

Ueber die Bildung von Anilinschwarz durch Chromate in Gegenwart von chlorsauren Salzen von Hrn. Grawitz (Seite 389). Diese Mittheilung soll als Antwort auf die von Hrn. Witz gelten (Comptes rend. 30. December 1878), in welcher dieser Chemiker angab, dass die Chromverbindungen zur Bildung des Schwarzes nicht nur ungeeignet, sondern dass ihre Gegenwart in den verschiedenen Gemengen für Schwarz sogar schädlich sind.

Nach Hrn. Grawitz soll das Chrom in den verschiedenen Salzen als Chromat und nicht als Sesquioxid vorhanden sein; um die Reduction der Chromsäure durch organische Körper zu verhindern, wird das Gemenge mittelst Ammoniak alkalisch gemacht.

Zum Beispiel bleibt eine Tinte, welche aus 75 Th. chlorsaurem Kali, 150 Th. Anilinsalz, 1 Th. neutralem, chromsauren Salz und etwas Ammoniak besteht, durchsichtig und farblos, wird aber nach 24 Stunden mit dieser Tinte geschrieben, so wird die Schrift bei 30° schön schwarz.

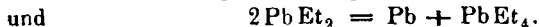
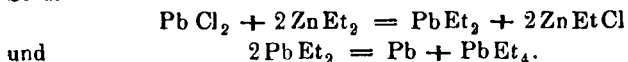
Da bei Anwendung von Vanadiumsalz auch die Gegenwart von Säuren nothwendig ist, um das Schwarz hervorzurufen, so glaubt Hr. Grawitz, dass die Schwarzbildung auch ohne die Gegenwart der Vanadiumsalze stattfinden würde, da bekanntlich durch Einwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kali sich Sauerstoffverbindungen des Chlors bilden.

Es ist nicht das chromsaure Salz, welches das Anilin oxydirt und sich bei Gegenwart des Chlorats wieder reoxydirt, sondern es sind die Zersetzungsprodukte der chlorsauren Salze durch die Chromate. Diese Zersetzung findet augenblicklich beim Trocknen auf dem Gewebe statt.

#### 218. R. Gerstl, aus London, den 17. April 1879.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 20. März.

E. Frankland und A. Lawrance, „Bleitetraäthyl“. Chlorblei wird so lange in Zinkäthyl eingetragen als noch eine Einwirkung stattfindet. Das Produkt wird mit einer grossen Menge Wasser vermischt und in einem Strome von Wasserdampf destillirt. Das Destillat scheidet sich in eine schwere Schichte von Bleitetraäthyl und Wasser. Die Reaction, in der kein Gas frei wird, verläuft in folgenden zwei Stadien:



Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Cyan, Stickoxyd und Schwefelwasserstoff üben nicht die geringste Wirkung auf diese Verbindung. Schwefligsäure wird rasch absorbirt und verwandelt die Flüssigkeit in eine weisse, amorphe Masse. Beim Erwärmen dieser letztern auf

100° werden Krystalle abgeschrieben, die nach Trennung von einer flüchtigen Bleiverbindung — durch Behandlung mit starker Salpetersäure, Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus Alkohol — sich in chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften mit Diäthylschwefligsäure,  $\text{SO}_2\text{Et}_2$ , identisch erwiesen. Der in dieser letztern Destillation verbliebene Rückstand war hauptsächlich äthylschwefligsaures Blei,  $\text{PbEt}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Aethylschwefligsäure ist natürlich das Wasserstoffsalz der Schwefligsäure, in welchem die Wasserstoffatome durch Aethylgruppen ersetzt sind, oder auch, nach Hrn. Frankland, Propionsäure mit Schwefel an Stelle des Kohlenstoffs,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SOHO}$ . Im Produkte der Einwirkung der Schwefligsäure auf Bleitetraäthyl konnte keine organometallische Base, analog der in der entsprechenden Reaction mit Zinnäthyl auftretenden, nachgewiesen werden.

W. Foster, „Notiz über die höhern Oxyde von Eisen, Chrom, Mangan und Wismuth <sup>1)</sup>“. Beim Erhitzen einer stark alkalischen Lösung von Natronhypobromit mit Ferrocyankali wird die Mischung rasch durch das Entstehen eines eisensauren Salzes dunkelroth. Für die Cyanverbindung kann irgend ein Eisensalz, ja sogar frisch niedergeschlagenes Eisenoxydhydrat substituiert werden. Die eisensaure Verbindung wurde übrigens nicht isolirt. — Es entstehen die analogen Oxydationsstufen von Chrom, Mangan, u. s. w., wenn diese Metalle an die Stelle des Eisens gesetzt werden, und es wird in diesem Falle auch Sauerstoff entbunden. Dieser letztere Körper wird auch bei der entsprechenden Behandlung von Kobalt-, Nickel- und Kupfersalzen frei.

Hr. Wright bemerkt bezüglich dieser Mittheilung, dass ihm dicht verstöpselte, Bleichkalk enthaltende Flaschen oft explodirt wären. Bei näherer Untersuchung fand sich stets Mangan in solchem Bleichpulver; wahrscheinlich dürfte sich in der eben erwähnten Weise Sauerstoff entwickelt haben. Hr. Kingzett erklärt diese Vermuthung für richtig; er habe die Entwicklung von Sauerstoff bei der Behandlung von Manganoxyd mit Bleichkalk deutlich nachweisen können. Hr. Hartley gab an, dass er beim Versetzen von Kupfervitriollösung mit Hypobromit stets eine Gelbfärbung wahrgenommen habe, dass aber die Lösung mit dem Aufhören der Sauerstoffentwicklung ganz dunkel erscheine. Die gelbe Substanz dürfte Brodie's Kupferperoxyd sein.

C. F. Cross und A. Higgin, „Zersetzung des Wassers durch gewisse Metalloide“. Da die Angaben verschiedener Chemiker — darunter einiger namhafteren — über die Einwirkung von Schwefel auf Wasser sich ganz und gar widersprechen, unterwarfen die Verfasser diese Frage erneuerter experimenteller Untersuchung. Wasser, in dem Schwefelblumen suspendirt waren, wurde gekocht und der Dampf in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 135.

Bleiacetatlösung geleitet, die nach und nach unter Abscheidung von Sulfid zersetzt ward. Die quantitative Bestimmung dieses Letzteren lässt auf die Reaktionsgleichung  $2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$  schliessen. Bei Zutritt von Luft wird auch Schwefelsäure gebildet. Die Verfasser nehmen an, dass im Ganzen genommen die Zersetzung durch den Schwefel — wenn die Luft ausgeschlossen ist — unter Verbindung des Metalloides mit dem Wasserstoff sowohl, als auch dem Sauerstoff von Statten geht. Schwefel, der vorher mittelst Permanganates gereinigt worden war, gab gleiches Resultat. Selen und Tellur wirken selbst bei  $160^\circ$  nur ganz unbemerktlich auf Wasser ein; amorpher Phosphor ist bei  $100^\circ$  ohne alle Wirkung, bei  $160^\circ$  geht eine sehr kleine Menge in Lösung über. Substitution von Bleiacetatlösung für Wasser lieferte im letzteren Falle freies Metall, Phosphorblei und Bleiphosphat. Kupfervitriol gab metallisches Kupfer, Phosphid und Sulfid, und auch Phosphor- und Schwefelsäure. Kupferchlorid wird bei  $160^\circ$  zu Chlorür reducirt, dann aber in Phosphid übergeführt. Glasiger Phosphor ist ganz und gar wirkungslos auf Wasser, es sei denn, dass Sauerstoff gegenwärtig ist; Metallsalzlösungen (Bleiacetat) hingegen werden auch bei Ausschluss von Sauerstoff reducirt. Brom und Jod, mit viel Wasser erhitzt, lösen sich in geringen Mengen unter Bildung alkalischen Bromides, Bromates, u. s. w. Bleiacetat gibt mit diesen Elementen die Haloidsalze und brom- und jodsäure Verbindungen.

W. J. Sell, „Volumetrische Bestimmung des Chroms“. Verfasser benützt die Thatsache, dass Chrom in seinen Salzen mittelst Permanganat in Chromsäure übergeführt werden kann, als Grundlage einer Titrimethode zur Bestimmung dieses Metalles. Um aber der gleichzeitigen, störenden Abscheidung von Manganperoxyd vorzubeugen, musste er zu einigen Modificationen seine Zuflucht nehmen. Der kochenden, mit Schwefelsäure angesäuerten Chromsalzlösung wird so lange verdünnte Permanganatflüssigkeit zugesetzt als noch die eingetretene violette Färbung verschwindet; sobald diese nach drei Minuten Kochen permanent bleibt, wird der Zusatz von Permanganat eingestellt. Man macht nun die Lösung schwach alkalisch, setzt Alkohol zu und filtrirt vom ausgeschiedenen Manganperoxyd ab. Durch Titriren mit Jod und thioschwefelsaurem (unterschwefligsaurem) Natron wird dann die im Filtrate gelöste Chromsäure bestimmt. Diese Methode soll sich recht wohl zur Bestimmung des Chroms im Chromeisenerz eignen. Das Erz wird mit ungefähr seiner zehnfachen Menge einer aus einem Molekül gut geschmolzenen und gepulverten doppeltschwefelsauren Natrons und zwei Molekülen Fluornatriums bestehenden Mischung etwa eine Viertelstunde lang geröstet, worauf dem Gemenge ein gleiches Gewicht von Natronbisulfat zugesetzt und die Zugabe einer solchen Portion wenn die Masse in vollem Flusse ist, wiederholt

und das Ganze nun rasch abgekühlt wird. Das so gewonnene Material löst sich vollständig in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und das Titiren lässt sich dann in dieser Lösung vornehmen. Die ganze Operation ist in weniger als anderthalb Stunden beendigt.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 3. April.

W. A. Tilden, „Terpin und Terpinol“. Die Mutterlauge<sup>1)</sup> der Terpinkristalle enthält Terpiol und ein Nitrat, oder vielleicht eine Verbindung dieser Beiden, denn nach erschöpfendem Waschen mit Wasser und Destilliren im Dampfstrom giebt das erhaltene gelbe Oel, mit Reductionsmitteln behandelt, Ammoniak, und für sich selbst erhitzt entwickelt es salpetrige Dämpfe. Versuche, die Reaction mittelst Schwefelsäure, Salzsäure, oder Essigsäure, an Stelle der Salpetersäure zu Stande zu bringen, blieben erfolglos. Der Verfasser glaubt, Deville's Terpinhydrat,  $C_{10}H_{18}O$ , sei nichts weiter als Terpinol, für das er aus der Dampfdichtbestimmung die gleiche Formel gewinnt. Eine alkoholische Lösung dieser Substanz löst aus Natriumamalgam ein Atom des Alkalimetalles, und aus der erhaltenen, teigigen Masse kann durch Behandlung mit Wasser das Terpinol zurückgewonnen werden. Einleiten von Salzsäuregas bringt in der Lösung anfänglich eine dunkelviolette Färbung hervor, schliesslich aber verwandelt sich die Flüssigkeit in eine Masse farbloser Krystalle, die bei  $48^{\circ}$  schmelzen. Mit Schwefelsäure erhitzt, erleidet das Terpinol Entwässerung und es tritt auch eine theilweise Polymerisation des sich ergebenden Kohlenwasserstoffs ein; der polymere Körper ist scheinbar identisch mit Terpilen. Wird aber Terpinol nur ganz allmähig und mit nur sehr verdünnter Schwefelsäure vermengt, so erfolgt weder Erwärmung des Gemisches, noch Abscheidung von Flüssigkeiten, aber auf Zusatz einer drei- bis vierfachen Menge Wasser verwandelt sich die Mischung in wenigen Minuten in eine krystallinische Masse von Terpin, der nur eine geringe Menge von flüssigem Kohlenwasserstoff anhaftet. Im Ganzen genommen glaubt der Verfasser Terpinol als Alkohol und nicht als Keton ansehen zu müssen.

Citronen-, Kajeput- und Korianderöl enthalten Körper, die mit Terpinol entweder ganz identisch, oder doch jedenfalls nur physikalisch verschiedene Modificationen desselben sind.

G. Attwood, „Südamerikanisches Gold“. Vor Kurzem ward in der Provinz Guyana in Venezuela eine ausgedehnte Strecke goldführenden Alluvialbodens entdeckt. Klumpen bis zu 25 Unzen Gewicht finden sich innerhalb 3 Fuss Tiefe von der Oberfläche. Die benachbarten Berge sind mit zahlreichen goldhaltigen Quarzadern durchzogen. Die meisten dieser Klumpen haben einen dunkelbraunen, wie

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 994.

Eisensilicat aussehenden Ueberzug. Mit Salzsäure behandelt, gingen von solch einem Klumpen 0.12 Grüns Kieselsäure, 8.88 Eisenoxyd, 0.15 Kalk und 0.08 Magnesia in Lösung über. Der Klumpen ward hierauf mit Aetznatron und sodann abermals mit Salzsäure behandelt, wobei sich wieder 4.66 Grüns Kieselsäure, 4.60 Eisenoxyd und 0.21 Kalk lösten. Im Gange dieser Wasch- und Lösungsoperationen trennt sich eine ziemliche Menge von Gold in fein vertheiltem Zustande ab, und das zurückbleibende Klümpchen ist mit feinem, matten Goldstaub bedeckt. Der Gehalt des Originalklumpens an Gold war 94.54 pCt.; die Menge in einem Stücke Quarzader betrug nur 87.90 pCt. Aus diesem Verhältnisse glaubt der Verfasser schliessen zu dürfen, dass die Klumpen im Laufe der Zeit anwachsen, dass sich dies durch ein fortgesetzt stattfindendes Anlagern an einen Kern, der die Goldtheilchen aus dem anliegenden Terrain anzuziehen vermag, bewerkstelligt.

W. W. Fisher, „Tetrachlorblei“. Bleisuperoxyd löst sich in kräftiger Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich bei Erhitzen unter Entwicklung von Chlor Krystalle von Bleichlorid abscheiden, und die auf Zusatz von Lösungen fixer Alkalien oder ihrer Carbonate braunes Bleisuperoxydhydrat absetzt. Dies letztere Resultat kann auch durch Zugabe von Wasser allein erlangt werden, vorausgesetzt, das beim Lösen des Bleiperoxydes in Salzsäure ein Ueberschuss dieser letztern vermieden wurde. Diese Reactionen wären hinreichend, die Existenz einer aus einem Aequivalent Blei und vier Aequivalenten Chlor bestehenden, in der gelben Flüssigkeit gelösten Verbindung anzunehmen. Wird in eben beschriebener Reaction das Peroxyd durch Bleiglätte ersetzt, so führt es zu demselben Ergebniss. Nach einem andern Verfahren leitet man Chlor in schwache Salzsäure, in der Bleichlorid suspendirt ist; in diesem Falle begleitet Absetzen von Bleiperoxyd die Entstehung der gelben Lösung. Der Verfasser schlägt die Reaction für Titrirzwecke vor, insbesondere wenn Schwefelsäure zu benützen nicht rätlich ist.

C. F. Cross, „Ueber die Lösung von Thonerdehydrat in Ammoniak und ein isomeres Thonerdehydrat“. Der Verfasser fand aus quantitativen Versuchen, dass Thonerdehydrat im Momente seines Ausscheidens aus der Lösung eines seiner Salze von Ammoniak etwas gelöst wird, dass Löslichkeit des Hydrates und Stärke der Ammonflüssigkeit in keinerlei bestimmten Verhältnisse zu einander stehen, dass aber Gegenwart von Ammonsalzen diese Löslichkeit sehr beeinträchtigt. Die ammoniakalische Lösung des Thonerdehydrats setzt beim Kochen ein körniges Pulver ab, das in Salzsäure selbst beim Erhitzen schwer löslich ist. Nach dem Calciniren erwies sich dieser Niederschlag als Thonerde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Man sollte meinen, dass sich alle diese Angaben schon im Fresenius finden!

E. J. Mills und J. Campbell, „Studien über Färben“. Notizen über Färben mit Nicholson's Blau. Die Versuche waren jenen ähnlich, die vor einiger Zeit mit Rosanilin<sup>1)</sup> ausgeführt wurden.

R. S. Dale und C. Schorlemmer, „Notiz über die Umwandlung von Aurin in Trimethylpararosanilin“. Dieses Resultat wurde durch Digeriren einer wässrigen Lösung von Methylamin mit Aurin bei 125<sup>o</sup> erreicht. Auch wurden zwischenliegende, in Alkalien lösliche Körper gewonnen, mit deren näherer Untersuchung die Verfasser eben beschäftigt sind.

Am 4. d. wurde in den ausgedehnten Eisenwerken von Bolckon, Vaughan und Co. zu Middlesborough in Gegenwart einer Anzahl wohlbekannter Eisenindustrieller ein Experiment vollzogen, dessen Ausführung im Grossen die Stahlfabrikation wohl sehr bedeutend beeinflussen wird. Es ist genannten Herren gelungen, das in ihren Hohöfen gewonnene Eisen direct und ohne dass die Kosten höher wären als bei Aufarbeitung des besten Roheisensteins in Stahl überzuführen. Die Bedeutung des Verfahrens wird klarer, wenn man sich erinnert, dass das im umliegenden Districte — Cleveland in der Grafschaft York — gewonnene Erz ein phosphor- und schwefelreiches Thoneisenerz ist. Der Process ist im Wesentlichen der Bessemer'sche mit zwei geringen Modificationen. Die eine ist die Ausfütterung der Innenwand des Converters mit einem basischen Material (Dolomit); die Andere, das Eintragen von etwas Eisenoxyd, nachdem das Blasen etwa fünf Minuten gedauert hat. Das zum obenerwähnten Experimente genommene Roheisen enthielt 1.5 pCt. Phosphor, der erhaltene Stahl 0.2. Mechanisch geprüft, erwies sich derselbe den besten englischen Stahlsorten gleich.

### 219. R. Gerstl, aus London, den 1. Mai.

Aus der Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 17. v. M.

T. E. Torpe, „Heptan von *Pinus sabiana*.“ Vor einigen Jahren<sup>2)</sup> hatte W. Wenzell aus dem Harze dieser in Californien heimischen Fichtenart durch Destillation ein Oel erhalten, das von ihm Abietin benannt wurde. Er fand, dass es ziemlich constant bei 101<sup>o</sup> destillirt, bei 16.5 ein spec. Gew. von 0.694 hat, in Wasser nahezu unlöslich ist, von Salzsäure und Schwefelsäure gar nicht, von kochender Salpetersäure nur ganz wenig angegriffen wird, und dass mittelst Chlors entsprechende Substitutionskörper abgeleitet werden können. Es brennt mit glänzender, weisser, rauchloser Flamme, besitzt einen starken, an Pommeranzenöl erinnernden Geruch und wirkt kräftig

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2147.

<sup>2)</sup> Pharmac. Journ. Trans. [3], II, 789.