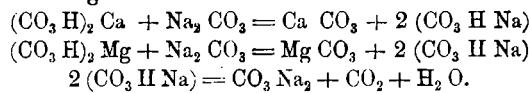


eine Vergleichsprobe in derselben Weise wie oben mit 50 cc ausgekochtem, destillirtem Wasser und Zusatz von 3 cc Sodalösung (1 g im Liter). Man kocht dann 50 cc des zu untersuchenden Wassers in einer Nickelschale aus, giesst in das graduirte Gefäss, spült mit destillirtem Wasser nach, füllt mit Alkohol auf 100 cc auf, setzt 10 Tropfen Phenolphthalein und dann Sodalösung hinzu, bis die Färbung gleich der der Vergleichsprobe ist. Ist n die Anzahl der verbrauchten cc nach Abzug von 3 cc, so ist die für die vollständige Umsetzung der Chloride und Sulfate nötige Menge Soda für 1 cbm Wasser = 20 n g. Für die dem Gebrauche vorhergehende Reinigung des Wassers auf chemischem Wege berechnet sich ein Zusatz von 36 n g gelöschtem Kalk für 1 cbm Wasser und 20 n g Soda. Diese Mengen sind jedoch nur theoretische und entsprechen einem vollständigen Verlauf der Reactionen. In Wirklichkeit sind dieselben jedoch stets unvollständig und von verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Dauer der Einwirkung u. s. w.) abhängig, was zu berücksichtigen ist. Bei Wasser, welches ohne vorhergehende Reinigung zur Speisung von Dampfkesseln benutzt werden soll, hat man für 1 cbm Wasser, wenn V das Volumen Kohlensäure im l ist, $P = 4760 \cdot V$ g Soda ein für alle Mal zuzusetzen, da diese Menge immer wieder zurückgebildet wird.



T. B.

Unorganische Stoffe.

Das Verfahren zur Überführung der flüssigen Schwefelphosphide P_4S und P_2S oder eines Gemenges beider in feste amorphe Modificationen von H. Biermann (D.R.P. No. 105 241) besteht darin, dass zunächst in bekannter Weise durch Zusammenschmelzen von gelbem Phosphor mit Schwefel in dem entsprechenden Gewichtsverhältnisse unter Wasser die Schwefelphosphide hergestellt und durch Abkühlen zum Erstarren gebracht werden. Das Wasser, unter welchem die Schmelzung stattfand, wird abgegossen und das zurückbleibende Schwefelphosphid mehrfach mit Glycerin gewaschen. Die Behandlung mit Glycerin wird, wenn nötig, wiederholt, bis das dem Schwefelphosphid anhaftende Wasser entfernt ist. Sodann wird das Schwefelphosphid mehrere Stunden im Wasserbad unter Glycerin erhitzt. Das Glycerin wird dann mit Alkohol und Äther nach Möglichkeit entfernt und dann das Schwefelphosphid unter Luftabschluss und

unter Druck auf 300 bis 350° erhitzt und bei dieser Temperatur einige Zeit erhalten. In der angegebenen Weise erhält man aus dem flüssigen Product direct feste Verbindungen, welche je nach ihrer Zusammensetzung, d. h. ihrem Schwefelgehalt, orange- bis zinnberroth sind. Zur Reinigung der Stoffe behandelt man dieselben mit einem Lösungsmittel des Phosphors, beispielsweise Schwefelkohlenstoff, und mit Wasser. Diese amorphen Verbindungen lassen sich in trockenem Zustande monatelang unzersetzt aufbewahren, ohne dass eine Abschliessung der Luft durch Wasser stattfinden muss. Die festen Verbindungen besitzen den Vortheil, beständiger als die flüssigen Schwefelphosphide zu sein und daher, weil sie sich erst bei verhältnissmäßig höherer Temperatur entzünden, gefahrlos gewerblich verwendet werden zu können.

Die Constitution des Ammoniummagnesiumphosphats suchten F. A. Gooch und M. Austin (Chem. N. 79, 233) zu ermitteln. Bei Zusatz von viel Ammoniak wird der Magnesiumgehalt stets zu hoch gefunden. Nichts destoweniger enthält der Magnesium-Ammoniumphosphat-Niederschlag weder Chlorammonium noch Phosphorsalz eingeschlossen. Die Gewichtszunahme muss also auf einem chemischen Einflusse der Reagentien beruhen, d. h. es muss ein Phosphat gebildet werden, welches reich an Ammonium und arm an Magnesium ist. Verff. nehmen die Gegenwart eines Salzes $(\text{NH}_4)_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ an, welches beim Glühen $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ liefern würde. Von einem derartigen Salze würde der Magnesiumammoniumphosphatniederschlag oft beträchtliche Mengen enthalten. Diese Fehlerquelle lässt sich vermeiden, wenn man zunächst von dem Niederschlag die klare Flüssigkeit abgießt, den Niederschlag in wenig Salzsäure löst, ihn nach dem Verdünnen mit einem schwachen Überschuss an Ammoniak wieder ausfällt, filtrirt und mit schwach ammoniakalischem Wasser auswäsch. Sehr empfehlenswerth ist auch die von W. Gibbs angegebene Methode, wonach man die Lösung des Magnesiumsalzes zunächst mit Phosphorsalz kocht und nach dem Erkalten Ammoniak zusetzt. Die Anwendung von starkem Ammoniak ist zwecklos und schädlich.

T. B.

Zur Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen werden dieselben nach F. D. Chatta way und K. J. P. Orton (J. Chemical 18, 560), ob sie löslich oder unlöslich, organische Rückstände oder Jodate sind, auf dem Wasserbade mit Königswasser

in schwachem Überschuss behandelt. Dadurch wird das gesamte Jod in Monochlorjod übergeführt. Beim Verdünnen mit viel Wasser scheidet sich nach einiger Zeit das Jod in glänzenden langen Krystallen aus. Oder aber, man giesst das Monochlorid in überschüssiges Ammoniak, wobei 95 Proc. des Jods in Jodstickstoff übergeführt werden. Derselbe zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser auf 60° unter Zurücklassung von chemisch reinem Jod.

T. B.

Bei der Bestimmung von Calcium und Magnesium in Aschen bereitet das vorhergehende Auswaschen der Niederschläge von basisch essigsaurem und phosphorsaurem Eisen grosse Schwierigkeiten. J. K. Haywood (J. Amer. 21, 508) vermeidet dieselben, indem er die Fällung von Eisen und Phosphorsäure aus der Calcium und Magnesium enthaltenden Lösung in einem 500 cc-Kolben vornimmt, auf Zimmertemperatur abkühlt, auf 500 cc auffüllt, gut schüttelt und 250 cc durch ein trocknes Filter abfiltrirt. Das Filtrat wird eingeengt, zur Fällung von Spuren von gelöstem Eisen mit Ammoniak versetzt und wieder filtrirt. Mangan wird mit Brom und Ammoniak entfernt und Calcium und Magnesium im Filtrat bestimmt. Die Resultate sind sehr genau.

T. B.

Auf die giftige Wirkung von Natriumfluorid macht H. B. Baldwin (J. Amer. 21, 517) aufmerksam. Er führt mehrere Fälle an, darunter solche mit tödtlichem Ausgange. Da Fluornatrium als Mittel gegen Insecten verwandt wird und in Zinndosen in den Handel gelangt, die Ähnlichkeit mit den Backpulverdosen besitzen, können Verwechslungen leicht eintreten. Die Symptome bestehen in Übelkeit, Erbrechen und Speichelfluss. Bei Dosen von 0,25 g macht sich beim Menschen die schädliche Wirkung bemerkbar.

T. B.

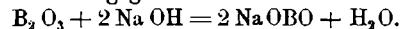
Verflüchtigung von Eisenchloriden und Anwendbarkeit derselben in der Analyse. Während die bisherigen Beobachtungen zeigten, dass Eisenoxyd im Salzsäurestrom auf 180 bis 200° erhitzt nur theilweise sich verflüchtigt unter Zurücklassung von Ferrochlorid und dass bis 500° die Verflüchtigung sehr gering ist, fanden F. A. Gooch und F. St. Havens (Chem. N. 80, 39), dass bei raschem Erhitzen auf 450 bis 500° im Salzsäurestrom die Verflüchtigung eine vollständige ist. Dasselbe Resultat wird schon bei 180 bis 200° erreicht, wenn man durch Eintragen von etwas Braunstein in den Entwicklungsapparat dem

Salzsäurestrom etwas Chlor beimengt. Verff. benutzten diesen Vorgang zur Trennung von Eisen und Aluminium mit ausgezeichnetem Erfolge. Das zurückbleibende Aluminiumoxyd enthielt keine Spur von Eisen. T. B.

Bei der volumetrischen Bestimmung der Borsäure ist es besonders schwierig, alle freien Säuren mit Ausnahme der Borsäure zu neutralisiren. Nach L. Cl. Jones (Chem. N. 80, 65) wird die die Borsäure enthaltende Lösung mit Salzsäure auf Lackmus deutlich sauer gemacht und 5 cc einer 10proc. Baryumchloridlösung hinzugefügt. In einem zweiten Becherglase bereitet man eine Mischung von Kaliumjodid und -jodat in richtigem Verhältniss mit Stärke und entfärbt die Lösung durch einige Tropfen einer verdünnten Thiosulfatlösung. Mit dieser jetzt neutralen Lösung neutralisiert man die die Borsäure enthaltende Flüssigkeit, indem die freie Säure derselben mit Ausnahme der schwachen Borsäure nach der Gleichung

$$5 \text{ KJ} + \text{KJO}_3 + 6 \text{ HCl} = 6 \text{ KCl} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ J}_2$$

daraus Jod frei macht, das seinerseits durch Thiosulfat wieder entfernt wird. Der Zusatz von Baryumchlorid hat den Zweck, den schädlichen Einfluss, den vorhandene Carbonate auf das Erkennen des neutralen Punktes zwischen Thiosulfat und Jodstärke ausüben, auszugleichen. Nach Entfernung des Jods enthält die Lösung neben Stärke nur neutrale Salze und alle Borsäure in freiem Zustande. Carbonate sind unschädlich gemacht. Man fügt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu und lässt die Normal-Alkalilösung zufliessen bis zur starken Rothfärbung. Man gibt dann eine geringe Menge Mannit hinzu, wodurch die Acidität der Borsäure bekanntlich sehr vermehrt wird und die Phenolphthaleinfärbung verschwindet. Man lässt dann weiter Alkali zufliessen bis zur schwachen Rothfärbung. Wird dieselbe auf Zusatz einer weiteren Menge Mannit nicht geändert, so ist die Titration beendet. Die Berechnung geschieht nach der Gleichung



Obwohl die Borsäure-Mannitverbindung genügend Acidität besitzt, um aus einem Gemisch von Kaliumjodid und -jodat Jod frei zu machen, ist die Reaction doch so sehr von der Zeit abhängig, dass sie, wenn man den Rest des Alkalis schnell zusetzt, keine das Resultat schädlich beeinflussende Wirkung hat.

T. B.

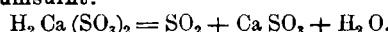
Salzgewinnung. Das Verfahren von E. A. Goddin (D.R.P. No. 102 758) beruht auf dem Princip, aus concentrirten Salz-

lösungen durch starke Abkühlung Salz, insbesondere Kochsalz zu gewinnen. Der dazu dienende Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Verdampfer und einem Kühlapparat, zwischen welchen einer oder mehrere Wärmeaustauschapparate angeordnet sind, welche den Zweck haben, die von dem Verdampfer kommende, concentrirte Lauge durch die ihr von dem Kühlapparat entgegenströmende Lauge zu kühlen, während letztere, bevor sie in den Verdampfer tritt, durch die nach dem Kühlapparat strömende heisse Lauge vorgewärmt wird.

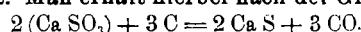
Gewinnung von Kohlensäure geschieht nach H. S. Elworthy (D.R.P. No. 104 497) durch Überleiten von Kohlensäure oder eines Gemisches von Kohlensäure und Wasserdampf über glühende Kohlen und nachheriges Überleiten des so erhaltenen Kohlenoxyds über glühende Metalloxyde. Die für das Verfahren verwendete Kohlensäure wird in besonderen Regenerativöfen auf eine sehr hohe Temperatur gebracht und in diesem Zustande den Reducir- bez. Oxydiröfen zugeführt, um jede Wärmezuführung zu den Reducir- bez. Oxydiröfen von aussen her zu vermeiden, indem die für die verschiedenen Umsetzungen nötige Wärme schon in den Gasen selbst enthalten ist.

Anreicherung carbonathaltiger Phosphate. Behandelt man nach Ch. Ranson und H. Gouthière (D.R.P. No. 105 387) phosphathaltige Kreide in feiner Zerkleinerung mittels schwefriger Säure, so erhält man neben Kohlensäure, welche aufgefangen werden kann, eine mehr oder weniger concentrirte Lösung von Calciumbisulfit und einen unlöslichen Rückstand, welcher zum grössten Theile aus Calciumphosphat besteht.

Das Calciumbisulfit wird in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wird erhitzt und gibt hierbei die Hälfte seines Gehaltes an schwefriger Säure ab. Der Rückstand ist Calciumsulfit:

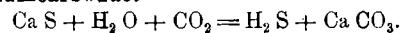


Auf diese Weise wird $\frac{1}{4}$ der verwendeten schwefligen Säure wiedergewonnen, während $\frac{1}{4}$ in dem als Rückstand verbliebenen Calciumsulfit enthalten ist. Das Calciumsulfit wird hierauf mit Kohlenstaub gemischt und in einem Flammofen unter Durchröhren stark erhitzt. Man erhält hierbei nach der Gleichung



Calciumsulfür, gemischt mit einem kleinen Rest von nicht ausgenutzter Kohle und von Sulfat, welches nicht in Sulfür übergegangen ist. Das Calciumsulfit zersetzt sich bereits bei Erhitzung auf Dunkelrothglut von selbst

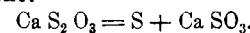
in Sulfür und Sulfat, während letzteres der Kohle bedarf, um in Sulfür übergeführt zu werden. Setzt man dem so erhaltenen Calciumsulfür eine hinreichende Menge Wasser hinzu und führt außerdem noch Kohlensäure ein, so bildet sich Schwefelwasserstoff und Calciumcarbonat:



Nun wird in die aus der erwähnten Theilung stammende, zweite Hälfte des Calciumbisulfs der vorhin erhaltene, $\frac{1}{4}$ der schwefligen Säure in sich schliessende Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es bildet sich ein Niederschlag von Schwefel, sowie ferner Calciumhyposulfit, ein in Wasser leicht lösliches Salz. Der Vorgang entspricht der Gleichung



Der so erhaltene Schwefel enthält nur etwas Calciumsulfit, welches durch Anfeuchten und Pressen zum grössten Theil beseitigt wird. Durch Verbrennen des Schwefels erhält man wiederum schweflige Säure, und zwar die Hälfte der ursprünglich verwendeten Menge. Das gewonnene Calciumhyposulfit wird auf 60° und darüber erhitzt; es zerfällt sich hierbei, und es bildet sich ein Niederschlag, welcher aus Schwefel und Calciumsulfit besteht:



Trocknet man den Niederschlag und verbrennt ihn, so erhält man $\frac{1}{4}$ der schwefligen Säure wieder und Calciumsulfat.

Messung tiefer Temperaturen. A. Ladenburg und C. Krügel (Ber. deutsch. 1899, 1819) besprechen die Verwendung eines Thermoelementes. Von den ausgeführten Messungen mögen folgende mitgetheilt werden:

| | Siedepunkt | Druck mm | Schmelzp. |
|---------------|-------------------|-------------|------------------------------------|
| Sauerstoff | — 181,4° | 745 | — |
| Stickoxyd | — 142,4 | 757 | — 150,0° |
| Ammoniak | — | — | — 77,05 |
| Methan | — 152,5 | 749 | — |
| Äthan | — 85,4 | 749 | — 171,4 |
| Äthylen | — 102,65 | 757 | — |
| Propylen | ... 50,2 | 749 | bleibt flüssig in flüssig. Luft |
| Acetylen | Sublimationspunkt | | — |
| | — 83,8 | | |
| Toluol | + 110 | | — 94,2 |
| Chlormethyl | | | — 103,6 |
| Bromäthyl | | | — 116,0 |
| Methylalkohol | | | — 94,9 |
| Äthylalkohol | | | — 112,3 |
| Ather | | | — 112,6 |
| Aldehyd | | | — 120,7 |
| Aceton | | | — 94,9 |

Flüssige Luft. A. Ladenburg (Ber. deutsch. 1899, 46) hat 3 Bestimmungen des spec. Gew. ausgeführt: die erste, mit möglichst frischer, eben condensirter Luft, die

zweite nach einem Stehen, die dritte erst am zweiten oder dritten Tage nach der Be- reitung, sodass der Stickstoff möglichst ab- gedunstet war:

| Spec. Gewicht | Sauerstoffgehalt |
|---------------|------------------|
| I. 0,9951 | 53,83 Proc. |
| II. 1,029 | 64,2 |
| III. 1,112 | 93,6 |

Wenn es möglich wäre, die atmosphäri- sche Luft als solche zu verflüssigen, würde diese bei ihrem Siedepunkt ein spec. Gew. von 0,87 bis 0,90 haben.

Schädlichkeit der Chlorstickstoffdämpfe. Nach W. Hentschel (Ber. deutsch. 1899, 1878) entwickelte sich nach halbjähriger Beschäftigung mit Chlorstickstofflösungen eine Entzündung der Schleimhäute. Die Erkrankung trat plötzlich auf, äusserte sich in Stimmverlust, Röthung der Schleimhäute, Fieber und stechenden Schmerzen in den Bronchien. Der Heilungsprozess war langwierig.

Organische Verbindungen.

Zur Bestimmung von Alkohol und Äther in Gegenwart von Petroläther schüttelt man nach H. D. Richmond (Anal. 24, 201) 20 cc des Gemisches mit 25 cc mit Äther gesättigten Wassers und liest das Volumen der Ätherschicht ab (A). Man lässt die wässrige Schicht ablaufen und schüttelt die Ätherschicht aufs Neue mit 25 cc ätherhaltigem Wasser. Das Volumen der Ätherlösung sei B. Dann ist $2 A - B$ das Volumen von Äther und Petroläther, und $(20 + B - 2 A) \cdot 5$ der Gehalt an Volumprozenten Alkohol in dem ursprünglichen Gemisch. Zur Bestimmung des Petroläthers bereitet man sich eine Mischung von 20 cc Schwefelsäure (90 proc.) und 20 cc Eisessig und lässt erkalten. 10 cc des zu prüfenden Gemisches (oder der Ätherschicht nach Entfernung des Alkohols) werden in einer Bürette langsam unter jedesmaligem Umschütteln mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure versetzt, wobei die Bürette verkorkt gehalten wird. Sobald alles hinzugefügt ist, schüttelt man gut und lässt absitzen. Die sich abscheidende Schicht ist Petroläther.

T. B.

Bestimmung kleiner Mengen Schwefel in flüchtigen organischen Stoffen. R. Lucion (Bull. Assoc. 13, 290) bestimmt den Schwefelgehalt in Benzin, indem er eine gewogene Menge mit Hilfe von trockenem Wasserstoff verflüchtigt und in einem Verbrennungsrohr in einem reinen trockenen

Luftstrom verbrennt. Die abziehenden Gase werden in Ammoniak aufgefangen und darin der Schwefel in gewöhnlicher Weise bestimmt. Die Methode gibt zufriedenstellende Resultate nur, wenn der Schwefelgehalt sehr gering ist. Bei 2,5 Proc. ist sie bereits völlig unbrauchbar, weil die Verbrennung eine unvollständige ist.

T. B.

Die Diazotirungsgeschwindigkeit bestimmten A. Hantzsch und M. Schümann (Ber. deutsch. 32, 1691) durch colorimetrische Bestimmung der in der Diazotirungsflüssigkeit noch vorhandenen salpetrigen Säure. Die Ergebnisse sind folgende:

1. Die Diazotirung der Anilinbasen verläuft, wenn man störende Nebenprozesse ausschliesst, auch in sehr starker Verdünnung so gut wie vollständig.

2. Die Reactionsgeschwindigkeit des Diazotirungsprozesses ist außerordentlich gross, sie nimmt aber, wie zu erwarten, mit steigender Temperatur bedeutend zu.

3. Die Diazotirungsgeschwindigkeit der untersuchten aromatischen Amine Anilin, p-Toluidin, m-Xylin, p-Bromanilin, p-Nitranilin ist auffallender Weise fast gleich gross; sie wird also durch Einführung positiver oder negativer Gruppen in den Benzolrest der Anilinbase nicht merklich beeinflusst, sofern auch hier secundäre Reactionen, vor allem Diazoamidobildung, vermieden werden.

4. Die Diazotirungsgeschwindigkeit wird durch überschüssige Säure etwas vergrössert; mehr als 1 Mol. überschüssiger Säure hat jedoch auf die Geschwindigkeit keinen merklichen Einfluss mehr, ist aber besonders bei schwachen Aminen (p-Nitranilin) wegen ihrer Schutzwirkung gegen secundäre Bildung von Diazoamidokörpern für den vollständigen Verlauf der Diazotirung erforderlich.

5. Aus der Diazotirungsgeschwindigkeit berechnet sich annähernd eine Constante nach der Gleichung zweiter Ordnung:

$$c = \frac{x}{(a-x)} \cdot \frac{1}{t}.$$

Substituierte Cyanamide erhielt O. Wallach (Ber. deutsch. 32, 1872) durch Einwirkung von Bromcyan (1 Mol.) auf eine ätherische Lösung von secundären Basen (2 Mol.). Es wurden so erhalten:

Cyandimethylamin, CN.N(CH₃)₂, (Öl, Sdp. 52° bei 14 mm).

Cyandiäthylamin, CN.N(C₂H₅)₂, (Öl, Sdp. 68° bei 10 mm).

Cyandipropylamin, CN.N(C₃H₇)₂, (Öl, Sdp. 88 bis 90° bei 10 mm).

Cyandiamylamin, CN.N(C₄H₁₁)₂, (Öl, Sdp. 130 bis 132° bei 10 mm).

Cyanpiperidin, CN.NC₅H₁₀, (Öl, Sdp. 102° bei 10 mm).

Cyandibenzylamin, CN.N(CH₂.C₆H₅)₂, (bei 54° schmelzende Krystalle, Sdp. 145 bis 148° bei 10 mm).

Cyanmethylanilin, CN.N(CH₃)(C₆H₅), (bei 28° schmelzende Krystalle, Sdp. 136° bei 10 mm).