäten bekannten Kaliumwolframbronzen. Hanopeau hat neuerdings ebenfalls über Kaliumwolframbronzen gearbeitet und will dabei bei der Einwirkung von Wasserstoff eine Verbindung von der Formel $K_2W_3O_9$, durch Zinn eine Verbindung $K_2W_5O_{15}$ erhalten haben. Diese Mittheilung hat die Verf. veranlasst, die Versuche G. v. Knorre's zu wiederholen. Sie haben dabei festgestellt, dass es, den früher erhaltenen Resultaten entsprechend, nur eine Kaliumwolframbronze obiger Formel entsprechend giebt und die Angaben Hanopeau's irrtümlich sind. Der Irrthum Hanopeau's erklärt sich einmal aus der angewendeten wenig genauen analytischen Methode, andererseits dadurch, dass er versäumt hat, die erhaltenen Produkte durch Behandeln mit Königswasser von gleichzeitig entstehenden niederen Oxyden bez. metallischem Wolfram zu befreien. Das von Hanopeau beschriebene Product der Formel $K_2W_5O_{15}$ hat sich als Kaliumoctowolframat $K_2W_8O_{25}$ erwiesen.

Kl.

E. Wedekind. Ueber die Reduction der Zirkonerde. (Berichte 35, 3929.)

Erhitzt man Zirkoniumoxyd mit etwas mehr als der zur völligen Reduction erforderlichen Menge Bor im elektrischen Röhrenofen mit einem Strom von 650 Amp. und 120 Volt $1\frac{1}{2}$ Minute lang,

so erhält man eine dunkle poröse Masse, welche Glas ritzt, gegen Wasser ziemlich beständig ist und mit Salzsäure erst in der Wärme lebhafter Gas entwickelt. Das Gas brennt mit nichtleuchtender Flamme und schwärzt Silbernitratpapier. — Erhitzt man das Product noch weitere 3 Minuten mit einem Strom von 800 Amp., so verwandelt es sich in eine grauschwarze Schmelze von metallischem Aussehen, die mit Salzsäure erst beim Kochen mit grüner Farbe brennbares Gas entwickelt. Aus concentrirter Schwefelsäure macht sie bei stärkerem Erhitzen Schwefeldioxyd frei, aus der in Wasser gegossenen Lösung fällt Ammoniak Zirkoniumhydroxyd. Das Product enthält Zirkon, Bor und Kohlenstoff; ob ein kohlehaltiges Borid des Zirkons oder ein Zirkonborocarbide vorliegt, konnte bisher nicht entschieden werden.

Schmilzt man Zirkonoxyd mit der in gleicher Weise berechneten Menge Silicium mit Strömen von 700—800 Amp., so erhält man einen Regulus von Metallglanz, dessen Bruchflächen silberglänzende Krystalle enthalten. Das Product ist frei von Graphit und stellt sehr wahrscheinlich ein Zirkoniumsilicid dar. Im elektrischen Ofen sublimirt es bei längerem Erhitzen in dunklen Krystallen und ist sehr widerstandsfähig gegen chemische Agentien.

Kl.

F. Giesel. Ueber Radium und radioactive Stoffe. (Berichte 35, 3608.)

Radium ertheilt der Flamme eine charakteristische carminrothe Färbung und besitzt ein glänzendes Flammenspectrum, das von dem Demarcay'schen Funkenspectrum verschieden ist. Radiumbromid verliert constant Brom, wobei alkalisch reagirendes Radiumhydroxyd entsteht; zugleich wird ein Gas entbanden, das in den Krystallen occludirt bleibt und beim Lösen derselben unter Knistern entweicht. Bewahrt man eine Lösung von Radiumbromid in oben geschlossenen Pipetten auf, so färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Bromabscheidung gelb und das ausgeschiedene Gas sammelt sich im oberen Theil des Rohres. Die nächstliegende Vermuthung, dass das Gas Wasserstoff sei, konnte bisher nicht bestätigt werden, da dasselbe in der Mischung mit Sauerstoff nicht explodirte. Roh-Radiumbromid lässt sich durch eine Krystallisation von Calcium und Strontium, durch weitere ca. 8 Krystallisationen aus Wasser vom Baryum befreien. Das reine Radiumbromid phosphorescirt anfangs stark und liefert ein continuirliches Spectrum; die Phosphorescenz lässt schon nach kurzer Zeit nach; dagegen ist die Becquerel-Strahlung des Productes sehr bedeutend und so stark, dass vorher geschmolzene Alkalihaloide in wenigen Minuten gefärbt werden.

Im Gegensatz zu W. Marckwald's (vgl. diese Zeitschr. 1902, 783) Präparaten besitzt vom Verf. hergestelltes Polonium neben leicht absorbierbaren auch durchdringende Strahlen, welche durch den gewöhnlichen Baryumplatincyanürschirm wahrgenommen werden können. Einen mit Gelatine bereiteten Zinksulfidschirm erregt Polonium in derselben Weise wie Radium.

Der Zinksulfidschirm eignet sich zum Nachweis der Rutherford'schen Emanation. Legt

man einige Centigramm der activen Substanz auf den Schirm, so verbreitet sich die Emanation auf demselben und erzeugt ein durch Luftströmungen bewegtes Phosphorescenzlicht. Bringt man das Präparat in ein Glasrohr, so kann man durch Blasen den Schirm an beliebigen Stellen zum Leuchten bringen. Am Baryumplatincyanürschirm ist die Erscheinung nicht zu beobachten. Die Emanation wird durch ein magnetisches Feld nicht beeinflusst, wohl aber durch elektrische Einwirkung. Ein durch eine Influenzmaschine negativ geladener Schirm leuchtet bei der Annäherung des in Filtrerpapier gewickelten Papiers auf, ein positiv geladener Schirm bleibt dunkel. *Kl.*

Analytische Chemie.

A. Wohl. Gasometrische Bestimmungen im Gaskolben. I. Bestimmung eines Gasbestandtheils durch Flüssigkeitsmessung. (Berichte 35, 3485.)

An Stelle der gegenwärtig in der Gasanalyse angewendeten Apparate gebraucht Verf. calibrirte Kolben von 100 event. auch mehr ccm Inhalt, deren Gausraum durch einen bis an die Marke einzudrückenden Gummistopfen abgeschlossen wird. Zum Druckausgleich und zur Einführung der Absorptionsflüssigkeiten dient ein diesen Stopfen durchsetzendes capillares Glasrohr von ca. 2 mm lichter Weite und 4 cm Länge; letzteres trägt ein ca. 5 cm langes Stück Capillarschlauch, der unmittelbar über dem oberen Ende des Glasrohrs durch einen Quetschhahn verschlossen wird. — Das Einleiten der zu untersuchenden Gase geschieht mit Hülfe eines dünnwandigen Messingrohrs von 1—1½ mm Umsang, welches neben dem lose aufgesetzten Gummistopfen durch den Kolbenhals bis auf den Boden des Kolbens geführt wird. Das Füllen des Kolbens geschieht durch einfaches Durchströmenlassen durch den Kolben, sofern das Gas unter Druck steht, andernfalls wird es mit Hülfe einer kleinen Gummipumpe durch den Kolben gesaugt. In letzterem Fall steckt man das Messingrohr durch ein kleines T-Stück, mit dem es durch einen Schlauch verbunden ist, führt es dann durch das oben erwähnte capillare Glasrohr in den Kolben ein und zieht den auf der Glasscapillare angebrachten Gummischlauch ebenfalls über das T-Stück. Dann verbindet man das Messingrohr mit dem Gasbehälter und aspirirt durch die am seitlichen Ansatz des T-Stücks angebrachte Gummipumpe.

Nach Füllung des Kolbens bringt man das in demselben befindliche Gas auf Lufttemperatur, indem man den Kolben einige Minuten in Wasser hält, und öffnet dann zum Druckausgleich einen Moment den das Gas abschliessenden Quetschhahn. Nun wird in den capillaren Gummischlauch ein gerade abgeschnittener Trichter von 40—50 ccm Inhalt eingesetzt, das Absorptionsmittel in demselben eingegossen, die Luftblasen aus Schlauch und Trichter durch einen Draht entfernt und durch leichtes Druck auf den Quetschhahn unter Umschwenken des Kolbens die Absorptionsflüssigkeit eingesaugt, wobei man darauf zu achten hat, dass etwas Flüssigkeit im Trichter verbleibt. Nach vollendetem Absorption giesst man Wasser in den

Trichter, öffnet den Verschluss und lässt die Flüssigkeit ansaugen, wobei wieder etwas Wasser im Trichter bleiben muss. Zum Temperaturausgleich stellt man wieder in Wasser und öffnet noch einmal den Quetschhahn. Das nicht absorbierte Gas steht nun noch unter dem Ueberdruck der im Trichterrohr verbleibenden Wassersäule. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, wird der Trichter entfernt, an seine Stelle ein 5 cm langes und 5 mm weites Glasrohr aufgesetzt und der Kolben schräg abwärts geneigt, so dass die Flüssigkeit den Hals desselben erfüllt. Öffnet man jetzt den Quetschhahn, so wird etwas Flüssigkeit aus dem Kolben herausgedrängt. Man hat nun Kolben und Glasrohr in horizontale Lage zu bringen, wobei vollständiger Druckausgleich stattfindet und genau soviel Lösung im Kolben bleibt, als dem absorbierten Gasvolumen entspricht. — Um dieses Volumen zu ermitteln, füllt man nun entweder den Kolben mit einer Bürette mit Wasser bis zur Marke auf, wobei die Differenz zwischen dem Kolbeninhalt und der zugefügten Wassermenge das gesuchte Volumen ergibt, oder man wählt den Kolben, dessen Gewicht man in diesem Fall vor der Bestimmung festgestellt hatte, nach derselben von Neuem. Unter Berücksichtigung des specificischen Gewichts der Lösung ergibt sich dann das Volumen durch einfache Rechnung. *Kl.*

A. Wohl. Gasometrische Bestimmungen im Gaskolben. II. Bestimmung eines Gasbestandtheils durch Druckmessung. (Berichte 35, 3493.)

Bei gleichbleibender Temperatur kann eine Gasmenge nicht nur bei konstantem Druck aus dem Volumen, sondern auch bei bekanntem Volumen aus dem Druck bestimmt werden. Dazu kann folgendes Verfahren dienen: Ein Gaskolben (vgl. vorstehendes Referat) ist mit einem Gummistopfen und einem durch diesen gesteckten Glashahn verschlossen, dessen Rücken zwei von der Bohrung nachentgegengesetzter Richtung verlaufende capillare Feilstriche trägt. Dieser Glashahn ist durch einen Gummistopfen mit der Öffnung nach unten auf einer Saugflasche aufgesetzt, welche mit einer zweiten Saugflasche luftdicht verbunden ist. Auf dieser ist durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen einmal ein Quecksilbermanometer, andrerseits ein ebenfalls mit capillaren Feilstrichen versehener Glashahn angebracht, der die Verbindung zur Pumpe vermittelt.

Die Druckmessung bei constantem Volumen erfolgt in der Weise, dass man das nach Ausführung der Absorption im Halse des Kolbens angesammelte Absorptionsmittel so weit aus dem Kolben heraussaugt, dass dasselbe genau an der Bohrung des am Kolben angebrachten Glashahns stehen bleibt. Der genauen Regulirung des Abtropfens der Absorptionsflüssigkeit einerseits und des in der Saugflasche herrschenden Unterdrucks anderseits dienen die an den Hähnen angebrachten Feilstriche, welche dadurch, dass die Luft beziehungsweise die Flüssigkeit sich durch sehr enge Capillaren hindurchdrängen muss, eine äusserst genaue Einstellung der Saugwirkung gestatten. Diese Vorrichtung ist unbedingt nothwendig, weil sonst beim Öffnen des am Gaskolben befindlichen

Hahns in Folge des im Kolben nach der Absorption herrschenden Minderdrucks Luft in den Kolben treten (wodurch natürlich die Bestimmung verdorben würde), andererseits bei zu grossem Minderdruck in der Saugflasche die Entleerung des Gaskolbens zu rasch erfolgen würde. Die angedeutete Einrichtung gestattet jedoch, nachdem die Pumpe in Thätigkeit gesetzt und darauf der auf der zweiten Saugflasche befindliche Hahn geschlossen ist, an dem nach Öffnen des den Gaskolben verschliessenden Hahns eintretenden langsamem Auf- oder Absteigen der Absorptionsflüssigkeit zu beurtheilen, ob im Kolben oder in der Saugflasche grösserer Minderdruck herrscht, und erlaubt durch passende Einstellung mittels des auf der Saugflasche befestigten Hahns den Druck so zu reguliren, dass er in der Saugflasche zunächst einige Centimeter geringer ist als im Gaskolben. Durch vorsichtiges Öffnen eines zwischen der Pumpe und der zweiten Saugflasche angebrachten T-Stückes kann man die Druckdifferenz auf ein Minimum herabdrücken. Ist das geschehen, wird das T-Stück wieder verschlossen, der am Gaskolben befindliche Hahn ganz, der an der Saugflasche befindliche capillar geöffnet, die Absorptionsflüssigkeit bei voll angedrehter Pumpe bis zur Marke abgesangt, die Pumpe abgeschlossen und der Druck am Manometer abgelesen. Bezuglich der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. Bei der Berechnung ergibt sich der Prozentgehalt des absorbierten Bestandtheils zu

$$\frac{p + h}{B - f} \cdot 100,$$

wo p die am Manometer abgelesene Quecksilberhöhe, p die Höhe der im Hahnansatz des Gaskolbens verbleibenden Flüssigkeitssäule, B den Barometerstand und f die Tension des Wasserdampfs bei der herrschenden Temperatur bedeutet. Das Volumen des Gaskolbens bleibt bei der Berechnung ausser Betracht; für die vom Wasser abweichende Tension des Absorptionsmittels sind Correcturen anzubringen. *Kl.*

E. Rupp. Zur Jodometrie der schwefligen Säure. (Berichte 35, 3694.)

Die directe Titration von schwefliger Säure in Bicarbonatlösung mit Jod soll nach Treadwell (quantitative Analyse S. 450) zu niedrige Resultate geben. Verf. hat diese Angabe bestätigt gefunden, erhält jedoch richtige Zahlen, wenn er mit überschüssigem Jod versetzt und den Überschuss des letzteren nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen mit Thiosulfat zurücktitriert. *Kl.*

E. Rupp und A. Finck. Die Jodometrie von phosphoriger Säure und Phosphortrihalogeniden. (Berichte 35, 3691.)

Phosphorige Säure wird auch in Bicarbonatlösung durch Jod nur langsam zu Phosphorsäure oxydiert. Immerhin kann man die Reaction zur quantitativen Bestimmung der Säure benutzen, wenn man die zu analysirende bicarbonatalkalische Lösung in gut verschlossenen Flaschen mit einem reichlichen Überschuss titrirter Jodlösung 2 Stunden lang sich selbst überlässt und den Jodüberschuss nach dieser Zeit zurücktitriert. — Die Methode

kann auch zur Bestimmung von Phosphortri-chlorid bez. -bromid dienen, welche man zu diesem Zweck in Wasser löst und dann in gleicher Weise behandelt. *Kl.*

A. Gutbier. Ueber neue quantitative Trennungs-methoden des Tellurs von Antimon. (Z. anorg. Chem. 82, 260.)

Zur Trennung von Tellur und Antimon verwendet Verf. Hydrazinhydrat bez. dessen salzaures Salz (nicht aber das Sulfat) oder salzaures Hydroxylamin. Bei Verwendung von Hydrazinhydrat verfährt er in der Weise, dass er in der Lösung der Metalle etwa vorhandene Salpeter- oder Schwefelsäure durch Salzsäure ersetzt, zur Chloridlösung viel überschüssige Weinsäure hinzugiebt und die heisse Flüssigkeit mit verdünntem Hydrazinhydrat reducirt. Hierbei scheidet sich lediglich Tellur aus, Antimon, das beispielsweise durch schweflige Säure stets mitgefällt wird, bleibt vollständig in Lösung. Auf Vollständigkeit der Fällung prüft man das Filtrat durch weiteren Zusatz von Hydrazinhydrat. Das abgeschiedene Tellur wird im Gooch-Neubauer-Tiegel gesammelt und bei 105° getrocknet. — Das Antimon wird aus der mit starker Salzsäure aufgekochten Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und wie üblich bestimmt.

Zur Trennung durch Hydroxylamin wird die Chloridlösung der beiden Metalle mit viel Weinsäure und einigen Gramm Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, dann wird schwach erwärmt, concentrirtes Ammoniak und nun weitere 6—8 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Das Gemisch wird darauf so lange gekocht, bis der Niederschlag sich gut absetzt, der letztere auf dem Neubauer-Tiegel gesammelt und getrocknet. Da es nicht gelang, das gesammelte Tellur in einer Operation zu fällen, so ist der ganze Process so lange zu wiederholen, bis die erhaltene Lösung keine weitere Fällung gibt. *Kl.*

H. Geisow und P. Horkheimer. Ueber eine neue quantitative Trennung des Eisens vom Zirkon und dem Superoxyd des Zirkons. (Z. anorgan. Chem. 82, 372.)

Zur Trennung von Eisen und Zirkon versetzen Verf. die Lösung derselben mit der 3—4-fachen Menge Wasserstoffsuperoxydlösung und geben zu dieser Mischung das 10—12-fache der zur Ausfällung des Eisens nötigen Menge aluminiumfreien Alkalis. Filtrirt man nach $\frac{1}{2}$ -ständigem Stehen in der Kälte, so bleibt auf dem Filter zirkonfreies Eisen zurück, im Filtrat befindet sich ausschliesslich Zirkon. — Die Trennung gelingt auch in der Weise, dass man die Eisen-Zirkonlösung mit etwas mehr als dem gleichen Volumen einer ca. 10-proc. Natriumsuperoxydlösung versetzt, nach einigen Minuten verdünnt und nach ca. 12-stündigem Stehen in der Kälte durch ein gehärtetes Filter filtrirt. — Die Abscheidung des Zirkons geschieht, nachdem die angesäuerte Lösung zur Zerstörung des Superoxyds eine Zeitlang erwärmt worden ist, durch Ammoniak.

Das von Bailey beschriebene Zirkonoxyd der Formel Zr_2O_5 wird aus wässriger Zirkonsulfatlösung durch Wasserstoffsuperoxyd nur bei starker

Concentration beider Componenten abgeschieden, stark schwefelsaure Lösungen des Sulfats scheiden das Oxyd erst nach 24-stündigem Stehen ab, mit Natriumacetat versetzte sofort, da das Oxyd in Essigsäure unlöslich ist. Kl.

E. Rupp und G. Schaumann. Die Jodometrische Bestimmung von Wismuth als Chromat.
(Z. anorgan. Chem. 32, 362.)

Wismuth soll nach Mohr in der Weise bestimmt werden, dass man die möglichst neutrale Lösung desselben mit überschüssigem Bichromat erhitzt, das abgeschiedene Wismuthchromat abfiltrirt, aussücht und mit Hülfe von Mohr'schem Salz und Permanganat bestimmt. Nach Verf. ist aber die Wismuthfällung durch Kaliumbichromat nicht quantitativ, da die bei der Umsetzung entstehende Salpetersäure einen Theil des Wismuths in Lösung hält. Eine quantitative Ausfällung wird aber erreicht, wenn man an Stelle von Bichromat Kaliummonochromat in ausreichendem Überschuss zur Fällung verwendet. Die entstehende Salpetersäure wird dann dadurch unschädlich gemacht, dass sie mit überschüssigem Monochromat Kaliumbichromat und Salpeter bildet. Das Wismuth scheidet sich hierbei als $(BiO)_3Cr_2O_7$ ab. Der Niederschlag entspricht aber nur dann genau dieser Formel, wenn die Fällung in der Kälte geschieht und Zusätze von Natriumacetat oder freien Alkalien vermieden werden.

Zur Bestimmung der Wismuthmenge zieht es Verf. vor, anstatt die Chromsäure des Niederschlags zu ermitteln, mit abgemessenen Mengen einer Chromatlösung von bekanntem Gehalt zu arbeiten, nach der Ausfällung auf ein bestimmtes Volumen zu bringen, abzufiltriren und in einem aliquoten Theil des Filtrats die unverbrauchte Chromsäure mit Hülfe von Jodkalium und Thiosulfat zu bestimmen. Kl.

J. Marcusson. Abscheidung von Cholesterin und Phytosterin aus Mischungen von fettem Öl und Mineralöl. (Mitth. Kgl. Techn. Versuchsanstalt. Berlin 19, 259.)

Nach Hinweis auf zwei früher beschriebene, dem gleichen Zwecke dienende Methoden beschreibt Verf. eine bei Gegenwart beliebig dicker Mineralöle brauchbare Methode, welche darauf beruht, dass die höheren Alkohole der fetten Öle, welche aus alkoholischer Seifenlösung durch Petroläther nur höchst unvollständig entfernt werden können, aus wässriger oder schwach alkoholischer Seifenlösung durch Äthyläther leicht ausgezogen werden. Nachdem das zu untersuchende Ölgemisch (eine etwa 100 g fettem Öl entsprechende Menge) zur Verseifung des vorhandenen fetten Öles mit alkoholischer Kalilauge genügend gekocht worden ist, wird die Seifenlösung mit gleichem Volum Wasser versetzt, nach Spitz und Hönig mit Petroläther vom Mineralöl befreit und hierauf zur Entfernung

des Alkohols eingedampft. Der neben der Fettseife die höheren Alkohole enthaltende Rückstand wird mehrfach mit Äthyläther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdestilliren die gesuchten Alkohole (Cholesterin u. s. w.), welche durch Umkristallisiren aus Äthylalkohol weiter zu reinigen sind. Die beschriebene Trennung der höheren Alkohole vom Mineralöl ist selbstverständlich nicht qualitativ, sie genügt aber bei einer Ausgangsmenge, die etwa 100 g fettem Öl entspricht, zum quantitativen Nachweis der thierischen oder pflanzlichen Abkunft des fetten Öles und bis zu einem gewissen Grade auch zur Erkennung von Gemischen beider Öle neben Mineralöl. -g.

H. Plahn. Neue Rübenuntersuchungsmethode mittels der kalten alkoholischen oder der wässrigen Digestion. (Centralbl. f. d. Zuckerind. 1902, 1114.)

Die neue Rübenuntersuchungsmethode basirt auf der bekannten Thatsache, dass ein bestimmtes Quantum Rübenbrei gemäss seinem Saftgehalte einer ganz bestimmten Menge Flüssigkeit bedarf, um dem der Polarisation zu Grunde liegenden Verhältnisse, 26,048 g zu 100 ccm gelöst, zu entsprechen.

Entgegen den Apparaten Le Docte's, Krüger's etc., welche die Wägung eines ein für allemal bestimmten Gewichtes Rübenbrei und die Hinzufügung eines fertig abgemessenen Volumens Digestionsflüssigkeit vorschreiben, wird hier eine beliebige Rübenbreimenge zur Untersuchung gebracht und dieser sodann das entsprechende Flüssigkeitsvolumen zugefügt. S.

Ventre Pacha. Colorimetrisches Verfahren zum Nachweis sehr geringer Zuckermengen.
(Centralbl. f. d. Zuckerind. 1902, 998.)

Das Verfahren besteht in der Einwirkung einer heissen, mit Schwefelsäure angesäuerten Zuckerlösung auf eine Mischung von Ammoniummolybdat und Nitrobenzol. Die erforderlichen Agentien, reine Schwefelsäure, alkoholische Lösung von Nitrobenzol (1 Vol.: 1 Vol.) und wässrige gesättigte Lösung reinen Ammoniummolybdat werden in Tropfgläsern aufbewahrt.

10 ccm der Zuckerlösung, welche vorher filtrirt, geklärt oder, wenn nöthig, mit Bleiacetat (ohne Überschuss) gereinigt wird, werden in einem grossen Reagensrohr mit 12 Tropfen Schwefelsäure, dann mit 5 Tropfen der Nitrobenzollösung und schliesslich mit 20 Tropfen Molybdänlösung versetzt, über einer Spirituslampe erhitzt und drei Minuten im Sieden erhalten. Der ganze Inhalt wird in ein kleines Rohr gegossen und es entsteht eine Blaufärbung, welche um so intensiver ist, je mehr Zucker die Flüssigkeit enthält. Die Färbung wird mit den durch gewogene Zuckermengen hervorgerufenen Färbungen verglichen. S.