

Skraup zu Diaminodicarbonsäuren und Aminoxympolycarbonsäuren²⁸⁸). Die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß (Synthese der sog. Skatolcarbonsäure) und die Quelle der Kynurensäure hat A. Ellinger studiert²⁸⁹). Studien über die Konstitution des Histidins hat H. Pauly begonnen²⁹⁰).

Von im Berichtsjahre erschienenen Büchern und Monographien organisch-chemischen Inhalts seien die folgenden aufgeführt: V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie (2 Bände); Bd. II Teil 2 von P. Jacobson und A. Reisert. Bd. II Teil 1 und 2 jetzt vollständig. Leipzig 1902—1904. P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Teil II: 1900—1902, Berlin 1904. L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 6. verbess. Auflage, Leipzig 1904. J. Schmidt, Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohlenstoffs, Berlin 1904. F. Ullmann, Travaux pratiques de Chimie organique, Paris 1904. A. F. Hollemann, Lehrbuch der organischen Chemie, 3. verbesserte Auflage, Leipzig 1904. R. Kobert, Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen, Stuttgart 1904. J. Schmidt²⁹¹), Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904, Stuttgart 1904. H. Bauer, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Teil III: Carbocyclische Verbindungen, Leipzig 1904. E. Wedekind, Stereochemie, Leipzig 1904. H. Meyer, Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen, 2. vermehrte und umgearbeitete Auflage, Berlin 1904. C. Oppenheimer, Grundriß der organischen Chemie, 3. Auflage. E. O. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. völlig umgearbeitete Auflage, Braunschweig 1904. O. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, 2. vollständig neu bearbeitete Auflage, Braunschweig 1904. Lassar-Cohn, Allgemeine Gesichtspunkte für organisch-chemisches Arbeiten, Hamburg 1904. J. Möller, Die elektrochemische Reduktion der Nitroderivate organischer Verbindungen in experimenteller und theoretischer Beziehung, Halle 1904. H. Bucherer, Die Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden, Leipzig 1904. G. Cohn, Die Riechstoffe, Braunschweig 1904. M. Guerbet, La Tropine et ses dérivés, Paris 1904. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904. M. Berthelot und E. Jungfleisch, Traité élémentaire de chimie

organique, 4. édition, Vol. II, Paris 1904. C. A. Bischoff, Materialien der Stereochemie in Form von Jahresberichten bearbeitet, 2 Bände (1894—1902), Braunschweig 1904. H. Kauffmann²⁹¹), Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chem. Verbindungen, Stuttgart 1904. J. Schmidt, Die Chemie des Pyrrols und seiner Derivate, Stuttgart 1904. A. Hantzsch, Grundriß der Stereochemie, 2. vermehrte und verbesserte Auflage, Leipzig 1904. F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Auflage. Ergänzungsbände, redigiert von P. Jacobson, Hamburg 1904.

Herrn Dr. A. Koch, der mich bei der Zusammenstellung der Literatur unterstützt hat, danke ich auch an dieser Stelle für seine Mitwirkung.

Tübingen, im März 1905.

Über die Löslichkeit der Eisenoxyde in Flußsäure¹).

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Labor. f. angew. Chemie der Universität Leipzig.)

VON ERNST DEUSEN.

(Eingeg. 17./4. 1905.)

1. Über die Löslichkeit von Hammerschlag und Eisenoxyd in Flußsäure und in Salzsäure.

Im Jahre 1896 hat Stahl in dieser Z. S. 225 sehr beachtenswerte Angaben über die Verwendbarkeit der technischen Flußsäure in der Eisenindustrie und über die Gehaltsbestimmung dieser Säure gemacht, Angaben, die besonders in der deutschen Industrie nicht die Beachtung gefunden haben, wie sie es verdienen. Ich vermute, daß einen Teil der Schuld daran die Chemiker tragen, welche die Nachteile der Flußsäure recht wohl kennen, dagegen nicht ihre Vorzüge. Die Vorteile, die das Arbeiten mit dieser Säure in der Eisenindustrie bringt, sind nach Stahl folgende. Man benutzt die verd. Flußsäure zum Reinigen der Eisengegenstände von Sand und Rost, da sie es schneller und glatter als alle anderen Säuren bewirkt. Sie löst auch den harten Hammerschlag merkwürdigerweise viel rascher auf als z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure. Dieses Loslösen geht auch ohne großen Materialschaden vor sich, da die Flußsäure zunächst nur die Deckschicht auf den Eisengegenständen, die aus Sand, Hammerschlag oder Rost bestehen kann, wegschafft, während andere Säuren die sandigen Bestandteile nur dadurch beseitigen können, daß sie das darunter befindliche Metall auflösen. Auch ist die Oberfläche des mit Flußsäure behandelten Metalls viel reiner, wodurch es zu manchen Zwecken, wie zum Vernickeln, Verzinnen usw. namentlich von Gußstücken viel geeigneter wird.

Das knappe, aber doch so überaus wichtige Beobachtungsmaterial Stahls habe ich zu

²⁸⁸) Z. physiol. Chem. **42**, 274.

²⁸⁹) Berl. Berichte **37**, 1801.

²⁹⁰) Z. physiol. Chem. **42**, 508.

²⁹¹) Ahrens'sche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. IX, Heft 8, Stuttgart 1904.

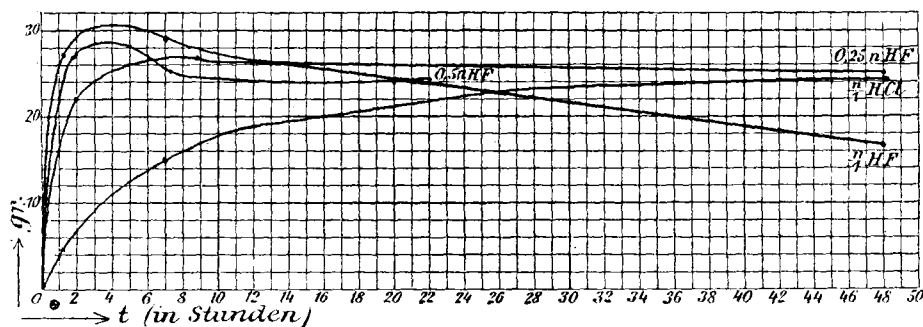
¹) Aus der Habilitationsschrift des Verf., Leipzig, 1904.

erweitern und wissenschaftlich zu deuten²⁾ versucht.

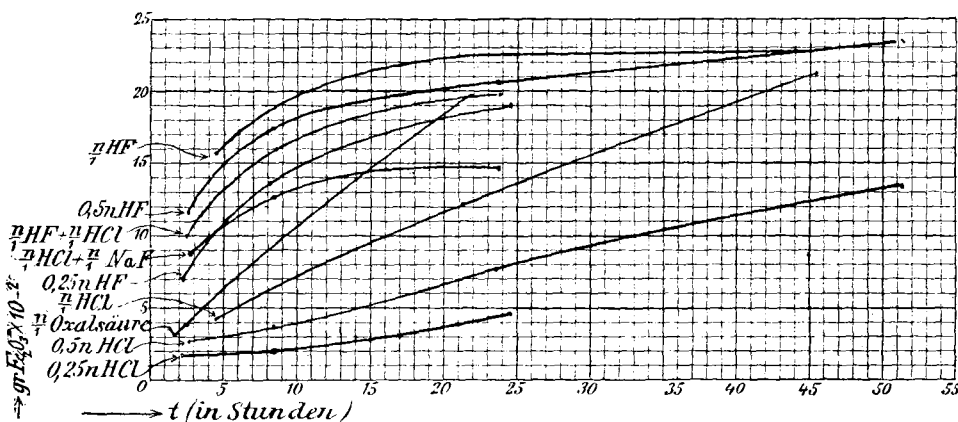
Ich machte zu diesem Zwecke Löslichkeitsbestimmungen von Hammerschlag bzw. Eisenoxyd in Flußsäure (chemisch reiner) und in Salzsäure verschiedener Normalität, und in einem Falle auch in wässriger Oxalsäurelösung. Die Temperatur betrug bei diesen Versuchen, die in einem Schüttelthermostaten vorgenommen wurden, regelmäßig 25°. Ich benutzte selbst gesammelten Hammerschlag in Plättchenform und reines, feingepulvertes Eisenoxyd, und zwar immer im Überschuß. Bei HF-haltigen Flüssigkeiten wurden Guttaperchaflaschen angewendet, bei HCl-haltigen Glasflaschen. Den Zeit-

Lösungsvermögen der Flußsäure und der Salzsäure gegenüber Hammerschlag, und das Lösungsvermögen dieser Säuren und einer $\frac{1}{1}$ -n. wässrigen Oxalsäurelösung gegenüber Eisenoxyd. Die Schüttelzeiten (t) sind als Abzisse eingezeichnet, als Ordinaten die in 10 ccm gelöste Fe_2O_3 -Menge, auf $\frac{1}{1}$ -n. Säuregehalt berechnet.

Die beiden Kurvenbilder zeigen wohl zur Genüge, wie sehr das Lösungsvermögen der Flußsäure gegenüber Hammerschlag bzw. Eisenoxyd das der anderen Säuren übertrifft. Auch die Oxalsäure, die ja zum Entfernen von Rostflecken gern benutzt wird, steht der Flußsäure an Wirksamkeit gegenüber Eisenoxyd bedeutend nach.



Löslichkeit von überschüssigem Hammerschlag in Flußsäure verschiedener Konzentration und in $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure bei 25°.



Löslichkeit von überschüssigem Eisenoxyd (ungeglüht) in verschiedenen Säurelösungen bei 25°.

punkt, in welchem Hammerschlag (Rost) mit der Säurelösung zusammengebracht wurde, notierte ich als Ausgangspunkt der betr. Löslichkeitsbestimmung. Zu bestimmten Zeiten (t in den Kurvenbildern) entnahm ich mittels einer geeichten Pipette (einer innen mit Wachs ausgekleideten bei HF-haltigen Lösungen) Proben, deren Fe-Gehalt gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Das Eisen wurde nach Fällung mit NH_3 als Fe_2O_3 zur Wägung gebracht. Die HF-haltigen Lösungen wurden durch konz. H_2SO_4 von HF befreit und dann in derselben Weise weiter behandelt.

Die beiden Kurvenbilder veranschaulichen das

2. Über die Brauchbarkeit der verdünnten Flußsäure als Rostentfernungsmittel.

Die oben mitgeteilten Lösungsversuche von Eisenoxyd in HF veranlaßten mich, sie auch praktisch zu erproben und zu verwerten.

In einem chemischen Laboratorium mit seinen Säuredämpfen sind bekanntlich rostige Gerätschaften eine unangenehme und lästige Beigabe. Man behilft sich in vielen Fällen damit, daß man nach Entfernen des größten Teils von Rost durch Stahlbürsten die Eisengegenstände mit Eisenlack versieht.

Mir standen zufällig eine Anzahl größere und kleinere Rundbrenner, Eisenringe und andere für den chemischen Bedarf notwendige Gerätschaften aus Eisen zur Verfügung, fast sämtlich in stark

²⁾ Näheres über meine Versuchsanordnung, und das hierzu gehörige Tabellenmaterial findet man in der Z. anorgan. Chem. **44**, 412; vgl. diese Z. S. 830.

verrostetem Zustande. Alle diese Gegenstände konnte ich, soweit sie nicht von Rost durchfressen waren, ohne große Mühe und in kürzerer Zeit, als es sonst möglich gewesen wäre, durch ca. 2%ige technische Flußsäure (bezogen von S c h u c h a r d t-Görlitz) reinigen. Selbst alte Bunsenbrenner wurden auf diese Art wieder ansehnlich, Schraubengewinde (natürlich frei von fettigen oder öligen Substanzen) und dgl. wurden wieder leicht drehbar. Auch die Kupferringe auf den bekannten kupfernen Wasserbädern mit kontinuierlichem Wasserzufluß konnte ich durch 5–10%ige HF leicht reinigen, wobei hier sowie bei kupfernen Gegenständen es überhaupt besonders wertvoll ist, daß metallisches Kupfer in dieser Säure unlöslich ist.

Genaue Vorschriften für diese Reinigungsart zu geben ist nicht gut angängig. Nur folgende Winke möchte ich geben. Vorteilhaft und angenehm ist es, wenn man einige (innen ausgepichte) Holzbottiche verschiedener Größe zur Verfügung hat; ferner wenn man noch ein oder zwei größere Gefäße zum Auswaschen und Abspülen besitzt. Die Holzbottiche füllt man mit ca. 2%iger kalter technischer Flußsäure. Die zu reinigenden Gegenstände aus Eisen oder Kupfer stellt man hinein oder hängt sie an kupfernen Drähten hinein. Haftet Fett oder ähnliches daran, so entfernt man dieses durch vorheriges Eintauchen in heiße Natronlauge oder Sodalösung. Will man rostfreie Eisenstellen schützen, so kann man dies durch Einfetten, Lackieren usw. tun. Die Gegenstände kann man je nach der Menge des anhaftenden Rosts und dem Gehalte der Säure an wirksamer Flußsäure 1–12 Stunden im Bottich belassen. Von Wichtigkeit ist, daß man nach dem Herausnehmen der rostfreien Gegenstände diese sofort mit heißem Wasser abspült und dann in Soda oder Kalkmilch eintaucht. Daß man aus anderen Gegenständen als von eisernen Gerätschaften den Rost und Rostflecke mit verd. Flußsäure leicht und bequem entfernen kann, auch dies habe ich mit ausgezeichnetem Erfolg versucht:

Rostflecke in dem bekannten Scheja-Fußbodenbelag wurden mit mäßig konz. Flußsäure befeuchtet; die Säure wurde nach einer bestimmten Zeit, die sich nach der Stärke und dem Alter der Rostflecke richtete, durch Wasser abgespült. Die Flecke waren verschwunden. Ich glaube kaum, daß irgend eine andere bekannte Säure den Rost aus dem kieselsäurehaltigen Materiale so glatt zu entfernen imstande ist. Rostflecke in Weißleinsachen konnte ich spielend leicht und schnell mit 1–2%iger Flußsäure entfernen, ohne daß im geringsten die Faser darunter leidet. —

Da die physiologischen Wirkungen der Flußsäure vielfach überschätzt werden, will ich besonders hervorheben, daß 2–5%ige Flußsäure der menschlichen Haut gar keinen Schaden bringt. Man kann, ohne den geringsten Schaden an seiner Gesundheit zu nehmen, mit 5%iger HF die Hand benetzen, die Hand mit der Säure sogar kräftig waschen oder auch sie längere Zeit mit der Säure in Berührung lassen. —

An dieser Stelle möge auch ein physiologischer Versuch Erwähnung finden, den ich in Gemeinschaft mit Herrn Professor Dr. Straub im hiesigen

pharmakologischen Institute ausführte, ein Versuch, der, wenn er auch nur orientierenden Charakter trug, doch vermuten läßt, daß verd. Flußsäurelösungen physiologisch nicht so aggressiv sind, wie man annimmt. Einem Kaninchen wurden in geeigneter Weise 50 ccm 0,5%iger reiner Flußsäure (also = 0,25 g HF) auf einmal in den Magen eingeführt. Irgend welche Vergiftungserscheinungen nachher konnte Herr Prof. Straub an dem Tiere nicht beobachten.

Quantitative Bestimmung von Eisen und Aluminium in einem starkgeglühten Gemische von wenig Fe_2O_3 und viel Al_2O_3 .

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Labor. f. angew. Chemie der Universität Leipzig.)

VON ERNST DEUSSEN.

(Eingeg. d. 17./4. 1905.)

Nach Hillebrand schließt man bei der Silikatanalyse starkgeglühte Gemische von wenig Eisenoxyd und viel Aluminiumoxyd am besten mit Kaliumpyrosulfat auf, wobei regelmäßig etwas Platin aus dem hierzu benutzten Platintiegel herausgelöst wird, reduziert mit H_2S , filtriert vom ausgeschiedenen Platinsulfid ab, verjagt H_2S in der Wärme durch CO_2 , titriert das Ferrosalz mit Permanganat und findet so den Eisengehalt und durch Differenzbestimmung den des Aluminiums. [Vgl. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Quant. Analyse. 3. Aufl. (1905) S. 84.]

Diese Methode habe ich insofern modifiziert, als ich nicht mit Kaliumpyrosulfat aufschloß, sondern mit saurem Kaliumfluorid. Dieser Aufschluß bietet 2 Vorteile: 1. wird kein Platin gelöst, 2. nehmen die notwendigen Operationen eine geringere Zeit in Anspruch, als es bei der Hillebrand'schen Methode der Fall ist.

Zur Ausführung einer solchen Gehaltsbestimmung bringt man in einem Platintiegel eine abgewogene Menge der fein gepulverten Oxyde mit ca. 1 g reinem KFFH zusammen und zerreibt das Ganze innig mit einem Porzellanpistill. Durch eine kleine Bunsenflamme wird der Inhalt des Tiegels zum allmählichen Schmelzen gebracht. Nach wenigen Minuten wird die Masse fest. Man verjagt nun mit verd. H_2SO_4 den größeren Teil der HF, was nur geringe Zeit in Anspruch nimmt, bringt in einer Platinschale durch Zusatz von Wasser und durch Erwärmen die Sulfate völlig in Lösung, reduziert mit SO_2 , verdrängt den Überschuß durch CO_2 und titriert in einem Jenenser Becherglase mit Permanganat. Das Glas wird nicht im mindesten angegriffen. Durch die Titration findet man den Fe-Gehalt und daraus den des Al.

Als Beispiel führe ich folgende Analyse an: 0,0944 g Gemisch von 92,49% Al_2O_3 und 7,51% Fe_2O_3 gebrauchen 3,40 ccm Permanganatlösung.

Fe_2O_3 -Gehalt: ber. 0,00709 g

gef. 0,00655 „

Diff. 0,00054 g

Daß übrigens beim Titrieren mit Permanganat ein geringer Gehalt der Untersuchungsflüssigkeit an KFFH die Genauigkeit nicht beeinträchtigt,