

## Correspondenzen.

### 76. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker vom 15. November 1878 berichtet Hr. A. Stromeyer „über die quantitative Bestimmung des Wolframs“. Das Wolframerz wird durch Kochen mit Salzsäure nicht völlig aufgeschlossen, daher soll es mit 3 Th. Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen werden und aus der Schmelze die Wolframsäure mit Salzsäure gefällt werden. Da jedoch die alkalische Lauge meist etwas Kieselsäure enthält, empfiehlt Hr. Stromeyer, derselben Salzsäure, bis eben ein kleiner Niederschlag von Wolframsäure entstanden ist, zuzusetzen, die Kohlensäure wegzukochen, wobei der Niederschlag unter Bildung von metawolframsaurem Natrium sich wieder löst, und dann mit Ammoniak zu erhitzen, um wieder gewöhnliches Wolframat in der Lösung zu erhalten. Dabei scheidet sich die Kieselsäure ab. Ein Gehalt an Zinnstein im Wolframerz schadet bei diesem Verfahren nichts, da derselbe durch Schmelzen mit Carbonaten nicht wasserlöslich wird. Sind Kiese im Wolframerz vorhanden, wie häufig in den französischen und englischen Erzen, so muss dasselbe abgeröstet werden, dann mit concentrirter Salzsäure digerirt und der Rückstand von Wolframsäure und unzersetztem Erz nach Lösung der Wolframsäure in Ammoniak mit Alkali-carbonat geschmolzen werden.

Schwefelsäure und Salzsäure lassen sich neben Wolframsäure in der Weise bestimmen, dass man die Lösung des wolframsauren Alkalis durch Zusatz von Phosphorsäure unfällbar durch Säuren macht.

Hr. E. Mylius beschreibt daselbst eine einfache Methode zur „Untersuchung von Butter durch den Polarisationsapparat“, welche nur bei nicht ausgelassener Butter, dann aber in kürzester Zeit zum Ziele führt. Betrachtet man nämlich reine Butter im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nicols, so bleibt das Gesichtsfeld dunkel, sind ihr aber fremde Fette beigemischt, so erscheinen die Kryställchen derselben in hellem Licht.

In demselben Blatt (No. 2 und 3, 1879) werden von Hrn. G. Aarland die Methoden zur „Gehaltsbestimmung von Erzen und Hüttenprodukten“, namentlich der Zinkerze, ausführlich besprochen. Das Zink wird nach der Schaffner'schen Methode in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelnatrium titrirt. 0.5 g des Erzes werden mit Königswasser behandelt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in 5 ccm Salzsäure und etwas Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff die aus saurer Lösung fällbaren Metalle niedergeschlagen, das

Filtrat durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, mit 10 ccm Königswasser versetzt, das Eisen und Mangan mit Ammoniak gefällt und dieser Niederschlag nochmals gelöst und mit Ammoniak gefällt. Beide Filtrate werden auf 500 ccm gebracht und mit Schwefelnatriumlösung titirt, wobei Bleipapier als Erkennungsmittel, dass sämtliches Zink gefällt ist, dient. Das Blei wird als Sulfat, der Schwefel nach der Oxydation als Schwefelsäure bestimmt.

Hr. H. Gilbert macht daselbst darauf aufmerksam, dass zur Bestimmung der Phosphorsäure in den sogenannten Ammoniaksuperphosphaten, bei welchen die Titration mit Urannitrat, wie früher bereits nachgewiesen, zu niedrige Resultate liefert, man entweder die Titreflüssigkeit mit einer mit der entsprechenden Menge Ammoniumsulfat versetzten Lösung von Phosphat stellen, oder und namentlich dann, wenn die Superphosphate eisenhaltig sind, die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode gewichtsanalytisch bestimmen müsse.

Hr. E. Mylius giebt „zur Zinkbestimmung in Brunnenwässern“ an, dass man bis zu einem Gehalt von 0.05 g Zinkoxyd im Liter Wasser das Zink am besten colorimetrisch mit Ferrocyankalium bestimmen könne. Ein Gehalt des Wassers an Zinksalz bis 0.007 g auf das Liter mache das Wasser noch keineswegs irgendwie gesundheitsschädlich.

Im Archiv der Pharmacie (October 1878) giebt Hr. W. Weber eine Methode zum „Nachweis von Indican im Harn“. In einem 80 ccm fassenden Reagircylinder werden 30 ccm Harn mit ebenso viel rauchender Salzsäure gemischt und erwärmt (nicht bis zum Kochen erhitzt). Bei Gegenwart von Indican wird die Farbe der Flüssigkeit immer dunkler bis braun, bei mehr Indican ist ein deutlicher rothvioletter Stich zu bemerken. Nach dem Erkalten setze man eine 2—3 cm hohe Schicht Aether hinzu und schüttele um, es ist alsdann der Aether nach dem Absetzen von einem blauen Schaum bedeckt, während er selbst rosen- bis carminroth oder violett gefärbt ist (Indirubin). Herr Weber hat das Indican als normalen Harnbestandtheil aufgefunden.

Hr. H. C. Vielhaber empfiehlt daselbst (Novemberheft) zur „Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser“ das Wasser durch Magnesiumhydrat etwas alkalisch zu machen, einige Tropfen Kalichromatlösung hinzuzufügen und mit Silbernitrat zu titiren. Hr. Vielhaber macht ferner darauf aufmerksam, dass bei der „Anwendung des Phenolphthaleins als Indicator in der Alkalimetrie die Bildung von Bicarbonaten bei der Titrirung von Alkalicarbonaten zu vermeiden seien, da das Phtalein auf Bicarbonate ohne Einwirkung sei.“

Hr. A. Meyer beschreibt die „Absorptionsspectra der Lösungen von Brucin, Morphïn, Strychnin, Veratrin und Santonin in concentrirten Säuren“.

Hr. O. Hesse berichtet in demselben Journal (Decemberheft) „über das Verhalten von Rhodankalium zu einigen Chinaalkaloiden“. Das Chininsulfat ist zwar nach den Beobachtungen des Hrn. Hesse, schwerer in Wasser löslich als das Rhodanat, allein das letztere ist in einer Rhodankaliumlösung fast unlöslich, und es scheidet sich daher auf Zusatz von überschüssigem Rhodankalium zu einer gesättigten Chininsulfatlösung fast vollständig aus (unter dem Mikroskop sternförmig gruppirte Nadeln). Cinchonidinsulfat giebt mit überschüssigem Rhodankalium zunächst eine amorphe Fällung, die sich jedoch bald in concentrisch gruppirte Nadeln umsetzt. Ebenso verhält sich Homocinchonidinsulfat. Chinidinsulfat (Conchininsulfat) wird auch zuerst amorph gefällt, die Fällung setzt sich aber in sternförmig gruppirte platte Nadeln um. Cinchoninsulfat giebt mit Rhodankalium hübsche Prismen und Blättchen.

Hr. Hesse beschreibt ferner eine neue „Chininprobe“. Dieselbe gründet sich darauf, dass Wasser von 50—60° Chininsulfat spärlich, die anderen Sulfate leicht löst, ohne dass Zersetzung eintritt, und dass, wenn die erkaltete Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit einer gewissen Menge Aether ausgeschüttelt wird, welche eben hinreicht, das Chinin zu lösen, diese Menge nicht hinreichend ist, um die anderen Alkaloide zu lösen. 0.5 g Chininsulfat werden in 10 ccm heisses (50—60°) Wasser eingetragen, einige Male tüchtig umgeschüttelt, nach 10 Minuten von der erkalteten Flüssigkeit 5 ccm abfiltrirt, das Filtrat mit 1 ccm Aether und mit 5 Tropfen Ammoniak übergossen und sanft geschüttelt. Nach dem Absetzen darf die Aetherschicht keine Krystalle zeigen. Chinidinsulfat (Conchininsulfat) wird in der Weise geprüft, dass man 0.5 g Sulfat mit 0.5 g Jodkalium zusammen in 10 ccm 60° heisses Wasser einträgt, tüchtig umschüttelt und nach einer Stunde das Filtrat mit 1 Tropfen Ammoniak versetzt. Es darf keine Trübung erfolgen.

In den Monatsberichten der preussischen Akademie der Wissenschaften (September—October 1878) berichtet Hr. Rammelsberg, dass er durch neuere Versuche seine früheren Angaben, dass bei der „Bestimmung des Lithions durch phosphorsaures Natron“ stets ein Gemenge von Lithium- und Natriumphosphat erhalten und so die Quantität des Lithiums bedeutend zu hoch gefunden wird, bestätigt gefunden habe. Hr. Rammelsberg veröffentlicht daselbst eine Reihe von Analysen vom Lithionglimmer von Rozena, von Paris (Maine), vom Ural und vom Zinnwald.

Im Journal für practische Chemie (No. 17—20) veröffentlicht Hr. G. Meyer eine Untersuchung „über die Einwirkung der Kohlensäure auf einige Cyanamide“. Wird Kohlensäure in eine siedende Lösung von Natriumcyanid in absolutem Weingeist geleitet, so entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag von cyanidokohlen-

saurem Natrium  $\text{CyN} \cdot \text{Na} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Na}$ , welches in der procentischen Zusammensetzung gleich ist dem cyansauren Natrium und beim Erhitzen bis zum Schmelzen in dieses übergeht. In gleicher Weise scheidet sich cyamidokohlensaures Kalium als amorpher Niederschlag aus beim Einleiten von Kohlensäure in eine kochende, weingeistige Lösung von Kaliumcyamid, ferner das Calciumsalz in Form sternförmig pruppirtter Nadelchen, das Strontiumsalz und das Bariumsalz als körnig krystallinisches Pulver. Letztere drei Salze werden als Cyamidsalze in kaltem Wasser gelöst und in diese Lösung Kohlensäure geleitet. Alle cyamidokohlensauren Salze zersetzen sich sehr leicht und namentlich beim Erwärmen mit Wasser in die Carbonate und in Cyanamid.

Die HH. M. Nencki und F. Schaffer haben durch „Einwirkung von Chloralhydrat auf Rhodan ammonium“ eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{Cl}_6\text{S}$  erhalten. Chloralhydrat wird bis zum Schmelzen erwärmt, dazu die äquivalente Menge trockenen Rhodan ammoniums gesetzt und der Kolben vom Feuer entfernt. Das Rhodansalz löst sich grossentheils auf, die Flüssigkeit färbt sich braun, und es tritt neben dem Chloralgeruch auch der Geruch nach Sulfo cyansäure auf. Die Masse wird nach dem Erkalten mit vielem Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wässriger Mineralsäure und Alkalien, wenig löslich in kaltem Weingeist und Aether, ziemlich leicht in heissem Weingeist. Durch concentrirte Schwefelsäure, ebenso durch warme Kali- und Natronlauge wird sie unter Zersetzung gelöst. Man könnte nach den Verfassern die Substanz als molekulare Verbindung von Sulfo cyansäure mit Trichloräthylidenimid:  $2(\text{CCl}_3 \cdot \text{CHNH})\text{CNSH}$  auffassen, allein dass kein einfaches Rhodanat vorliegt, geht daraus hervor, dass die weingeistige Lösung der Substanz mit Eisenchlorid die Rhodanreaction nicht giebt.

In demselben Journal (No. 1, 79) theilt Hr. J. Thomsen seine Versuche „über die Bildungswärme der Schwefelmetalle“ mit.

Hr. H. Ost hat die Pyromekonsäure genauer untersucht. Dieselbe bildet neutrale und saure Salze,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{M}$  und  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{M} + \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ , giebt in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$ , mit Schwefelsäure zwei Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  und  $2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , wird durch Salpetersäure in die schön krystallisirende Nitropyromekonsäure  $\text{C}_5\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{O}_3$  verwandelt, aus welcher durch Zinn und Salzsäure das Chlorhydrat der Amidopyromekonsäure  $\text{C}_5\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{O}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (farblose Prismen) erhalten werden kann, und wird in ätherischer Lösung durch salpetrige Säure in eine citronengelbe, krystallinische Substanz verwandelt, welche wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Nitrosopyromekonsäure mit Pyromekonsäure  $\text{C}_5\text{H}_3(\text{NO})\text{O}_3 + \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ , sehr

unbeständig ist und schon durch Wasser, leichter unter Mitwirkung von schwefliger Säure, in die Doppelverbindung  $C_5H_5(NO)O_3 + C_5H_4O_3$  übergeführt wird. Dieser Doppelverbindung kann durch Kochen mit Chloroform leicht die Pyromekonsäure entzogen werden, so dass die Hydronitrosopyromekonsäure  $C_5H_5(NO)O_3$  zurückbleibt. Dieselbe zersetzt Carbonate und bildet neben den neutralen auch saure Salze. Sie vereinigt sich mit Salzsäure zu einer durch Wasser zersetzbaren Verbindung. Sie oxydirt sich leicht und scheidet aus Silbernitrat sofort metallisches Silber ab. Bei der Reduction giebt sie eine schwer lösliche Amidoverbindung.

Die Pyromekonsäure und alle ihre Derivate sind gegen Basen sehr unbeständig, der geringste Ueberschuss derselben bewirkt schnelle Zersetzung, wobei grosse Mengen Ameisensäure entstehen.

Hr. L. Schulerud hat eine Reihe von chromsauren Salzen untersucht und bestätigt gefunden, dass nur einwerthige Metalle Dichromate zu bilden im Stande sind. Lithiumchromat bildet gelbe Prismen mit  $2H_2O$ , Lithiumdichromat harte, fast schwarze dicke Tafeln, ebenfalls mit  $2H_2O$ .

## 77. A. Kopp: Ueber die wichtigsten, in Frankreich während des Jahres 1878 publicirten chemischen Untersuchungen.

(Uebersicht der sechs ersten Monate.)

### Unorganische Chemie.

Verflüssigung der bis dahin für permanent gehaltenen Gase von den HH. Cailletet in Paris und Raoul Pictet in Genf. Der Apparat von Hr. Cailletet war derselbe, welchen er schon früher, um das Acetylen zu verflüssigen, benutzte (Compt. rend. LXXXV, 851). Während der Pariser Ausstellung konnte man diesen Apparat bei Hrn. Ducretet täglich in Thätigkeit sehen. Einzelne Gase, wie das Acetylen, das Stickoxyd, werden schon durch den Druck verflüssigt; andere dagegen bedürfen noch einer bedeutenden Temperaturniedrigung. Um diese zu erhalten, lässt Herr Cailletet die comprimierten Gase rasch expandiren; die Temperatur kann so um  $200^{\circ}$  sinken. Beim Comprimiren weicht das Acetylen von dem Mariotte'schen Gesetz ab; es verflüssigt sich, bei gewöhnlicher Temperatur, unter einem Druck von 83 Atmosphären; es ist dann farblos, stark lichtbrechend und leichter als Wasser. Das Aethylen verdichtet sich bei  $+4^{\circ}$  unter einem Druck von 46 Atmosphären, Stickoxyd bei  $-11^{\circ}$  unter 104 Atmosphären Druck, Methan bei 180 Atmosphären; dagegen bleiben Sauerstoff und Kohlenoxyd (Compt. rend. LXXXV, 1270, 31. December) bei  $-29^{\circ}$  unter 300 Atmosphärendruck noch gasförmig; werden sie aber