

kaum besteht, so ist die Gefahr einer Verfälschung überhaupt sehr gering. Anders liegt die Sache bei Leinölsiccativen. Hier dürfte es schon am Platze sein, auf Verfälschung mit Harz zu prüfen, die bei dem höheren Preise dieser Verbindungen eher rentabel sein würde. Aber auch ein solcher Fall ist mir in meiner umfangreichen Praxis noch nicht vorgekommen.

Die Bemerkung Amsel's, „durch die Verwendung von harzsauren Metalloxyden werde manchem unreellen Wettbewerb Thür und Thor geöffnet“, finde ich unverständlich. Wer Firniss verfälschen will — der Verschnitt kommt jetzt leider sehr häufig vor — wird dies thun, mag der Firniss mit harzsauren oder leinölsauren Salzen oder mit Bleiglätte oder sonstwie gekocht sein. Es wird aber auch keinem Menschen einfallen, den Firniss mit Harzsiccativen zu verfälschen, denn diese sind stets dunkler und dazu theurer als das für solche Zwecke gebräuchliche Harz, Harzöl oder Mineralöl.

Was schliesslich die Befürchtung anlangt, dass das in Form eines minderwerthigen Siccativs in den Firniss gelangte freie Harz einen ungünstigen Einfluss auf denselben ausübe, so vermag ich derselben keine allzugrosse Bedeutung beizumessen. Denn nimmt man den extremen Fall an, dass ein Trockenpräparat infolge schlechter Zubereitung 50 Proc. freies Harz enthielte, so gelangen, da man dem Leinöle nur ein bis höchstens drei Procent Siccativ zufügt, in den Firniss einhalb bis anderthalb Procent freies Harz, deren Einfluss schwer nachzuweisen sein dürfte.

Bezüglich der Verwendung der löslichen Trockenstoffe sei kurz angegeben, dass man von

geschmolzenem harzsauren Mangan	2 bis 3 Proc.
Blei-Mangan	2 - 3
leinölsauren Mangan	1
niedergeschlagenem harzsauren Mangan	1 - 1½

zur Erzeugung eines guten Firnisses nöthig hat, vorausgesetzt, dass die Abweichungen von dem oben angegebenen Gehalt an löslichem Metall keine grossen sind.

Man bringt die Siccative entweder direct in das auf etwa 120° bis höchstens 150° erhitzte Leinöl oder verfährt bei den geschmolzenen Präparaten zweckmässigerweise so, dass man zunächst 1 Th. Siccativ in 2 Th. Leinöl bei etwa 120° auflöst und diesen Extract dann in die Gesamtmenge des zu verarbeitenden Leinöls einrührt. Über das Erhitzen des letzteren ist schon weiter oben gesprochen worden; dasselbe kann vor oder nach dem Zufügen des Trockenpräparates stattfinden und zwar 2 bis 5 Stunden.

Meist lässt man zu gleicher Zeit die Luft energisch einwirken. Genauere Angaben würden hier zu weit führen.

Will man einen hellen Firniss, so verwendet man harzsaures Blei-Mangan, will man einen solchen, der keine Abscheidungen gibt, so nimmt man geschmolzenes harzsaures Mangan.

Zur Bereitung von Firniss mittels flüssigen Terpentinsiccativs, also vollständig auf kaltem Wege, benutzt man geschmolzenes, harzsaures Mangan, leinölsaures Mangan und leinölsaures Blei-Mangan, die man im Verhältniss 1:2 oder 2:3 im Terpentinöl löst.

Zur analytischen Bestimmung der löslichen Trockenpräparate sei schliesslich bemerkt, dass man am besten die organische Substanz durch Einäschern zerstört. Eine Wägung des Glührückstandes ist zwecklos, da die Harzproducte oft durch Sand verunreinigt sind und das eventuell vorhandene Blei z. Th. als solches, z. Th. als Oxyd zurückbleibt. Über die Trennung von Blei und Mangan ist nichts Wesentliches zu sagen, letzteres wird volumetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmt. Sind neben Blei und Mangan beträchtlichere Mengen Kalk vorhanden, so wird nach Entfernung des Bleis die Summe von Mn + Ca als Carbonate in neutraler Lösung maassanalytisch bestimmt, Mangan titirt und Kalk aus der Differenz gefunden.

Hat man den Gesamtgehalt an Blei und Mangan bestimmt, so findet man durch Lösen in Äther bez. Chloroform, Abfiltriren, Auswaschen, Veraschen des Filters u. s. w. das unlösliche Blei und Mangan. Das lösliche Mangan bestimmt man aus der Differenz und zur Controlle direct durch Abpipettiren eines aliquoten Theiles der ätherischen Lösung, Verdunsten des Äthers, Veraschen u. s. w. Für lösliches Blei ist nur die Bestimmung aus der Differenz angängig, da das Chloroform aus der Harzlösung nicht vollkommen abgedunstet werden kann, sondern erst bei Glühhitze ganz weggeht, hierbei sich aber der grösste Theil des Bleis als Chlorblei mit verflüchtigt.

Elektrochemie.

Elektrochemischer Zersetzungsapparat von H. Carmichael (D.R.P. No. 87 676) besteht aus einem oberen Theil U (Fig. 166 und 167) und einem unteren Theil L, in denen beiden die zu zersetzende Salz-

lösung sich befindet. Diese Abtheilungen sind durch ein Diaphragma D von einander getrennt, welches schwach geneigt ist. In jeder Abtheilung befindet sich eine der Elektroden, und zwar die Anode in dem Theile U , die Kathode in dem Theile L . Die Anode besteht aus Gaskohlenstücken G , welche auf einem mit der Zuleitung in Verbindung stehenden Platindrahtgeflecht W aufliegen. Die Kathode besteht aus Eisen und bildet den Boden der Abtheilung L . Die Seitenwandungen u der Abtheilung U ragen in die Abtheilung L hinein. Die Seitenwandungen l der Abtheilung L tragen einen Deckel c , welcher die Abtheilung dicht gegen die Wandungen l und u abschliesst. Die Wandungen l und u , sowie der Deckel c bilden eine Kammer H . Die äusseren Kanten des Diaphragmas D sind überall mit den unteren Kanten der Wandungen u wasser- und luftdicht verbunden.

Die elektrische Zelle wird mit einer starken Salzlösung gefüllt, so dass die Oberfläche letzterer etwa 3 cm über der Anode steht. Wird nun der elektrische Strom eingelassen, so scheidet sich an der Anode G Chlor ab und steigt in den oberen Theil der Abtheilung U , während ein geringer Theil Chlor in dem Elektrolyten in Lösung zurückbehalten wird. An der Kathode in der Abtheilung L bildet sich unterhalb des Diaphragmas D bei gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff Ätznatron. In Folge der schiefen Richtung des Diaphragmas D wird der freiwerdende Wasserstoff in die Kammer H geleitet, von wo er durch eine passende Leitung h zu einem Gasometer geführt wird. Der Wasserstoff wird in h unter einer solchen Spannung gehalten, dass die Flüssigkeit aus der Kammer H nicht ebenfalls durch die Röhre h abfließen kann.

In dem oberen Theile der Abtheilung U sammelt sich in dem Raume CL freies Chlor, welches von hier durch die Röhre cl abgeleitet werden kann. Der Elektrolyt in der Abtheilung U scheidet sich in drei wagrechte Schichten; die oberste Schicht Z^1 liegt gerade oberhalb der Anode und ist mit Chlor gesättigt; diese Schicht Z^1 soll im Weiteren kurz Chlorzone genannt werden. Chlorgas wird schwierig von Salzwasser absorbiert, besonders wenn diese Lösung warm ist. Die Erfahrung hat gelehrt, dass das Chlor der Zone Z^1 nicht das Bestreben hat, nach unten durch den Elektrolyten zu diffundiren, und zwar nicht einmal dann, wenn der Process Tage lang ohne Unterbrechung betrieben wird; es ist daher nicht nothwendig, Vorkehrungen zu treffen, welche das Niedersteigen des Chlorgases verhindern sollten.

Wenn nur das Aufwärtssteigen des Ätznatrons verhindert wird, so ist der Zweck, die Ionen von einander zu halten, erreicht.

Unterhalb der Anode befindet sich die Schicht Z^2 , welche aus einer gewöhnlichen Salzlösung besteht, in welcher weder Chlor noch Ätznatron enthalten ist; diese Schicht soll mit dem Namen Chloridzone oder Elektrolytzone belegt werden. Unterhalb der Zone Z^2 befindet sich die Zone Z^3 , welche aus diffundirtem Ätznatron und dem Elektrolyten gebildet wird, welcher, da die

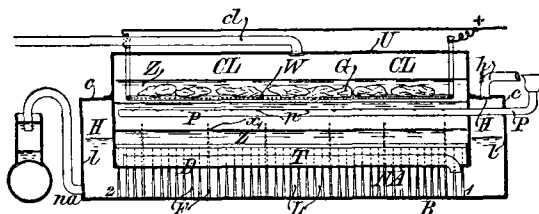


Fig. 166.

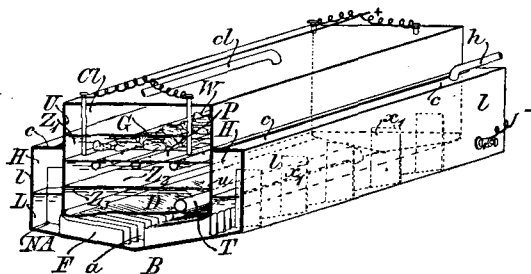


Fig. 167.

Concentration unterhalb des Diaphragmas D stärker wird, das Bestreben hat, nach der Zone Z^2 zu steigen. Die Chlorzone an und oberhalb der Anode ist grünlich gelb gefärbt; die Chloridzone ist klar, während die diffundirte Ätznatronzone trübe ist; dies ist eine Folge der die geringen Unreinlichkeiten des Elektrolyten bildenden Spuren von Kalk und Magnesia, die durch das Ätznatron gefällt werden.

Unterhalb des Diaphragmas D ist innerhalb der Abtheilung L eine mit NA bezeichnete Schicht aus concentrirter Ätznatronlauge, welche langsam, aber beständig durch das Diaphragma nach der Diffusionsnatronzone Z^3 diffundirt. An einem Punkte der Chloridzone Z^2 wird eine Kochsalzlösung von derselben Concentration als der ursprüngliche Elektrolyt eingeführt. Diese Lösung hat nicht das Bestreben, nach aufwärts zu steigen und die Flüssigkeitsmoleküle in der Chlorzone zu verschieben, welche dieselbe specifische Schwere besitzt als der frische Elektrolyt; ferner hat sie auch nicht das Bestreben, nach abwärts durch die Lauge zu fließen, da letztere schwerer ist als die zugeführte Salzlösung. Das Herabfließen

der Flüssigkeit in den Zonen Z^2 und Z^3 wird dadurch bewirkt, dass Ätznatron aus der Zone NA in demselben Maasse abgelassen, wie die Salzlösung in die Zone Z^2 eingelassen wird.

Die Röhre P , welche zur Einführung des frischen Elektrolyten in die Zone Z^2 dient, führt unmittelbar unter der Anode durch die Abtheilung U hindurch. In dem oberen Theil der Röhre P ist eine Anzahl Löcher p vorgesehen; vortheilhaft werden zwei Röhren oder eine verzweigte Röhre P in der Abtheilung U angeordnet, so dass die Löcher p auf einer grösseren Fläche vertheilt sind. Die Löcher p leiten den aus der Röhre P austretenden Elektrolyten in die untere Grenze der Chlorzone.

Der untere Theil der Zone Z^3 steht durch eine Röhre T mit der unter dem Diaphragma befindlichen Ätznatronlauge NA in Verbindung. Diese Röhre T liegt in dem unteren Theil der Abtheilung U , wo die geneigten Flächen des Diaphragmas D zusammentreffen, und geht fast durch die ganze Länge dieser Abtheilung hindurch; durch sie wird die Natronlauge von der Diffusionszone Z^3 nach der unteren Zone NA geleitet. Von der concentrirten Natronlösung NA geht an demjenigen Ende der Abtheilung L , welches am weitesten von der Mündung der Röhre T abliegt, eine Ableitung na aus, welche zunächst bis zu der Höhe gebogen ist, welche die Oberfläche des Elektrolyten in der Abtheilung einnehmen soll. Es ist klar, dass durch die Verbindung der Flüssigkeit oberhalb und unterhalb des Diaphragmas bewirkt wird, dass die gebildete und concentrirte Natronlauge so schnell durch die syphonartig gekrümmte Ausgussröhre na herausfliessen muss, wie die frische Salzlösung durch die Röhre P in den Apparat eingelassen wird.

Die Abtheilung L wird durch eine Anzahl lothrechter, mit der die Kathode bildenden Grundplatte B verbundener Scheidewände F in einzelne Theile getheilt. Diese Scheidewände F entsprechen an Gestalt der geneigten Lage des Diaphragmas D , welches durch diese Scheidewände F auf seiner ganzen Länge in Intervallen getragen wird. Die zwischen den Scheidewänden liegenden Theile stehen durch Öffnungen, welche einen mittleren Durchgang a bilden, mit einander in Verbindung. Einige der Scheidewände ragen mit besonderen Verlängerungen $x^1 h^1$ in die Kammer H hinein. Die Röhre T mündet in die erste Abtheilung 1 , während das Abführungsrohr na der Natronlauge von der letzten Abtheilung 2 abgeführt ist. Die durch das Diaphragma D diffundirte Lauge

tritt in den Durchgang a nahe der Abtheilung 1 ein und fliesst langsam durch die einzelnen Abtheilungen bis zur Abtheilung 2 . Unterdessen wird aber frische Lauge an der Oberfläche der Kathode gebildet, so dass sie beim Fliesen von Abtheilung 1 zu 2 stärker concentrirt und somit an dem Theil des Apparates abgelassen wird, woselbst der höchste Concentrationspunkt erreicht ist. Das Ende der Röhre T , in welches die diffundirte Natronlauge eintritt, soll womöglich an demjenigen Theil oder nahe an demselben gelagert sein, unter welchem die am stärksten concentrirte Natronlauge sich befindet, so dass an diesem Punkt das durch das Diaphragma kommende Natron am dichtesten ist und die Röhre T von der Zone Z^3 die am stärksten concentrirte Lauge oberhalb des Diaphragmas abführt.

Hüttenwesen.

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers empfehlen F. Mawrow und W. Muthmann (Z. anorg. 11, 268) unterphosphorige Säure. Man verwandelt, wenn eine chlorwasser stoffsaure Lösung vorliegt, durch Eindampfen mit Schwefelsäure zunächst in das Sulfat, verdünnt die Flüssigkeit soweit, dass sie auf 0,1 g Cu etwa 100 bis 200 cc Wasser enthält, fügt einige cc der Lösung von unterphosphoriger Säure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade oder auch über der freien Flamme, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, d. h. bis der zunächst auffallende Kupferwasserstoff völlig in Metall verwandelt ist. Das Kupfer fällt in Form eines schwammigen krystallinischen, sehr leicht auszuwaschenden Niederschlages, welcher auf ein gewogenes Filter oder in einen Goochtiigel gebracht, einige Male mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Äther gewaschen, bei 100° getrocknet und zur Wägung gebracht wird. Die Resultate sind sehr genau.

Gold im Meerwasser. Nach Versuchen von A. Liversidge (Bergh. Zg. 1896, 212) enthielt 1 cbm Meerwasser an der Küste von Neusüdwaales bis 1 grain (65 mg) Gold. Darnach enthält der ganze Ocean etwa 100 000 000 t Gold. Unter jetzigen Verhältnissen ist es kaum möglich, diesen Goldgehalt mit Vortheil zu gewinnen, obgleich er als Nebenproduct bei der Darstellung von Salz, Brom u. s. w. erfolgen würde. Dieser enorme Goldgehalt ist aber sehr gering im Verhältniss zu dem Goldgehalte in Seifen und krystallinischen Ge-

steinen. Das Gold wurde auf die Weise bestimmt, dass man mehrere Liter Seewasser mit Zinnchlorür zur Trockne verdampfte, den Rückstand mit Blei verschlackte und den Bleikönig abtrieb. Von Silber fanden sich in 1 cbm Seewasser 1 bis 2 grain. (Es ist schon vor einiger Zeit vorgeschlagen, das Gold und Silber aus dem Meerwasser elektrolytisch abzuscheiden. *F.*)

Schmelzpunkt von Aluminium, Silber, Gold, Kupfer und Platin bestimmte S. W. Holmann, R. Lawrence und L. Barr (Techn. Quart. 9, 24) thermoelektrisch:

Aluminium	660°
Silber	970
Gold	1072
Kupfer	1095
Platin	1760

Schmelzbarkeit des Platins. Vict. Meyer (Ber. deutsch. 1896, 850) verwandte

einer Kugel geschmolzen, das Platiniridium dagegen völlig unverändert.

Unorganische Stoffe.

Darstellung von Cyaniden. J. W. Swan und J. A. Kendall (D.R.P. No. 87780) wollen bei der Darstellung von Cyaniden mittels Erhitzens eines Gemisches von Alkalien bez. alkalischen Erden oder Erden mit Kohle im Stickstoffstrom der corrodirenden Wirkung der Schmelze auf das Reaktionsgefäß durch einen letzteres umspülenden Strom aus Wasserstoff oder einem solches enthaltenden Gasgemisch, wie Wassergas, entgegenwirken. In einem mit dem hinteren Ende aus dem Ofen *G* (Fig. 168) herausragenden, aus Thon gebrannten und mit geringer Neigung liegend angeordneten cylindrischen Gefäß *E* ist die etwas kürzere Mantelretorte *B* gut schliessend eingesetzt und in diese, durch Magnesiablöcke *Y* getragen, die engere und

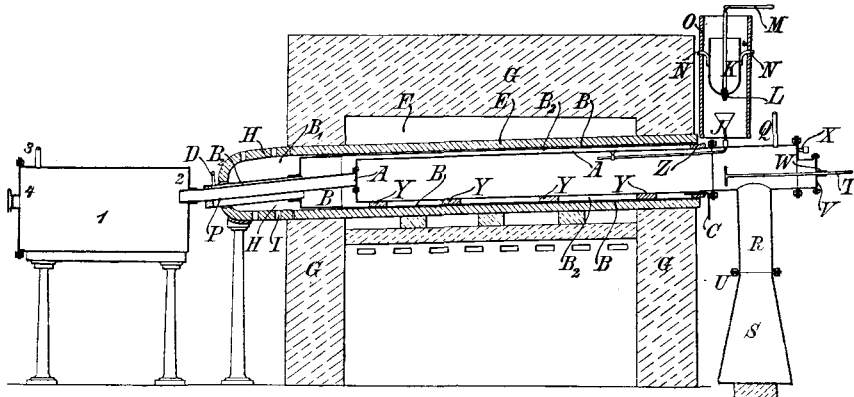


Fig. 168.

in Haselnussgrösse zerschlagenen Retortengraphit in einem Gebläseofen, ferner einen Block aus völlig feuerfester Erde, in welchem sich 2 Vertiefungen befanden, so dass derselbe als ein Doppeltiegel mit sehr dicken Wänden angesehen werden kann. In die eine der Vertiefungen legte er ein Platinblech, in die andere ein gleich grosses Blech aus der Legirung von 25 Proc. Iridium und 75 Proc. Platin, von welcher schon früher nachgewiesen war, dass sie sehr beträchtlich höher schmilzt als Platin. Darauf wurde der Block durch Anformung eines oberen Theiles aus der gleichen feuerfesten Erde vollkommen geschlossen, so dass das Ganze eine massive, steinartige Masse mit 2 Höhlungen bildete. Beim Brennen verwandelt sich der so geformte Tiegel in einen vollkommen festen und harten Stein. Nachdem derselbe in dem Graphitgebläseofen erhitzt und dann erkaltet war, wurde er durch Zerschlagen geöffnet. Das Platin war zu

wiederum kürzere Reactionsretorte *A*, so dass zwischen beiden ringsum ein Raum *B*² besteht, der vorn durch den Magnesiamuff *Z* abgedichtet ist. Vom hinteren Ende der Reactionsretorte *A* führt ein geneigtes (z. B. Platin-)Rohr *P*, welches die der Verdichtung der Cyaniddämpfe dienende Verlängerung jener bildet, durch die hinteren Räume der Mantelretorte *B* und des Schutzgefäßes *E* nach aussen in das luftdicht geschlossene Sammelgefäß 1 mit Einlassstutzen 2, Gasabzug 3 und Beobachtungsfenster 4. Die Mantelretorte verlängert sich durch den hinteren Raum des Schutzgefäßes *E* in Gestalt eines das Platinrohr *P* unter Belassung eines freien, die Fortsetzung an *B*² bildenden Raumes ummantelnden Rohres *B*¹. Vorn ist der Mantelraum *B*² mit einem Einlass *C* und hinten mit einem Auslass *D* für das hindurchzuleitende Wasserstoffgas versehen. Das die Rohre *P* und *B*¹ umhüllende hintere Ende des Schutzgefäßes *E* ist unten von

Öffnungen *I* durchbrochen, unterhalb deren (auf der Zeichnung nicht dargestellte) Gasbrenner zur Beheizung des Raumes *H* angeordnet werden, aus welchem die Brenngase durch obere Öffnungen abströmen. Diese Beheizung des Rohres *P* auf seiner ganzen Länge wird so geregelt, dass am Retortenrand helle Rothglut herrscht, damit nicht hier bereits die Cyaniddämpfe sich zur Schmelze verdichten, während weiterhin eine

theile, z. B. die im Raume *H* befindlichen, werden zweckmässig durch Bedecken mit Platinblech geschützt. Im Falle von Lithiumcyanid besteht die Verlängerung der Reactionsretorte *A* am zweckmässigsten aus Platin, während sie beim Kalium- und Natriumcyanid auch aus Nickel hergestellt sein kann.

Zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Schlempe nach Pat. 86 913

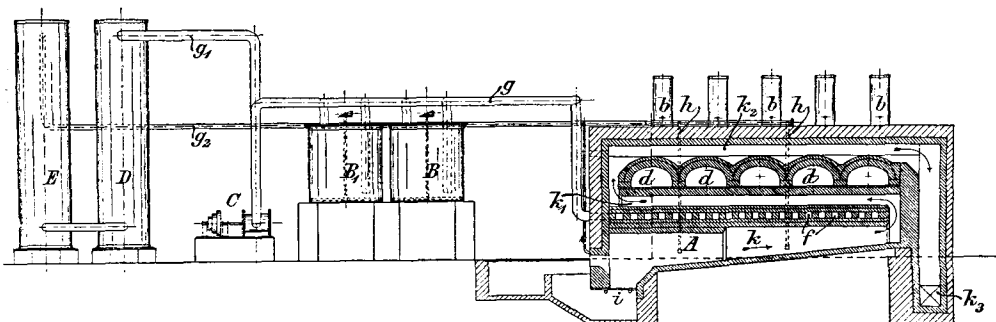


Fig. 169.

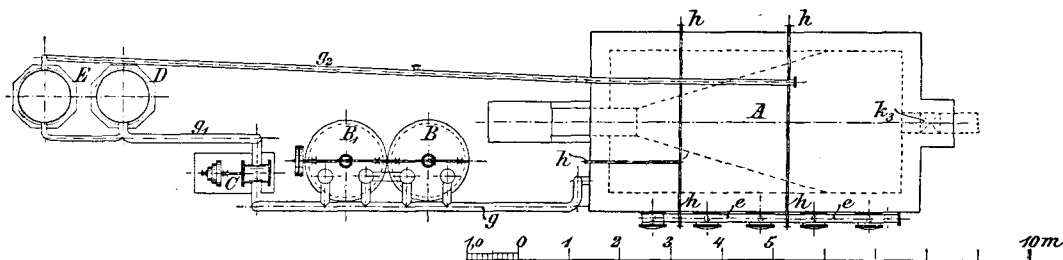


Fig. 170.

leicht flüssige Schmelze sich bilden soll. Mit ihrem vorderen Ende ragt die Reactionsretorte aus dem Ofen heraus und ist hier zur Beschickung mit einer Thür *V* versehen. In letzterer führt sich mittels Stützens *W* und unter gutem Schluss die zum Entleeren der Rückstände durch den Schacht *R* in das Gefäss *S* dienende Krücke *T*. Der Schacht *R* kann mittels Schiebers *U* gesperrt werden. Die Einführung des Stickstoffstromes in die Reactionsretorte erfolgt durch das Rohr *Q*, die des geschmolzenen Alkalicarbonats durch die Trichterröhre *J*, in welche die Alkalischemelze, durch das mittels Griffes *M* zu verstellende Bodenventil *L* geregelt, aus dem Gefäss *K* einfließt. Letzteres besteht aus Platin und ist mittels der aus dem gleichen Material bestehenden Arme *N* in einem aus Thon gebrannten Hohlzylinder *M* eingehängt, der vermittels (in der Zeichnung nicht dargestellter) Gasbrenner auf Rothglut gehalten wird. Ein auf dem Vorderende der Reactionsretorte angebrachtes, durch Kappe verschliessbares Rohr *X* gestattet die Beobachtung der Reaction.

Die grosser Hitze ausgesetzten Metall-

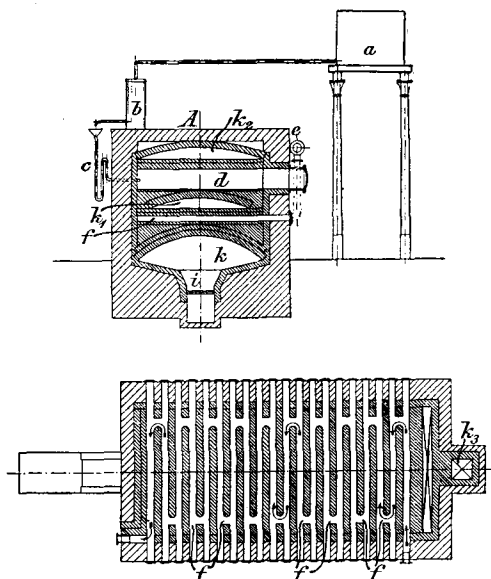


Fig. 171 und 172.

(S. 342 d. Z.) empfehlen H. Reichardt und J. Bueb als praktisch erprobt einen Ofen Fig. 169 bis 172. In dem Ofen *A* gelangt die auf etwa 40 Bé. eingedickte Schlempe

zur Vergasung, während in dem Ofen selbst gleichzeitig die Cyanirung des Schlempestickstoffes stattfindet. Die Schlempe fliesst aus einem Hochreservoir *a* in die kleinen Messcylinder *b* und von da durch das Syphonrohr *c* in die Retorten ein, woselbst die Vergasung der Schlempe sofort beginnt. Die aus dem Mundstück der Retorten entweichenden Destillationsgase werden in dem Rohr *e* gesammelt und direct nach den Kanälen *f* geleitet. Die Grössenverhältnisse dieser im Zickzackweg den Ofen durchlaufenden Kanäle müssen so bemessen sein, dass die Gase etwa 15 Secunden in den Kanälen verweilen. Die Kanäle sind auf beiden Seiten des Ofens der leichten Reinigung wegen nach aussen durchgeführt und durch Klappen verschlossen. Nach dem Passiren der Kanäle werden die Gase durch Rohr *g* nach den Absorbern *B* weiter geleitet. Die Heizung des Ofens erfolgt in der Hauptsache durch die von ihrem Cyangehalt befreiten Destillationsgase, die durch die Rohre *h* an verschiedenen Stellen des Ofens zugeleitet werden können. *i* ist eine Hilfsfeuerung, welche namentlich zum Anfeuern des Ofens dient.

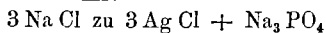
Die Heizgase dienen zunächst zur Erhitzung der Kanäle *f*, indem sie unter denselben durch den gewölbten Feuerzug *k* streichen, sodann über die Kanäle *f* durch den Feuerzug *k*₁ wieder nach vorn geleitet werden, wonach sie über die Retorten weg durch den Feuerzug *k*₂ nach dem Fuchs *k*₃ gelangen. Durch diese Anordnung werden die Heizgase gut ausgenutzt und ist es mit Hülfe der verschiedenen Gaszuleitungen *h* ein Leichtes, die Kanäle *f* auf einer Temperatur von 1000 bis 1100° und die Retorten auf 700 bis 800° zu halten.

Wie schon erwähnt, verlassen die Gase nach erfolgter Cyanirung ihres Stickstoffes den Ofen durch das Rohr *g* und werden durch die mit Rührwerk versehenen Absorptionsgefässe *B* und *B*¹ geleitet. Letztere sind zur Absorption der Cyanverbindung mit Eisensalzen beschickt. Nach Passiren der Absorber gelangen die nunmehr cyanfreien Gase in den Gassauger *C*, mittels dessen sie aus den Destillationsretorten durch die Kanäle *f* und Absorber *B* *B*¹ hindurchgesaugt werden, und gelangen nun durch Rohr *g*¹ nach dem Kühler *D* und Scrubber *E* und von da durch Rohr *g*² nach dem Ofen zurück, wo sie in die Rohre *h* vertheilt zur Heizung des Ofens dienen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in unlöslichen Phosphaten behandelt V. Edwards (Chem. N. 73, 25) 0,5 g der Probe mit Wasser, löst den Rückstand in

Salzsäure, macht mit Ammoniak alkalisch, setzt Essigsäure zu und titrirt mit Uranacetat.

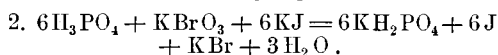
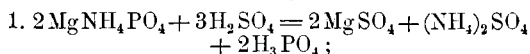
Zur Bestimmung von Phosphorsäure in Phosphaten werden nach Christensen (Pharm. Ztg. 1896, 326) z. B. 4 bis 5 g weissgebrannte Knochen zu 500 cc mit 20 bis 30 cc Salpetersäure gelöst und davon 20 bis 50 cc zu einer Bestimmung verwandt. Der wenn nöthig auf 50 cc verdünnten Lösung wird ein Überschuss von Silbernitrat (1 bis 2 g) hinzugesetzt. Nun wird aus einer Pipette Normalnatron zu der warmen Flüssigkeit getropft, bis der gelbe Bodensatz bleibend wird. Es kommt nicht darauf an, wie viel davon sich bildet, nur darf er nicht schwarz von Silberoxyd sein. Darauf wird Ammoniakflüssigkeit (10 proc.) tropfenweise zugegeben, bis der Niederschlag nicht mehr zunimmt und die Lösung alkalisch reagirt. Nach 5 bis 10 Minuten langem Kochen oder nach kurzem Stehenlassen wird der Niederschlag auf einem kleinen Filter (9 cm Durchmesser) gesammelt und ausgewaschen, bis kein Kalk mehr im Filtrat ist, was sehr rasch geschieht. Dem Übelstande, dass die Flüssigkeit schliesslich Neigung hat, unklar durchzulaufen, entgeht man dadurch, dass man an Stelle von Wasser 2 bis 3 proc. Kaliumnitratlösung benutzt. Der Niederschlag wird nun mit Salpeterlösung in dieselbe Kochflasche gespritzt, in der die Fällung vorher vorgenommen wurde, mit einer Kochsalzlösung (0,3 bis 0,6 g in wenig Wasser) bedeckt und einen Augenblick erwärmt. Hierbei setzt sich Ag₃PO₄ augenblicklich mit



um, das in Lösung geht. Die Flüssigkeit wird dann in eine Flasche filtrirt und der Niederschlag mit der warmen Salpeterlösung gewaschen, bis die Reaction neutral ist. Der Lösung wird nun ein passendes Volumen $\frac{1}{2}$ -normaler Schwefelsäure (in der Regel genügen 10 cc) und darauf 3 g Jodkalium und 10 cc 5 proc. Kaliumbromatlösung zugefügt und das Ganze, wenn nöthig, auf 100 cc gebracht. Man hat beim Auswaschen Sorge zu tragen, dass man nicht mehr als höchstens 120 cc bekommt. Man lässt dann die Mischung einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade.

Für eisenhaltige Lösungen, z. B. bei Thomasschlacken, ist das Verfahren nicht brauchbar. Hier kommt man mit Auflösung des abgeschiedenen Magnesiumammoniumphosphats in einem abgemessenen Überschusse von normaler Säure zu gutem und

genauem Resultate. Das auf dem Filter gesammelte Magnesiumammoniumphosphat wird zuerst mit 2,5 Proc. Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen und danach mit Weingeist, bis das Filtrat bei Verdünnung mit gleichen Theilen Wasser empfindliches Lackmuspapier nicht mehr verändert. Man kann auch nach Verdünnen mit gleichen Theilen Wasser einen Tropfen Kaliumjodat- und einen Tropfen Jodkaliumlösung zusetzen, wonach die Mischung, wenn sie ammoniakfrei ist, gelb wird. In der Regel genügt es, wenn das Filter 3 bis 4 Mal mit Weingeist gefüllt wird. Der Niederschlag wird nun mit kaltem Wasser in eine Flasche mit gut schliessendem Glaspfropf gegeben und auf jedes 0,1 g P_2O_5 mindestens 30 cc $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure oder entsprechende Mengen einer weniger stark verdünnten Normalsäure zugesetzt. Nachdem sich der Niederschlag schleunigst beim Umschütteln gelöst hat, werden die 3 g Jodkalium und 10 cc 5proc. Kaliumbromatlösung zugesetzt.



Quantitative Bestimmung des Kalis. J. H. Vogel und H. Häfcke (Landw. Vers. 47, 97) gelangen zu folgenden Schlüssen:

1. Bei der Ausfällung des Kalis als Kaliumplatinchlorid nach vorhergegangener Ausscheidung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid können sehr leicht Fehler dadurch entstehen, dass ein Überschuss von Chlorbaryum in der Lösung beim darauffolgenden Eindampfen mit Wasserstoffplatinchlorid Baryumplatinchlorid bildet, welches durch Alkohol nur zum Theil ausgewaschen, zum grösseren Theil durch denselben zersetzt wird, sodass das im Alkohol unlösliche Chlorbaryum auf dem Filter bleibt und mit dem Kaliumplatinchlorid zur Wägung gelangt. — 2. Bei der Wägung des Kaliumplatinchlorids auf dem Filter treten die Unregelmässigkeiten in dem Gewichte der Filter störend zu Tage. — 3. Bei der Wägung des Kaliumplatinchlorids nach stattgehabtem Auflösen in heissem Wasser und Eindampfen in einer gewogenen Schale scheidet sich das Kaliumplatinchlorid in grossen Krystallen aus, welche Knisterwasser einschliessen und deshalb erst bei anhaltendem, mehrstündigem Erhitzen auf 130° zum constanten Gewicht zu bringen sind. — 4. Beim Wägen des Kaliumplatinchlorids in einem durchlöchernten Tiegel (Hallenser Methode) werden die unter 2 und 3 erwähnten Fehler vermieden. — 5. Die Ausfällung des Kaliumplatinchlorids

nach der hier vorgeschlagenen Methode in schwefelsaurer Lösung schliesst nicht nur die unter 2 und 3 beschriebene, sondern auch die unter 1 aufgezählte Fehlerquelle aus und gibt durchaus zuverlässige Resultate. — 6. Die Ausfällung des Kaliumplatinchlorids aus schwefelsaurer Lösung bedingt Wägung des Niederschlages als metallisches Platin. — 7. Ohne eine tadellose Wasserstoffplatinchloridlösung ist eine correcte Kalibestimmung nicht zu ermöglichen.

Bei der Bestimmung des Kalis in Kalisalzen werden 10 g des Salzes in etwa 300 cc Wasser heiss gelöst. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf 500 cc gebracht. Je 50 cm derselben, entsprechend 1 g angewandter Substanz, werden in einer Platinschale fast zur Trockene verdampft, nach dem Erkalten zur Abscheidung von Kalk und Magnesia mit 20 cc neutralem, kohlen-saurem Ammon, sog. Schaffgotsch'scher Lösung, versetzt. Die Bereitung der letzteren erfolgt nach Finkener. Ein weithalsiges Pulverglas hat einen Inhalt von etwa 1 l. Durch den durchlochten Kork ragt ein 4 bis 5 cm weites, etwa 1 m langes, am unteren Ende zu einer kleinen Öffnung von etwa 1 cm Weite ausgezogenes Glasrohr in das Gefäss hinein. Am oberen Ende ist dasselbe mit einem durchbohrten, gut passenden Gummistopfen verschlossen, der seinerseits wieder einen gewöhnlichen Glashahn trägt. In das Pulverglas bringt man 180 cc Ammoniakflüssigkeit von 0,92 spec. G., in das Rohr 230 g käufliches, anderthalbfach kohlen-saures Ammon in walnussgrossen Stücken. Darnach verschliesst man das Rohr mit dem Gummistopfen, öffnet den Hahn und saugt mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe die Ammoniakflüssigkeit soweit in das Rohr hinein, dass das kohlen-saure Ammon vollkommen davon bedeckt ist. Ist alles Salz gelöst, was durch jeweiliges Öffnen des Hahns und Wiederhochsaugen der Flüssigkeit beschleunigt wird, so wird die Salzlösung auf 1 l aufgefüllt. Man thut gut, schon bald nachdem sich etwa $\frac{1}{3}$ des kohlen-sauren Ammons gelöst hat, die concentrirte Lösung mit etwas Wasser zu versetzen, um die Lösung weiteren Salzes zu beschleunigen. Es pflegen mindestens 2 bis 3 Wochen zu vergehen, bis diese Lösung vollständig erfolgt ist. Durch den Zusatz von neutralem, kohlen-saurem Ammon entsteht zunächst ein voluminöser Niederschlag, welcher durch starkes Umrühren grösstentheils wieder in Lösung zu bringen ist. Statt seiner scheidet sich aus der Flüssigkeit mit der Zeit ein krystallinischer Niederschlag aus. Man engt die zu fällende Flüssigkeit auf ein möglichst

kleines Volumen ein, sobald es sich um viel Magnesia und viel Kali handelt, da sich aus einer concentrirten Lösung das Doppelsalz von neutralem, kohlensaurem Ammon und neutraler, kohlenaurer Magnesia in kleinen Krystallen ausscheidet, aus denen etwa mit niedergerissenes kohlensaures Kali leicht auszuwaschen ist. In verdünnten Lösungen würden sich grössere Krystalle bilden, die immer etwas kohlensaures Kali einschliessen. Kohlensaures Natron ist in dem Niederschlag nie enthalten.

Die vollständige Abscheidung von Kalk und Magnesia erfordert ungefähr einen Zeitraum von 12 Stunden. Es ist deshalb rathsam, dieselbe am Abend einzuleiten und während der Nacht stehen zu lassen. Am anderen Morgen wird alsdann der Niederschlag von kohlensaurem Kalk und kohlen-saurer Ammoniakmagnesia durch ein kleines Filter abfiltrirt und mit 10 bis 15 cc des Fällungsmittels ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschale nach Zusatz von sehr wenig concentrirter Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Beim Eindampfen hat man auf den Kohensäuregehalt der Flüssigkeit Rücksicht zu nehmen. Man thut gut, zu Anfang die Temperatur des Wasserbades nicht bis zum vollen Sieden zu bringen und muss unter allen Umständen die Platinschale mit einem passenden Uhrglas bedecken, um ein Verspritzen der Flüssigkeit zu verhüten. Die Schale muss hinreichend geräumig sein, damit das aufgelegte Uhrglas nicht in die Flüssigkeit eintaucht. Hat das Spritzen aufgehört, so entfernt man das Uhrglas, säubert es durch vorsichtiges Abspritzen mit Wasser und bringt nun das Wasserbad zum vollen Sieden. Aus dem trockenen Rückstand werden die wenigen Ammonsalze vertrieben, wobei die Schale an allen Stellen zur Rothglut erhitzt wird. Ein Verlust an Kali ist bei der geringen Flüchtigkeit der schwefelsauren Alkalien nicht zu befürchten. Der Rückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen und durch ein kleines Filter in eine gut glasierte, glatte Porzellanschale filtrirt, von der Grösse, wie sie gewöhnlich für die Abscheidung des Kalis benutzt wird. Die Lösung enthält jetzt nur noch schwefelsaure Alkalien und wird mit der nöthigen Menge einer reinen Lösung von Wasserstoffplatinchlorid und einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Das schwefelsaure Kali setzt sich quantitativ in Kaliumplatinchlorid um, während das schwefelsaure Natron unverändert bleibt. Man dampft auf einem eben im Sieden erhaltenen Wasserbade so weit ein, dass die zähflüssige Masse beim Erkalten erstarrt und nicht mehr nach Salz-

säure riecht. Nach dem völligen Erkalten der Schale wird die Krystallmasse mit 20 bis 25 cc eines Gemisches von 2 Th. absoluten Alkohols und 1 Th. Äther übergossen und mit Hülfe eines kleinen Achatpistills recht fein zerrieben. Um eine vollständige Lösung des überschüssigen Platinchlorids zu erzielen, lässt man die Schale 15 Minuten lang stehen, bevor man filtrirt. Man verwendet zum Filtriren nach dem Vorbilde der Versuchsstation Halle gut glasierte Porzellantiegel mit Siebboden nach Gooch, wie solche von der Königlichen Porzellanmanufaktur hergestellt werden. Dieselben haben bei einem Inhalt von 10 cc im Gewicht von 10 g. Vor allen Dingen ist bei der Auswahl darauf zu achten, dass auch der obere Rand der Tiegel gut glasiert und glatt ist, da rauhe, unglasirte Stellen leicht Platinchloridlösung festhalten und so bei der späteren Reduction Fehler bedingen können. Besondere Sorgfalt erheischt die Herstellung des Asbestfilters der Gooch'schen Tiegel. Man schabt guten, langfaserigen, weichen Asbest auf einer dicken Glasplatte mit einem scharfen Messer und behandelt ihn dann 12 Stunden lang in der Kälte mit concentrirter Salzsäure. Durch wiederholtes Aufschlämmen in grossen Glaszylindern werden dadurch die feinen für das Filter ungeeigneten Theilchen entfernt.

Der Niederschlag, welcher mit dem angegebenen Gemisch von Alkohol und Äther ausgewaschen wird, bis das Filtrat farblos abläuft, besteht aus Kaliumplatinchlorid und schwefelsaurem Natron.

Man bringt nun, nachdem durch 5 bis 10 Minuten langes Einstellen in den Wassertrockenschrank Alkohol und Äther aus den Asbestfiltern vertrieben sind, die Tiegel auf das Reductionsgestell.

In dem damit verbundenen Kipp'schen Apparat wird aus reinem Zink und Salzsäure Wasserstoff entwickelt, der in den vor der obersten Kugel des Entwicklungsapparates angebrachten Waschgefässen mit Phosphorsäure und Kalilauge gewaschen und durch den in der Mitte des Brettes angebrachten, ebenfalls mit einer concentrirten Phosphorsäurelösung beschickten Zähler dem Vertheiler zugeführt wird. Von den beiden Hähnen, welche an dem Wasserstoffentwicklungsapparat sichtbar sind, wird der untere ganz geöffnet, während mit Hülfe des oberen der Gasstrom geregelt wird. Die Tiegel sind mit durchbohrten, gut schliessenden Porzellandeckeln nach Art der Rose'schen Tiegel bedeckt, durch welche je ein Bisquitrohr soweit in den Tiegel hineinragt, dass der zugeleitete Wasserstoff gleichmässig den auf

dem Asbestfilter befindlichen Niederschlag bestreichen kann. Beim Beginn der Operation empfiehlt es sich, den Hahn nicht mit einem Male zu öffnen, sondern allmählich zu dem endgiltigen Tempo vorzuschreiten, da sonst die Niederschläge leicht aufgewirbelt werden und dadurch Verluste eintreten können.

Die Quetschhähne, welche an den die Bisquitrohre mit dem Vertheiler verbindenden Kautschukschläuchen sitzen, ermöglichen es, nach Belieben Tiegel ein- oder auszuschalten. Hat man die Überzeugung, dass alle Luft aus den Tiegeln vertrieben und durch Wasserstoff ersetzt ist, so zündet man die Gasflammen an, welche jedoch nicht grösser als 1 bis 1,5 cm sein dürfen. Die Reduction des Kaliumplatinchlorids geht schon bei 240 bis 250° vor sich. Ein zu starkes Erhitzen ist unter allen Umständen zu vermeiden, da sonst das bereits entstandene Chlorkalium wie das Natriumsulfat schmelzen und eine vollständige Reduction der geschmolzenen Salzmasse ausgeschlossen ist. Bei hinreichend lebhafter Wasserstoffzufuhr ist die Reduction in 10 bis 15 Minuten beendet; man dreht alsdann die Gasflammen aus und lässt die Tiegel im Wasserstoffstrom erkalten. Um das reducirte Platin von dem Natriumsulfat und dem Chlorkalium zu befreien, werden die Tiegel wieder auf den Saugapparat gestellt und die Salze zunächst ohne und zum Schluss mit Benutzung der Saugpumpe mit siedendem Wasser ausgelaugt. Nach dem Trocknen und Glühen ist das Platin alsdann zum Wägen bereit.

Zur Reduction der erhaltenen Waschflüssigkeiten verdunstet man den Äther und den grössten Theil des Alkohols und versetzt mit Soda oder Ätznatron. Ist die Reduction beendet, so reinigt man das ausgeschiedene Platin durch wiederholtes Decantiren mit Salzsäure und heissem Wasser und setzt das Auswaschen mit letzterem solange fort, bis keine Spur von Chlor oder Schwefelsäure in der ablaufenden Waschflüssigkeit mehr nachzuweisen ist. Dann wird geglüht, was namentlich zur Beseitigung mehr oder minder grosser Mengen des verpuffenden Platinabsatzes unumgänglich nöthig ist. Zum Auflösen des Platins schlägt Precht vor, dasselbe bei mässiger Wärme mit einem Überschuss von Salzsäure zu digeriren und nach und nach Salzsäure hinzuzufügen. Die Verf. lösen das Platin in einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. G. und 7 bis 8 Th. rauchender Salzsäure und verwenden dazu einen schwer schmelzbaren Rundkolben, der durch eine 1 cm hohe Flamme im Abstände von 6 bis 7 cm erhitzt wird. Den Brenner stellt man in eine Porzellan-

schale, um für alle Fälle beim Platzen des Kolbens möglichst vor Verlusten gesichert zu sein. Wenn sich ein Theil des Platinmoors gelöst, die Flüssigkeit eine tief dunkle Färbung angenommen hat und auf weiteres Zugeben von Königswasser keine besondere Einwirkung mehr eintritt, thut man gut, die Lösung von dem Ungelösten abzugliessen und den Rückstand in der angegebenen Weise weiter zu behandeln. Die vereinigten Lösungen werden in einer Porzellanschale bei niedriger Temperatur eingedampft. Solange noch Salpetersäure in der Flüssigkeit vorhanden ist, ist die Bildung von Platinchlorid nicht zu befürchten, dieselbe tritt aber sofort ein, wenn nach Entfernung der Salpetersäure die bis zur Krystallisation eingeeengte Masse noch weiter erhitzt wird, weshalb mit Sorgfalt darauf zu achten ist, dass das Eindampfen rechtzeitig unterbrochen wird.

Die Salpetersäure ist leicht zu entfernen, indem man die eingeeengte Lösung rasch unter Umrühren mit einem Überschuss von Wasser versetzt, und zwar ist dieses so lange zu wiederholen, bis beim Verdünnen mit Wasser kein Geruch nach Stickoxyd und salpetriger Säure mehr wahrzunehmen ist. Man erhält auf diese Weise schliesslich eine schön gelbroth gefärbte Lösung von Wasserstoffplatinchlorid, die keine Spur von Chlorür enthält.

Kalibestimmung. M. Maercker (das. S. 179) berichtet ferner über vergleichende Bestimmungen des Kalis im Kainit. Darnach dürfte 1. bei Anwendung der abgekürzten Methode die Verwendung von 80 proc. Alkohol unerlässlich sein, da man bei stärkerem Alkohol höhere Resultate erhält. 2. Es ist an mehreren Stellen beobachtet, dass das Chlorbaryum kalihaltig sein kann, und deshalb zu empfehlen, zur Controle eine blinde Bestimmung mit derjenigen Chlorbaryummengung, welche man für die Ausscheidung der Schwefelsäure gebraucht, auszuführen. 3. Das Lösen mit Salzsäure scheint etwas höhere Resultate zu geben als das Lösen mit Wasser, und es dürften weitere Controlversuche in dieser Richtung erwünscht sein. 4. Bei der abgekürzten Methode (Fresenius, Bd. 2, 292) erscheint es nothwendig, den auf dem Filter gesammelten Niederschlag mit heissem Wasser zu lösen und das Filter zurückzuwägen, da der Niederschlag von K_2PtCl_6 erfahrungsmässig gewisse Mengen von Verunreinigungen enthält, welche das Ergebniss zu hoch ausfallen lassen. Vorzüglich eignet sich für diesen Zweck ein nach Gooch beschickter Porzellantiegel.

Es wird dann beschlossen: Zur Bestimmung des löslichen K_2O werden bis auf weiteres 10 g der durch 1 mm Sieb gebrachten Substanz mit 400 cc Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 cc aufgefüllt und ein aliquoter Theil der Lösung weiter verwandt. (Vgl. S. 514 d. Z.)

Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniaksuperphosphaten. Loges (das. S. 198) bestreitet, dass die Destillation mit Magnesia unrichtige Ergebnisse liefere. Eine Fehlerquelle, die aber nur dort auftritt und gefährlich wird, wo man das Ammoniak unter Wasserkühlung abdestillirt und mit Barytlauge titirt, hat ihre Ursache darin, dass die gebrannte Magnesia in der Regel Magnesiumcarbonat enthält. Dieses zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, es entsteht die basische Verbindung $4 Mg CO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4 H_2O$, die entweichende Kohlensäure wird ganz oder zum Theil bei der Destillation mit Kühlung von der vorgelegten Säure zurückgehalten und verursacht beim Titriren einen Mehrverbrauch an Barytwasser, also einen zu niedrigen Gehalt an Ammoniakstickstoff.

Wie gross der Fehler werden kann, geht aus folgendem Versuch hervor. Beim Destilliren eines Ammoniaksalzes mit 20,8 Proc. Stickstoff nach Kjeldahl unter Anwendung von Magnesiumcarbonat wurde gefunden 19,86 Proc. N mit Kühlung, Titriren m. Barytwasser 20,73 - N ohne - - - Natronlauge.

Aus diesen Zahlen ist zugleich zu sehen, dass die Gegenwart von $Mg CO_3$ die Reaction an sich nicht hindert; die Umsetzung geht mit $Mg CO_3$ allein ebenso rasch vor sich als mit MgO oder einem Gemisch von MgO und $Mg CO_3$, und man erhält die richtige Menge Stickstoff, sobald dafür Sorge getragen wird, dass keine CO_2 in die Vorlage gelangt bez. mit titirt wird. Daraus folgt, dass die Laboratorien, welche mit Kühlung arbeiten, entweder frisch ausgeglühte MgO anwenden, oder (nach Vorschlag von Schulze-Breslau) das Destillat vor der Titration 5 bis 10 Minuten lang kochen, oder die Barytlauge durch Natronlauge ersetzen und einen nicht auf CO_2 reagirenden Indicator wählen müssen.

Letztere Maassregel ist wohl die einfachste, zumal die Barytlauge noch manche anderweitigen Nachtheile und Unbequemlichkeiten hat.

Ozon. C. Engler und W. Wild (Ber. deutsch. 1896, 1929) untersuchten die Bildung und Zersetzung von Ozon. Wasser-

stoffsuperoxyd wird durch Chromsäure zersetzt, Ozon nicht. Ozon bräunt ein mit Manganchlorür getränktes Papier in Folge Bildung von Mangandioxyd, dagegen nicht Wasserstoffsuperoxyd oder salpetrige Säure. Von Schöne wurde früher gegen die Manganpapiere der Einwand erhoben, dass auch Ammoniak und Ammoniumcarbonat Bräunung hervorrufen; dies ist auch richtig, indess lässt sich diese Bräunung, die von der Ausscheidung von Manganoxydul und Oxydation desselben herrührt, von der durch Ozon hervorgebrachten leicht unterscheiden. Letztere gibt nämlich bei Befeuchtung mit Guajakharzlösung sofort Bläuung, ja eine solche tritt (ebenso wie bei Thallumpapieren) schon ein, noch ehe Bräunung sichtbar ist, wenn Ozon darauf eingewirkt hat; die durch Ammoniumcarbonat hervorgebrachte Bräunung gibt keine solche Bläuung. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die Anwesenheit freier Halogene, Hypochlorite u. dgl. bei Prüfung auf Ozon ausgeschlossen sein muss, indem dieselben die gleiche Reaction geben.

Für Ozonbestimmungen in der Luft scheint das Manganpapier nicht empfindlich genug zu sein, und es steht in dieser Hinsicht den Thallumpapieren, die ihrerseits wieder unempfindlicher als die Jodkaliumstärkepapiere sind, noch nach. Die Verff. suchen das Wasserstoffsuperoxyd zuerst zu entfernen, indem sie die Luft zunächst durch ein Röhrchen mit auf Glasperlen vertheilter fester Chromsäure streichen lassen und dann mittels Vorlagen mit verschiedenen Ozonreagentien auf Ozon prüfen. Ob freilich die sehr geringen Mengen Ozon, um die es sich bei diesen Versuchen mit atmosphärischer Luft nur handeln kann, auch dann durchgehen, wenn die Chromsäure theilweise zu Chromoxyd reducirt ist, müssen weitere Versuche entscheiden.

Ferricyansalze. Nach G. Kassner (Arch. Pharm. 234, 330) ist die Verwendung des Ferricyankaliums bez. -natriums zu Oxydations- und Bleichzwecken so durchzuführen, dass man die wässrige Lösung dieses Salzes mit wenig mehr als der äquivalenten Menge kaustischen Alkalis versetzt und vor Licht geschützt sowie auch vor dem Zutritt von Kohlensäure auf die zu oxydirenden Stoffe wirken lässt, indessen nur bei Temperaturen bis höchstens 60° . Das Cyanid geht glatt in Ferrocyanalkalium über und dieses ist leicht wieder in Ferricyanalkalium zurückzuführen. Auch bei der Darstellung bez. Regenerirung dieses Salzes ist die Innehaltung der Temperaturgrenze

von 60° anzuempfehlen. Sie erfolgt in der Weise, dass man am besten aufgeschlossenes, d. h. in $\text{Pb O}_2 + 2 \text{Ca CO}_3$ zerlegtes Calciumplumbat mit Ferrocyankaliumlösung zusammenbringt und unter Umschütteln kohlenensäurehaltige Gase einleitet. Die potaschehaltige Ferricyankaliumlösung wird vom Schlamm ($2 \text{Ca CO}_3 + \text{Pb O}$) getrennt und nun entweder zur Krystallisation eingedampft, um festes Salz zu erhalten, wobei das gebildete Kaliumcarbonat in der Mutterlauge verbleibt, oder es wird die Lösung kaustisch gemacht zum Zwecke ihrer Benutzung als Oxydationsmittel.

Die Gleichungen für die Regenerierung sind folgende:

1. a) $\text{Ca}_2 \text{Pb O}_4 + 2 \text{Fe (CN)}_6 \text{K}_4 + 3 \text{CO}_2$
 $= (2 \text{Ca CO}_3 + \text{Pb O}) + 2 \text{Fe (CN)}_6 \text{K}_3 + \text{K}_2 \text{CO}_3$,
 oder wenn man bereits aufgeschlossenes $\text{Ca}_2 \text{Pb O}_4$ anwendet:

b) $(2 \text{Ca CO}_3 + \text{Pb O}_2) + 2 \text{Fe (CN)}_6 \text{K}_4 + \text{CO}_2$
 $= (2 \text{Ca CO}_3 + \text{Pb O}) + 2 \text{Fe (CN)}_6 \text{K}_3 + \text{K}_2 \text{CO}_3$.

2. $2 [2 \text{Fe (CN)}_6 \text{K}_3 + \text{K}_2 \text{CO}_3] + \text{Ca}_2 \text{Pb O}_4$
 $= (2 \text{Ca CO}_3 + \text{Pb O}_2) + 4 \text{KOH} + 4 \text{Fe (CN)}_6 \text{K}_3$.

Aus der letzten Gleichung ergibt es sich, dass man direct das Calciumplumbat selbst zur Kaustifizierung der Ferricyanlange an Stelle von Kalkbrei benutzen kann. Dies ist aber nur dann zu empfehlen, wenn das $\text{Ca}_2 \text{Pb O}_4$ nur bei mässiger Temperatur (bis zu 800° höchstens) gebrannt worden ist, somit ein lockeres Pulver darstellt, und wenn es nur wenig ungebundenes Bleioxyd enthält. Bei der Kaustifizierung der Ferricyanlange mit $\text{Ca}_2 \text{Pb O}_4$ wird letzteres gleichzeitig aufgeschlossen und werden daher durch eine Operation zwei vortheilhafte Wirkungen erzielt:

3. $(2 \text{Ca CO}_3 + \text{Pb O}) + \text{O} + 4 \text{N} = \text{Ca}_2 \text{Pb O}_4 + 2 \text{CO}_2 + 4 \text{N}$.
 Luft (rund gerechnet).

Neue Bücher.

C. Schnabel: Handbuch der Metallhüttenkunde. 2. Bd. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 18 M.

Der vorliegende 2. Band dieses vortrefflichen Handbuches behandelt in sehr eingehender Weise die Gewinnung von Zink, Cadmium, Quecksilber, Wismuth, Zinn, Antimon, Arsen, Nickel, Kobalt, Platin und gibt schliesslich eine Zusammenstellung über Aluminium.

Es sei als zuverlässiger Führer im Hüttenwesen bestens empfohlen.

P. Friedländer: Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 40 M.

Der vorliegende mächtige Band umfasst die Jahre 1890 bis 1894, aus denen er die hierhergehörenden sämtlichen D.R.P. systematisch ge-

ordnet und mit Anmerkungen versehen bringt. Das Buch ist nicht allein für Farbenfabriken, sondern auch für alle Laboratorien, in denen organisch gearbeitet wird, sehr werthvoll.

K. Windisch: Tafel zur Ermittlung des Zuckergehaltes wässriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15°. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 3 M.

Von der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission ausgeführte Versuche haben ergeben, dass die i. J. 1864 von Gerlach gemachten Angaben und somit auch die darauf gegründeten Scheibler'schen Tabellen nicht ganz fehlerfrei sind. Vorliegende Tabelle ist nach diesen neuen Versuchen berechnet und daher jedenfalls jetzt maassgebend. Da sie zugleich als Extracttafel für die Untersuchung von Bier, Süssweinen, Likören, Fruchtsäften u. s. w. gilt, so ist sie besonders werthvoll für analytische Laboratorien.

C. Deite: Handbuch der Seifenfabrikation. 2. Aufl. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 10 M.

Die vorliegende 2. Aufl. ist unter Mitwirkung von L. Borchert, F. Eichbaum, H. Liebe, Noak und Weichold und anderen Fachmännern bearbeitet. Dieser Umstand und der Name des Verfassers selbst bürgen dafür, dass alle Angaben durchaus zuverlässig sind. Das Handbuch ist zweifellos das weitaus beste, was wir über Seifenfabrikation überhaupt besitzen.

E. Schmidt: Anleitung zur qualitativen Analyse. (Halle, Tausch & Grosse.) 4. Aufl. Pr. 2,50 M.

Die kleine Schrift gibt eine ganz vortreffliche Anleitung zur qualitativen Analyse der bekanntesten Stoffe; sie kann besonders studirenden Chemikern empfohlen werden.

W. Kalmann: Kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung von Rohstoffen und Producten der landwirthschaftlichen Gewerbe und der Fettindustrie. (Leipzig, Fr. Deuticke.) Pr. 3 M.

Die Anleitung ist wesentlich zum Gebrauch in Unterrichtslaboratorien bestimmt und hierfür auch wohl geeignet. Einige Abschnitte, besonders Wasser und Rauchgase, sind recht knapp ausgefallen.

C. Krauch: Die Prüfung der chemischen Reagentien. 3. Aufl. (Berlin, Julius Springer.) Pr. geb. 9 M.

Diese Auflage des sehr zeitgemässen Buches ist wieder wesentlich verbessert und vergrössert; sie ist für jedes analytische Laboratorium geradezu unentbehrlich, da kein Lehrbuch der analytischen Chemie die so wichtige Prüfung der Reagentien so eingehend behandelt als dieses.

Ferd. Fischer: Die chemische Technologie der Brennstoffe. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) 3. Lief. Die Red. d. „Chemischen Industrie“ schreibt darüber (1896, 232):