

thierischen Organismus ähnlich giftig wie Strychnin einwirkt, sind seine Isomeren, das Desmotroposantonin und das Isodesmotroposantonin, viel weniger starke Gifte, von denen erst ziemlich erhebliche Mengen den Tod und zwar durch Paralyse der Bewegungsorgane, herbeiführen. Hyposantonin und Isohyposantonin aber rufen, und zwar mit verstärkter Heftigkeit, ähnliche Vergiftungserscheinungen hervor wie das Santonin, dessen Wirkungen noch ganz besonders erhöht beim Santoninamin hervortreten, welches in physiologischer Hinsicht den stärksten Alkaloidgiften an die Seite zu stellen ist. Die erwähnten Verbindungen wurden in Gestalt ihrer Natriumsalze bezw. ihres Sulfates in wässriger Lösung den Versuchsthieren durch Einspritzung unter die Haut beigebracht.

Foerster.

Analytische Chemie.

Ueber eine rasche Bestimmung der Kohlensäure in der Luft und in ähnlichen Gasmischungen, von Henriet (*Compt. rend.* 123, 125—127). Die Methode beruht auf der Beobachtung, dass die durch eine Spur Phenolphthalein hervorgerufene Rothfärbung einer Lösung von Kaliumcarbonat, bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, in dem Augenblick verschwindet, in welchem gerade die Hälfte des vorhanden gewesenen Monocarbonats in Kaliumbicarbonat, die andere Hälfte in Sulfat übergegangen ist. Man verfährt daher in der Weise, dass man die in einem bestimmten Volumen Luft enthaltene Kohlensäure durch ein gemessenes Volumen beliebiger Kalilauge absorbiert, und diese Kalilauge, ebenso wie ein gleiches Volumen der nicht mit Kohlensäure behandelten Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit Normalschwefelsäure titriert. Die Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Normalschwefelsäure entspricht der Hälfte der aus der untersuchten Luft absorbierten Kohlensäuremenge.

Täuber.

Kohlendioxyd. Volumetrische Bestimmung desselben, von W. H. Symons und F. R. Stephens (*Journ. Chem. Soc.* 69, 869—881). Verff. geben zunächst einen Ueberblick über die verschiedenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure in der Luft und theilen dann eine neue, von ihnen ausgearbeitete Methode mit, die ebenso genau wie bequem sein soll. Die zu untersuchende Luft wird in einem Kolben gesammelt, welcher mit Hülfe eines Dampfstromes evacuirt ist. Es ist empfehlenswerth, den Dampf

aus destillirtem Wasser zu bereiten. Der Druck in der Flasche wird durch kohlenstofffreie Luft auf den Druck der äusseren Atmosphäre gebracht. Zur Absorption des Kohlendioxyds benutzt man ein Gemisch von Natronlauge und Chlorbaryumlösung und titirt das überschüssige Baryumhydroxyd mit Hülfe von verdünnter Essigsäure und Phenolphthaleïn als Indicator. Die Titration führt man direct in dem Kolben aus, in welchem das Gas von Kohlendioxyd befreit wurde.

Täuber.

Chemische Analyse der Quelle Ponte di Molle bei Rom, von G. Feliciani (*Gazz. Chim.* 26, 1, 281—289). Das Wasser ist ein Kohlenstauerling, welcher u. A. 0.019 g Borax und 0.01146 g Chlorlithium im Liter enthält, und durch diese erhebliche Lithiummenge sich an Brunnen wie den Karlsbader Sprudel anschliesst. Foerster.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Bleies, von A. Longi und L. Bonaria (*Gazz. Chim.* 26, 1, 327—403). Die an interessanten, zum Theil für die Verwandtschaftslehre wichtigen Beobachtungen reiche Abhandlung gelangt zu dem Schlusse, dass in reinen Bleilösungen wenigstens die maassanalytische Bestimmung des Bleies leicht und genau ausgeführt werden kann, und zwar nach mehreren Verfahren, welche alle Fällungsverfahren sind. Man kann nämlich aus nicht zu starker salpetersaurer Lösung das Blei mit viel überschüssiger Oxalsäure, bei Gegenwart von etwas Alkohol, fällen, den Niederschlag abfiltriren, mit Alkohol auswaschen, mit Schwefelsäure zersetzen, und die in ihm enthaltene Oxalsäure mit Permanganat titiren. Andererseits gelingt auch eine vollständige Fällung des Bleies als Bichromat. Hier kann man nun entweder die überschüssig zugesetzte Menge des letzteren oder die in den Niederschlag übergegangene Menge an Chromsäure (nach Behandlung des Niederschlages mit Schwefelsäure oder Kalilauge) maassanalytisch bestimmen. Von den zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Verfahren musste manches als unbrauchbar verworfen, manches etwas zweckmässiger gestaltet werden. Man kann die Chromsäure im Filtrat von chromsaurem Blei durch eine titrirte Eisenoxydulsulfatlösung reduciren und den Ueberschuss an letzterer mit Permanganat bestimmen. Bei Anwesenheit von Natriumacetat ist hierbei in Folge der intensiven Färbung des Ferriacetats der Farbübergang nicht zu erkennen; man titirt daher nur mit Ferrosulfat und bestimmt den Endpunkt der Reduction durch Tüpfeln mit Hülfe einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Ferricyankalium. Auch die jodometrische Bestimmung der Chromsäure bei dem genannten Verfahren giebt recht befriedigende Ergebnisse. Endlich kann man das Blei auch als Ferrocyanid fällen; dass hierbei, wie schon Berzelius angiebt, auch bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Kaliumferrocyanid nur die reine Verbindung Pb_2FeCy_6 entsteht, weisen Verff. im Widerspruch zu anderen Forschern einwandfrei

nach. Will man das Blei einfach mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid titriren, so ist ein Tüpfelverfahren angebracht, bei dem man sich aber nicht, wie vorgeschlagen, des Eisenchlorids, sondern des Uranyl-nitrates bedienen muss, da ersteres sich schon mit dem in der Flüssigkeit aufgeschwemmten Bleiferrocyanid umsetzt, letzteres aber nicht. Es ist jedoch zu bemerken, dass erst ein gewisser Ueberschuss an Kaliumferrocyanid die Fällung des Uranylferrocyanids bewirkt, und dass hierauf durch Anbringung einer durch Vorversuche zu bestimmenden Correction Rücksicht zu nehmen ist. Will man das Bleiferrocyanid abfiltriren, um den Ueberschuss des Fällungsmittels im Filtrat zu bestimmen, so muss man stark mit Essigsäure oder mit einer gesättigten Kaliumnitratlösung versetzen, um den Niederschlag in eine filtrirbare Form zu bringen. Alsdann kann man die im Filtrat vorhandene Menge von Ferrocyan durch Permanganat bestimmen. Auch die davon in den Niederschlag übergegangene Menge kann man so ermitteln, nachdem man diesen mit Kalilauge zersetzt hat. Von den zahlreichen anderen zur maassanalytischen Bestimmung des Bleies vorgeschlagenen Verfahren hat sich bei den Versuchen der Verff. keins bewährt. Auch die eben kurz gekennzeichneten Arbeitsweisen sind zunächst nur für reine Bleilösungen in Salpetersäure oder Essigsäure erprobt und können dann, da sich der Fehler meist nicht über 2 mg Pb erhebt, durch Anwendung geeigneter Bleimengen bei der Analyse bis zu jeder technisch wünschenswerthen Genauigkeit durchgeführt werden.

Foerster.

Ueber das Platinamalgam und seine Anwendung in der analytischen Chemie, von N. Tarugi (*Gazz. Chim.* 26, 1, 425—431). Wenn man eine Lösung, welche Quecksilberchlorid und Platinchlorid enthält, mit Magnesium reducirt, so fällt ein flockiger, schwarzer Niederschlag aus, welcher sämmtliches Quecksilber und Platin der Lösung enthält. Dieser lässt, selbst wenn er nur 1 v. H. Pt neben 99 v. H. Hg enthält, auch unter dem Mikroskop kein Quecksilber erkennen. Andererseits ist der Niederschlag, selbst bei einem Gehalt von 99 v. H. Pt und 1 v. H. Hg, in concentrirter Salpetersäure völlig löslich, eine bei der Analyse von Platinlegirungen übrigens auch bei Anwesenheit anderer positiverer Metalle, z. B. Kupfer oder Silber, im Platin bis zu einem gewissen Grade zu beobachtende Erscheinung. Das Verhalten dieses Platinamalgams dürfte so zu deuten sein, dass Platinquecksilber wohl bald den Ueberschuss von Quecksilber, bald von Platin in sehr feiner Vertheilung zu halten vermag. Auf mechanischem Wege ist man nicht im Stande, durch Magnesium gefälltes, grau aussehendes Quecksilber, mit durch Magnesium gefälltem Platin zu einer Legirung von obigen Eigenschaften zu verreiben. Verf. schlägt vor, das genannte Verhalten von Quecksilber und Platin in der Analyse zu benutzen, wenn man Quecksilber, Gold und

Platin neben einander erkennen will. Nachdem durch Oxalsäure das Gold gefällt ist, fügt er Magnesium zum Filtrat; ist der Niederschlag grau, so ist nur Quecksilber, ist er schwarz und in Salpetersäure unlöslich, nur Platin, ist er schwarz und in Salpetersäure löslich, so sind Quecksilber und Platin anwesend.

Foerster.

Analysen und Beobachtungen über den Rohrzucker der argentinischen Republik, von F. Canzoneri (*Monographie; Bari, Verlag bei F. Petruzelli e Figli, 1895*).

Foerster.

Nachtrag zur Abhandlung von Mann, Krüger und Tollens über Bestimmung der Pentosen und Pentosane durch Furfuroldestillation, von B. Tollens (*Z. angew. Chem.* 1896, 194). Bezieht sich auf die in *diesen Berichten* 29, Ref. 308 besprochene Abhandlung.

Foerster.

Ueber einige neue Laboratoriumsapparate, von M. Kähler & Martini (*Z. angew. Chem.* 1896, 195 — 196). Es wird ein Apparat zur Schmelzpunktbestimmung, welcher nichts Neues bietet, beschrieben und auf die Vorzüge der konisch gestalteten Kochbecher, zumal der Kolben von der Form der Erlenmeyer'schen, zum Arbeiten im Sonnenlicht hingewiesen.

Foerster.

Ueber kalte Verseifung. II, von R. Henriques (*Z. angew. Chem.* 1896, 221—225). Verf. zeigt, dass sein Verfahren der kalten Verseifung (*diese Berichte* 29, Ref. 189), bei dem natürlich die Anwesenheit von Wasser möglichst auszuschliessen ist, auch bei der Analyse der sonst als schwer verseifbar geltenden Wachsarten und Thrane sehr zufriedenstellende Ergebnisse in der einfachsten Weise zu erzielen gestattet. Der Verseifung von Wollfetten auf diesem Wege stehen jedoch eine Anzahl Schwierigkeiten, wie Ausscheidung schwer in Alkohol löslicher Seifen und unvollständige Verseifbarkeit in der Kälte im Wege. Von einheitlichen Aethern liessen sich die Aethyläther einer Anzahl aliphatischer und einiger aromatischen Säuren, sowie die Acetate des Cholesterins und Styrolalkohols leicht in der Kälte verseifen; die Salicylsäureester jedoch widerstanden zum Theil dem Alkali, da sich ihre schwer löslichen Estersalze ausgeschieden. Bemerkenswerth ist es auch, dass die Acetate der Phenole und Naphtole in der Kälte nur durch einen Ueberschuss von Alkali verseift werden, dessen Menge mit der Concentration der Lösung abnimmt. Es dürfte hier eine interessante Prüfung des Gesetzes der Massenwirkung möglich sein.

Foerster.

Ueber Flusssäure, von K. F. Stahl (*Z. angew. Chem.* 1896, 225 — 229). Zur Analyse von Handelsflusssäure wird so verfahren: 1) 2 g werden in einem 5 ccm fassenden Platintiegel abgewogen, dieser wird in einer mit $n\text{-N}_2\text{CO}_3$ -Lösung beschickten Platinschale entleert, und nun wird die Gesamtsäuremenge ermittelt. 2) 2 g werden in einem 40 ccm fassenden Platintiegel abgewogen, mit 5 ccm

Wasser, 2 g kohlensaurem Kali und soviel Alkohol versetzt, dass der Tiegel schliesslich 25 ccm 50proc. Alkohol enthält; nach 24 Stunden wird das Kieselfluorkalium abfiltrirt und sammt Filter in einer Platinschale durch Titration mit Normalalkali nach der Gleichung $\text{K}_2\text{SiF}_6 + 4 \text{Na OH} = 2 \text{KFl} + 4 \text{Na Fl} + \text{Si O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ seiner Menge nach bestimmt. 3) 4 g der Säure werden in einer Platinschale abgeraucht und die zurückbleibenden Mengen Schwefelsäure mit Soda titirt. Unter Berücksichtigung der bei den beiden letzten Bestimmungen gefundenen Mengen an Kieselfluorwasserstoff und Schwefelsäure lässt sich aus der ersten Bestimmung die Menge vorhandener Flusssäure berechnen. Bezüglich der Anwendung der Flusssäure wird darauf hingewiesen, dass eine 1—2proc. Lösung von ihr sich bei der Reinigung von Eisengussstücken sehr gut bewährt. Für die Aufbewahrung der Flusssäure haben sich in Amerika Gefässe aus Ceresin als sehr vortheilhaft erwiesen.

Foerster.

Ueber die Bestimmung der Verbrennungswärme der Heizmaterialien, von W. Hempel (*Z. angew. Chem.* 1896, 350—352). Da die Verbrennungsproducte in unseren technischen Feuerungsanlagen mit einer weit über 100° liegenden Temperatur entweichen, so ist es bei der Beurtheilung sehr wasserstoff- und sauerstoffreicher Brennmaterialien geboten, nicht nur ihre Gesamtverbrennungswärme zu flüssigem Wasser, sondern auch die entstandenen Wassermengen genau zu bestimmen, um alsdann die Verdampfungswärme dieses Wassers von der Verbrennungswärme abzuziehen. Die in der *Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzuckerindustrie* Bd. 46, Heft 482 von K. Kroeker zu dem genannten Zwecke vorgeschlagene Versuchsanordnung ist wegen der Anbringung mehrerer Ventile an der Verbrennungsautoclave unzuweckmässig; es kann die Wasserbestimmung mit der Bestimmung des Verbrennungswerthes in der einfachsten Weise dadurch verbunden werden, dass man an die zum Eintritt des Sauerstoffes in die Autoclave bestimmte Oeffnung ein Röhrchen anlöthet, an welches man nach beendigter Verbrennung ein Chlorcalciumrohr anlegt, um dariu das entstandene Wasser aufzufangen. Man erhitzt die Autoclave über der freien Flamme, bis ein in ihr oberes Verschlussstück eingestecktes Thermometer 100° zeigt und unterstützt das Entweichen der letzten Wassermengen mit der Wasserluftpumpe. Natürlich ist dafür zu sorgen, dass die Autoclave und ihr Verschlussstück stets trocken bleiben, indem man sie im Exsiccator aufbewahrt, und das Ansatzrohr vor Einstellen der Bombe in das Wasser des Calorimetergefässes mit einem Gummistück verschliesst.

Foerster.

Zur Ausfällung von Baryumsulfat mittels Chlorbaryum, von G. Lunge (*Z. angew. Chem.* 1896, 453). Die von Gladding (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, Mai 1896) aufgestellte Behauptung, dass

man ein von BaCl_2 freies BaSO_4 nur erhalten kann, wenn man in die siedende Lösung der Schwefelsäure in jeder Secunde nur einen Tropfen der Chlorbaryumlösung einfließen lasse, ist nicht zutreffend; es werden nach der bekannten Arbeitsweise des Verf. und derjenigen von Gladding übereinstimmende Werthe erhalten. Foerster.

Aus der analytischen Praxis, von P. Dobriner und W. Schranz (*Z. angew. Chem.* 1896, 453—456). Zur genauen Bestimmung von Schwefelsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure verfahren Verf. so, dass sie 6—8 g der Säure in bekannter Weise einwiegen, in Wasser lösen, dann nahezu die zur Neutralisation der Säure nothwendige, abgewogene Menge reinen kohlen sauren Natriums hinzusetzen und schliesslich nach Austreiben der Kohlensäure mit wenigen cem Normalnatronlauge zu Ende titiren. — Zur Bestimmung kleiner Mengen kohlen sauren Alkalis im kaustischen Alkali haben es Verf. als hinreichend genau gefunden, wenn man zunächst unter Anwendung von Phenolphthaleïn mit Normalschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zur Entfärbung titirt, d. h. bis zum Entstehen von Natriumbicarbonat, dann noch einige cem Normalsäure zusetzt, aufkocht und zu Ende titirt. — Bei der Werthbestimmung des Schwefelnatriums handelt es sich, da in Folge des durch die Gleichung $\text{NaSH} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ wiedergegebenen Vorganges niemals Natriumsulphhydrat und Natriumhydrat gleichzeitig neben Natriumsulfid bestehen können, darum, neben Natriumsulfid entweder Natriumsulphhydrat oder Natriumhydrat zu bestimmen. Da bei Anwesenheit des ersteren die Lösung mehr, bei Anwesenheit des letzteren weniger Schwefelwasserstoff entwickeln muss, als wenn alles Natrium als Sulfid vorhanden wäre, so hat man nur jodometrisch den Schwefelwasserstoff und acidimetrisch nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs das Natrium zu bestimmen und beide Werthe mit einander zu vergleichen, um festzustellen, ob und wieviel Natriumsulphhydrat bezw. Natriumhydrat in einer Lösung von Schwefelnatrium vorhanden sei. Erhebliche Mengen von Polysulfiden, Sulfiten oder Thiosulfaten dürfen natürlich in der Lösung nicht vorhanden sein. Foerster.

Bestimmung des Aethylens in Gasgemischen, von P. Fritzsche (*Z. angew. Chem.* 1896, 456—459). Um Aethylen getrennt von anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu bestimmen, absorbirt es Verf. in conc. Schwefelsäure, welche er, um die Einwirkung zu beschleunigen, auf 100° in einem geeigneten Apparat mit dem Gase erhitzt, und destillirt dann nach Zusatz von Wasser den entstandenen Alkohol ab. Dessen Menge wird dann gegebenen Falls nach oftmaliger Wiederholung des Versuches aus dem absoluten und dem spec. Gewicht des Destillates ermittelt. Dieses Verfahren will Verf. auch bei der Analyse von Leuchtgas und ähnlichen Gasgemengen anwenden. Doch bringt er keinerlei Belege, dass die Bestimmung des

Aethylens neben anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen nach seinem Verfahren ausführbar wäre; er erwähnt nur, dass Butylen von 70proc. Schwefelsäure zurückgehalten, Aethylen aber durchgelassen werde, eine Thatsache, auf die sich wohl ein einfacheres Bestimmungsverfahren als das des Verf. gründen liesse.

Foerster.

Ueber ein Verfahren zur Trennung des Selens vom Tellur, beruhend auf der verschiedenen Flüchtigkeit ihrer Bromide, von F. A. Gooch und A. W. Peirce (*Z. anorg. Chem.* 12, 118—123). Wenn man selenige Säure in hochconcentrirter Lösung mit Salzsäure destillirt, so geht ein Theil des Selens in Gestalt seiner Chloride über; ein vollständiges Uebertreiben des Selens gelingt aber, wenn man selenige Säure mit Bromkalium und Phosphorsäure destillirt. Die abgewogene Menge jener wird mit 1 g Bromkalium, 20 ccm Phosphorsäurelösung vom spec. Gew. 1.7 und soviel Wasser versetzt, dass das Ganze 50 ccm beträgt und die Lösung im Kohlensäurestrom destillirt, während man das Destillat zunächst in eine mit Wasser beschickte Vorlage, dann in eine solche mit Jodkalilösung leitet. Bei der Destillation gehen Selenbromide neben Selen und Brom über. Erstere setzen sich mit Wasser in selenige Säure um, letzteres wird, soweit es nicht wieder mit Selen zusammentritt, vom Jodkalium aufgenommen. Hat sich die Flüssigkeit im Destillirkolben auf 15 ccm vermindert, so ist sie farblos und selenfrei; man giebt nun etwas Jodkalium in die erste Vorlage, welches mit der selenigen Säure Selen und Jod bildet, und treibt das Jod in die zweite Vorlage, wo es mit dem vorher vom Brom in Freiheit gesetzten Jod zusammen titrirt wird. Ist der selenigen Säure tellurige Säure beigemischt, so entstehen beim Destilliren mit Bromkalium und Phosphorsäure unter den oben genannten Bedingungen auch Tellurbromide, doch sind diese so wenig flüchtig, dass sie erst überzugehen beginnen, wenn die Flüssigkeit im Destillationskolben schon bis auf 15 ccm abdestillirt ist, und die kleinen etwa überdestillirten Mengen von Tellurbromiden scheiden angesichts ihrer Beständigkeit in den Vorlagen kein Jod aus Jodkalium aus. Man kann daher nach diesem Verfahren Selen mit befriedigender Genauigkeit auch bestimmen, wenn ihm reichliche Tellurverbindungen beigemischt sind. Vergl. diese Berichte 29, Ref. 261 und 262.

Foerster.

Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd. IV, von P. Jannasch und H. Lehnert (*Z. anorg. Chem.* 12, 124—128). Arsen wurde bei Gegenwart von Natronlauge von Kobalt und Nickel, Mangan von denselben Metallen bei Anwesenheit von Natronlauge und Cyankali durch Wasserstoffsperoxyd getrennt; zur Bestimmung des Zinns in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd bedarf es der Anwesenheit von viel Ammoniumnitrat.

Foerster.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden durch Glühen derselben in einem Sauerstoffstrom und Aufsaugen der flüchtigen Oxyde in Wasserstoffsperoxyd. V und VI, von P. Jannasch und H. Lehnert (*Z. anorg. Chem.* 12, 129—231 und 358). Das von Jannasch schon vor einiger Zeit (*diese Berichte* 22, Ref. 820 und 821 und 23, Ref. 470) beschriebene Verfahren wird an Zinnober, Zinnsulfür und Musivgold mit befriedigendem Erfolg versucht.

Foerster.

Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen durch Glühen ihrer Sulfide in einem Sauerstoffstrom, von P. Jannasch und H. Lehnert (*Z. anorg. Chem.* 12, 132—133). Es wurde nach der genannten Arbeitsweise eine einzige Trennung des Quecksilbers vom Zinn ausgeführt.

Foerster.

Ueber Trennungen des Mangans von Kupfer und Zink (Wasserstoffsperoxydmethod), sowie des Kupfers von Zink und Nickel (Schwefelwasserstoff und Rhodanmethode) nebst ergänzenden Bemerkungen, von P. Jannasch (*Z. anorg. Chem.* 12, 134—142). Dem Verf. ist es gelungen, das Verfahren zur Trennung von Kupfer und Mangan durch Fällung des letzteren mittels Wasserstoffsperoxyd so abzuändern, dass eine einmalige Fällung des Mangans genügt (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 434); er lässt zu dem Zwecke die Lösung von je 0.4 g des Mangan- und des Kupfersalzes in 10—15 ccm Wasser und 15 ccm Eisessig in ein Gemisch von 60 ccm Ammoniak und 50—60 ccm 3procentigen Wasserstoffsperoxyds langsam eintröpfeln, erhitzt dann $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbade, filtrirt und wäscht mit einer 30procentigen Ammonacetatlösung in conc. Ammoniak, dann mit Ammoniak und mit heissem Wasser aus. Dieses Verfahren zieht Verf. »bedingungslos« der Schwefelwasserstofffällung in saurer Lösung vor. Aehnlich wird Mangan auch vom Zink getrennt. Bei der Trennung des Kupfers vom Zink verfährt Verf. so, dass er auf 1 g Messing 10 ccm conc. Schwefelsäure zugeibt, auf 350 ccm verdünnt und bei 85—95° Schwefelwasserstoff einleitet, eine bis auf den jedenfalls nicht zu beanstandenden Ersatz der Schwefelsäure durch geeignete Salzsäuremengen seit lange in vielen analytischen Laboratorien mit Erfolg benutzte Arbeitsweise. Bezüglich der von ihm veröffentlichten Beleganalysen theilt Verf. mit, dass jedes der von ihm empfohlenen Verfahren stets durch viele, mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen der zu trennenden Substanzen vorgenommenen vorläufigen Analysen geprüft sei, deren Veröffentlichung er aber für überflüssig gehalten habe. Vergl. hierzu *diese Berichte* 28, Ref. 792.

Foerster.

Ueber eine empfindliche Form der Quecksilberjodidreaction, von P. Jannasch (*Z. anorg. Chem.* 12, 143—145). Das auf Kupfer zunächst niedergeschlagene Quecksilber wird entweder an die Wand

eines Reagensglases sublimirt und hier Joddämpfen ausgesetzt oder wenn seine Menge zu klein ist, wie das auf niedergeschlagenes Quecksilber zu prüfende Kupferblech neben ein wenig Jod zwischen zwei Uhrgläsern einige Zeit liegen gelassen. Noch 0.01 mg HgCl_2 giebt hierbei um das Kupferblech herum einen Hof von Quecksilberjodid.

Foerster.

Ueber die Aufschliessung der Silicate durch Borsäure, von P. Jannasch und O. Heidenreich (*Z. anorg. Chem.* 12, 208—218). Das in *diesen Berichten* 28, 2822 kurz beschriebene, übrigens keineswegs neue Verfahren der Aufschliessung der Silicate durch Borsäure wird eingehend besprochen. Es bedarf dazu einer durch Umkrystallisiren zu erhaltenden ganz reinen Borsäure; mit 3—6, selten 8 g von deren Anhydrid wird 1 g des fein gepulverten Silicats geschmolzen, wozu des Schäumens der Masse wegen ein 60—65 ccm fassender Platintiegel angewandt wird. Die Schmelze wird in Salzsäure gelöst und die Lösung unter Umrühren zur Trockne verdampft. Nunmehr entfernt man durch 3—4 maliges Abdampfen mit einem 2—3 Stunden mit Salzsäuregas behandelten wasserfreien Methylalkohol die Borsäure, worauf man wie gewöhnlich analysirt. Verf. haben dieses Verfahren bei einer Anzahl Silicate, deren Kieselsäuregehalt zwischen 38 und 70 v. H. lag, sowie an einem Rauchquarz mit befriedigendem Erfolge angewandt; ob es in der That, wie sie glauben, eine erhebliche Vereinfachung gegenüber der bisherigen Art der Silicatanalyse bedeutet, muss die Erfahrung lehren.

Foerster.

Ueber das Verhalten der Mineralien der Andalusitgruppe gegen Aufschliessungsmittel, von P. Jannasch (*Z. anorg. Chem.* 12, 219—222). Bei Versuchen, einen Disthen durch Borsäure aufzuschliessen (vergl. das vorangehende Referat), zeigte sich, dass dies nur unvollkommen gelang; ebensowenig vollständig verlief der Abschluss mit Fluorammonium oder Flusssäure. Es zeigte sich jedoch, dass das in anderen Fällen schon oft zur Erhöhung der Reactionsfähigkeit von Silicaten erfolgreich angewandte Erhitzen auf eine hohe Temperatur auch hier zum Ziele führte, indem der Disthen dadurch durch Fluorammonium aufschliessbar wurde.

Foerster.

Eine neue Methode der Ueberführung von Sulfaten in Chloride [vorläufige Mittheilung], von P. Jannasch (*Z. anorg. Chem.* 12, 223—224). Die Sulfate werden mit Borsäureanhydrid bis zur Verjagung der Schwefelsäure geschmolzen und die Schmelze mit Salzsäure und Methylalkohol zur Verflüchtigung der Borsäure behandelt. Verf. giebt an, dass dies Verfahren auch mit Vortheil auf die mit Fluorammonium und Schwefelsäure aufgeschlossenen Silicate anwendbar ist, um alsbald die Sulfate in Chloride überzuführen, und bemerkt, dass dies vielleicht schon mit dem ursprünglichen Kieselfluorid- und Fluoridgebenge möglich sei. Hierbei ist darauf hinzuweisen,

dass die bekannte Aufschliessung der Silicate mit Fluorammonium und Salzsäure doch etwas einfacher sein dürfte.

Foerster

Ueber die Trennung des Quecksilbers von Arsen, Antimon und Kupfer durch Glühhitze im Sauerstoffstrome, von P. Janasch (*Z. anorg. Chem.* 12, 359—364). Zur Trennung von Antimon und Quecksilber behandelt Verf. das zuerst gefällte Gemenge der Sulfide mit Salpetersäure, trocknet und verflüchtigt das Quecksilber im Sauerstoffstrome. Arsenik trennt er von Quecksilberoxyd, indem er letzteres verflüchtigt, ersteres aber durch Zumischung von reiner Magnesia zurückhält. Zur Trennung von Kupfer und Quecksilber werden die Sulfide unmittelbar im Sauerstoffstrome geglüht. Das übergehende Quecksilber wurde in Salpetersäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst und als Sulfid bestimmt.

Foerster.

Ueber die Trennung des Wismuths von den Metallen der Kupfer- und Eisengruppe durch Erhitzen ihrer Salze in einem trockenen Salzsäurestrom [vorläufige Mittheilung], von P. Janasch und S. Grosse (*Z. anorg. Chem.* 12, 398). Die Trennung beruht auf der Flüchtigkeit des Wismuthchlorids im Salzsäurestrom. Vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 860.

Foerster.

Die maassanalytische Bestimmung des Mangans, von J. Reddrop und H. Ramage (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 33). Verff. haben an dem Schneider'schen Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans im Eisen (*diese Berichte* 21, Ref. 451) einige Abänderungen angebracht: Um die zersetzende Wirkung, welche die Salpetersäure (250 ccm vom spec. Gew. 1.2 in 1 L) auf Uebermangansäure bei längerer Berührung ausübt, zu vermeiden, filtrirt man die mit Wismuthsuperoxyd oxydirte Manganlösung unmittelbar in gemessenes überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd und misst dessen Ueberschuss zurück. Statt des Wismuthsuperoxyds benutzen Verff. wismuthsaurer Natron, welches sie durch Zusammenschmelzen von Natronhydrat, basischem Wismuthnitrat und Natriumsuperoxyd und Auslaugen der Schmelze mit Wasser darstellen; den in Wasser unlöslichen Rückstand wenden sie dann bei der Analyse an. Bei dieser schadet die Anwesenheit von Schwefelsäure bis zu normaler Stärke nichts, man kann also mit ihrer Hülfe die zum Lösen der Eisenproben angewandte Salzsäure verjagen. Das Verfahren gab recht befriedigende Ergebnisse, die auch bei Anwesenheit von Chrom, Kupfer, Nickel oder Kobalt bis zu Mengen von 5 v. H. nur wenig zu hoch ausfielen.

Foerster.

Der Gebrauch von Baryumthiosulfat beim Einstellen von Jodlösungen, von R. T. Plimpton und J. Chorley (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 38). Verff. schlagen vor, das Baryumthiosulfat, welches sich durch Trocknen bei 30° genau der Formel $\text{BaS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ent-

sprechend zusammengesetzt darstellen lässt, in der Weise zur Einstellung von Jodlösungen anzuwenden, dass man gewogene Mengen des Salzes mit Wasser in einer verstopften Flasche übergiesst, die Jodlösung zufließen lässt, kräftig schüttelt, bis das schwer lösliche Thiosulfat zumeist in Gestalt des leicht löslichen Tetrathionats in Lösung gegangen ist, und dann nach Zusatz von Stärkelösung zu Ende titriert.

Foerster.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie [Fortsetzung], von G. Dragendorff (*Arch. Pharm.* 234, 55—87). (Vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 53). Die Versuche des Verf. erstrecken sich auf den Nachweis folgender Substanzen: Pyrocin (Hydracetin, Acetylphenylhydrazin), Malacin (Salicylaldehyd-*p*-phenitidin) Lactophenin, Gallanol (Gallanilid), Analgin (*o*-Aethoxy-*ana*-monobenzoylamidochinolin), Thermodin (Acetyl-*p*-äthoxyphenylurethan), Neurocin (Acetyl-*p*-oxyphenylurethan), Symphoric (Salze der Caffeinsulfosäure). Von Glycosiden und Bitterstoffen wurden die folgenden näher untersucht: Strophanthin, Adonidin, Helleborein, Convallamarin, Digitonin und Digitalin, Saponin, Sapotoxin, Quillajasäure, Phloridzin, Amygdalin, Hesperidin, Ononin, Condurangin, Podophyllin, Podophyllotoxin und Pikropodophyllin, Cotoin, Paracotoin und Leucotin, Peucedanin und Ostruthin. Zum Schluss giebt Verf. einige Notizen zum Nachweis der folgenden Alkaloide: Quebrachin, Aspidospermin und Quebrachamin, Erythroplein, Ditaïn und Ditamin, Hydrochinin, Cuprein, Chinamin, Cinchonamin, Hydrocinchonin, Cinchotenin, Eserin, Eseridin, Cytisin und Arecolin.

Freund.

Zur Prüfung des Chininsulfats, von O. Hesse (*Arch. Pharm.* 234, 195 — 203).

Freund.

Ueber eine forensische Strychnin - Untersuchung, von L. Lewin (*Arch. Pharm.* 234, 272). Bemerkung zu einem von Mankiewicz erstatteten gerichtlichen Gutachten.

Freund.

Ueber den Nachweis der Digitalis - Glycoside und ihrer Spaltungsproducte durch eisenhaltige Schwefelsäure, von H. Kiliani (*Arch. Pharm.* 234, 273 — 277). Verf. hat durch Mischung von 100 ccm reiner Schwefelsäure mit 1 ccm einer Ferrisulfatlösung, bereitet durch Lösen von 5 g käuflichem Ferrum sulfuricum oxydatum purum in 100 ccm Wasser, ein gutes Reagens auf die verschiedenen Digitalisstoffe gefunden. Nur für Digitoxin ist die Farbreaction wenig charakteristisch; doch lässt sich dieses sicher erkennen, wenn man es in 3 — 4 ccm eisenhaltigem Eisessig (100 ccm Eisessig, 1 ccm der obigen Eisenlösung) löst, und einige Cubikcentimeter eisenhaltiger Schwefelsäure darunter schichtet. An der Berührungsstelle entsteht eine dunkle Zone und der darüber befindliche Eisessig färbt sich allmählich tief indigobluau.

Freund.

Das Verhalten des Narcotins und Papaverins bei dem Stas-Otto'schen Verfahren der Ausmittlung der Alkaloïde, von R. Otto (*Arch. Pharm.* 234, 317—320). Bei der Ausschüttlung aus weinsaurer Lösung geht ein Theil des Narcotins, bei dreimaliger Extraction etwa 10 pCt., in den Aether, während von Papaverin nur etwa 4 pCt. aufgenommen werden. Freund.

Die Bestimmung des Aconitins, von W. R. Dunstan und Th. Tickle (*Pharm. Journ. Trans.* 1896, LVI, 120). Die Methode ist darauf begründet, dass Aconitin bei der Hydrolyse 1 Mol. Essigsäure abspaltet. Freund.

Beitrag zur Kenntniss der Aconitalkaloïde, von W. R. Dunstan und F. H. Carr (*Pharm. Journ. Trans.* 1896, LVI, 122). Aconitin liefert ein violettes, schwer lösliches übermangansaures Salz, welches zum Nachweis des Aconitins empfohlen wird. Freund.

Bericht über Patente

VON

Ulrich Sachse.

Berlin, den 16. Juli 1896.

Allgemeine Verfahren und Apparate. Elektricitäts-Werke Triberg, C. Meissner & Co., Commanditgesellschaft in Triberg i. Baden. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für elektrische Sammler. (D. P. 87152 vom 3. November 1895, Kl. 21.) Den zur Herstellung der Masse dienenden Bleioxyden soll ein innerer Zusammenhalt dadurch gegeben werden, dass ihnen Körper aus der Gruppe der Pflanzenbasen (Cinchonin, Morphin, Chinin) entweder rein oder als Salze zugesetzt werden. Diese Körper werden bei der Formation an der Anode oxydirt, wodurch saure Verbindungen entstehen — Chinin wird beispielsweise zu einer Tricarbon-säure oxydirt —, welche an die Bleioxyde gebunden werden.

E. Peyrussou in Limoges, Frankreich. Elektrolytischer Apparat mit schraubenförmig gewundenen Elektroden. (D. P. 87338 vom 30. October 1895, Kl. 75.) Die Elektroden haben Schraubenform. Die eine Elektrode ist derartig in ein entsprechendes als Scheidewand dienendes poröses Gefäss und dieses wieder in die centrale Oeffnung der anderen Elektrode eingesetzt, dass die beiden