

misch bestimmt man nur den Gehalt an Methan und rechnet auf die abgemessene Gasmenge um. Hierauf misst man ca. 500 Raumtheile des zu untersuchenden Gases ab und bestimmt nacheinander durch Hinüberdrücken nach A_1 , A_2 und A_3 Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxydgas.

Brandfelde im 3. Flötz, 7. Sohle der Schwesternschächte zu Hermsdorf, Bez. Breslau:

	Proc. CH ₄	Proc. CO ₂	Proc. O	Proc. CO
1	5,25	11,19	1,95	0,0
2	7,90	11,91	0,47	—
3	11,51	11,49	0,28	—
4	7,40	10,80	2,80	—

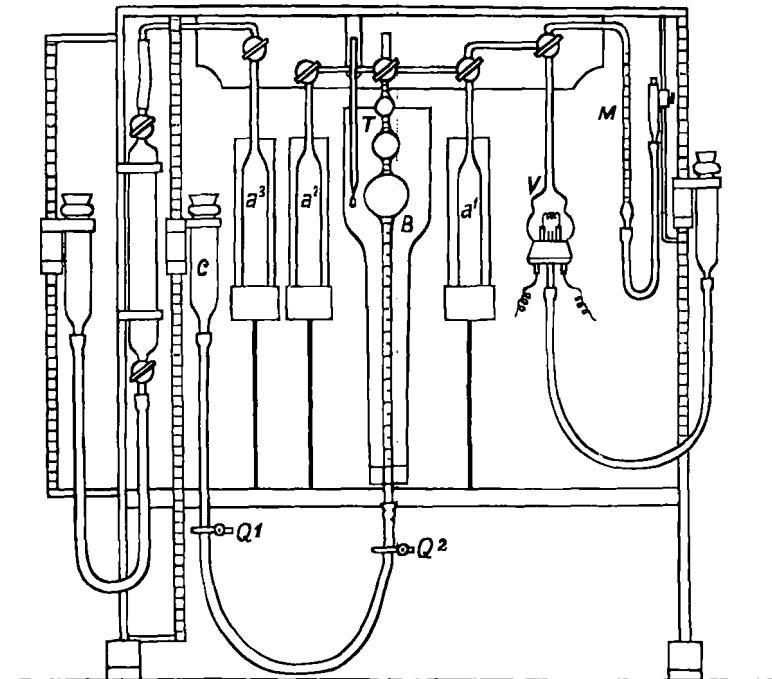


Fig. 2.

3. Untersuchung von Bläsern und ähnlichen Gasarten, Methangehalt 20 bis 100 Proc. Man misst 18—25 Raumtheile ab und verfährt wie bei 2.

Zum Schluss führe ich einige mit dem neuen Apparate gewonnene Untersuchungsergebnisse von Brandfeldgasen auf hiesiger Grube an; sämmtliche Proben stammen aus dem

Der Apparat wird durch die Firma J. H. Büchler, Breslau, hergestellt, auch ändert dieselbe Schondorff'sche Apparate durch Einfügen der neuen Bürette und eines resp. zweier Absorptionsgefässe, je nachdem nur die Sauerstoffbestimmung oder Sauerstoff- und Kohlenoxydgas-Bestimmung hinzugewünscht wird, in den obigen Apparat um.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg vom 12.25. September 1902.

W. Kurbatoff berichtet über seine Untersuchungen der Verdampfungswärme des Anilins unter reducirtem Druck. Es wurden Bestimmungen bei den Temperaturen von 126,5° (125 mm Druck) bis 184° (751 mm) ausgeführt. Die Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und Temperatur ist von sehr complicirter Natur. Beim Fallen der Temperatur wächst erst die wahre Verdampfungswärme rasch, dann aber sehr langsam, den Curven der associirten Flüssigkeiten ähnlich. Die Dichte des gesättigten Dampfes zeigt ein Maximum gegen 135,5°. Der Verf. schliesst daher, dass Anilin eine associirte Flüssigkeit vorstellt. — Der Verf.

macht weiter Mittheilung über die Schiff'sche Regel der Änderung der Wärmecapacität von organischen Flüssigkeiten mit der Temperatur. Auf Grund seiner früheren Untersuchungen des Anilins¹⁾, sowie neuer Untersuchungen des Pseudocumols und Äthylbenzoats kommt der Verf. zu der Überzeugung, dass die Regel nicht richtig ist und beim Extrapoliren falsche Resultate ergeben kann.

Derselbe Forscher hat die Verdampfungswärme und Wärmecapacität des Quecksilbers bestimmt; die erste wird von ihm durch die Formel

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1902, 658.

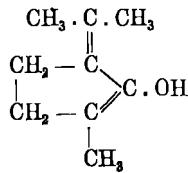
$$\int_{20}^{356} c dt + \rho = 80,5$$

ausgedrückt. Für die mittlere Wärmecapacität (von 340° bis 20°) wurde $c = 0,03730$ erhalten.

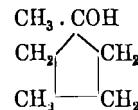
— Weiter spricht der Verf. über die Regel von Trouton, die er als richtige für alle organischen Flüssigkeiten hält. Die bis jetzt bekannten Unregelmässigkeiten beruhen, wie der Verf. durch eigene Versuche gezeigt hat, auf Fehlern; die Constante behält immer die Grösse von 20 bis 21,5.

Fr. W. Soboleff schlägt eine Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes des reinen Körpers vor, wenn man denselben nur verunreinigt in Händen hat; dieselbe beruht auf Bestimmung (in einem besonderen Dilatometer) der Volumänderung eines Gemisches von Krystallen und Flüssigkeit beim allmählichen Schmelzen der Krystalle. — N. Awerkieff hat das Fällen von metallischem Golde im krystallinischen Zustande aus stark sauren Lösungen durch Formaldehyd studirt. Die Krystalle (0,2—0,9 mm gross) stellen meistentheils Combinationen von Hexaëder und Octaëder vor. — K. Charitschhoff macht Mittheilung über die partielle Verbrennung von Methan und Wasserstoff nach Winkler; der Verf. findet, dass diese Methode für Analysen der Gasgemische nicht anwendbar ist. Weiter berichtet der Verf. über eine Analyse eines brennbaren Gases, welches sich auf dem Meer in der Nähe von Baku abscheidet und das er für ein Gemisch von Methan und Stickstoff (3,72 bis 4,83 Proc.) erkannt hat, sowie weiter über eine Analyse von Naphta aus Techas, die 58 Proc. Kerosin, 0,24 Proc. Schwefel und 0,2 Proc. Paraffin enthält.

In S. Ssigorsky und A. Ssorokin's Namen wird über die Löslichkeit von Silber-, Cupro- und Mercurosalzen der Naphtensäuren im Benzin aus Naphta berichtet. Silbersalze erwiesen sich als löslich, die übrigen als schwer löslich. — N. Zelinsky und M. Roschdestwensky haben Methyl(1)hexanon(3) bromirt und dabei zwei Producte (Flüssigkeit vom Sdp. 102—103° unter 13 mm Druck und Krystalle Schmp. 83—85°, Sdp. 106—107°, unter 12 mm Druck) erhalten. Ein Bromid ergab bei Behandlung mit concentrirter wässriger Lösung von Ätzkali einen Ketoalkohol vom Sdp. 85—86° (unter 12 mm), spec. Gew. $d_4^{19} = 1,0399$ und $[\alpha]_D = 21,6^\circ$. — Zelinsky hat weiter reines Camphoron dargestellt und für dasselbe $n_{18}^{\circ} = 1,4831$ gefunden, woraus $R^2 = 42,29$ berechnet wird. Diese Zahl stimmt gut mit den berechneten für die Enolformel, und deswegen schlägt der Verf. für diesen Körper die Formel



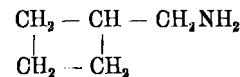
vor. — N. Zelinsky und A. Moser haben bei Einwirkung von Magnesium auf Acetobutyljodid und Zersetzen des Reactionsproductes mit Wasser eine Ringschliessung und Bildung des Methyl(1)cyclopentanol(1)



beobachtet.

Beim Einwirken von Magnesium auf Pinenjodhydrat (Sdp. 107—109 unter 9 mm Druck); welches durch Behandeln des Pinens mit Jodwasserstoffsäure erhalten wurde, und Zersetzen mit Wasser entstehen, wie N. Zelinsky und D. Alexandroff gefunden haben, zwei Camphane $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, von denen das eine flüssig (Sdp. 157° bis 159°; $d_4^{21} = 0,8431$; $n_{21} = 1,4548$), das andere fest (Schmp. gegen 140°) ist. Wenn man die erste Fraction (bis 85° unter 10 mm Druck) bei der Darstellung von Pinenjodhydrat mit Zinkstaub reducirt, erhält man einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 169—170°, der sich wie eine gesättigte Verbindung verhält, der Molecularrefraction aber nach zwei Doppelbindungen hat. Zelinsky hält ihn für eine tricyclische Verbindung. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

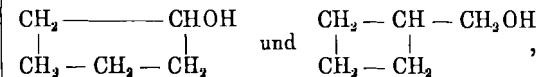
Die Wirkung von Bromwasserstoffsäure auf Nitrosoisobutylglycol wurde von N. Demianoff untersucht. In Gemeinschaft mit M. Luschnikoff hat derselbe Forscher die Producte, die bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethylenylamin



entstehen, studirt. Es resultirte ein Kohlenwasserstoff und ein Alkohol. Der erste siedet bei 43° (727 mm); $d_4^0 = 0,790$, $[n]_D = 1,424$. Alle Reactionen dieses Körpers zeigen, dass er ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe



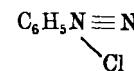
vorstellt. Auch der Alkohol (Sdp. 138° unter 733 mm, $d_4^0 = 0,9556$, $[n]_D = 1,452$ bei 20°) scheint der Untersuchung nach aus zwei Isomeren,



zu bestehen.

P. Petrenko-Kritschenko und Th. Stamoglu machen Mittheilung über die abnormalen Salze des Pyridons und Lutidons.

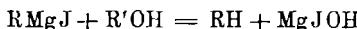
M. Tichwinsky hat die Reaction zwischen Zinkäthyl und Phenyl diazonium untersucht. Es resultirten Diphenyl, Diäthylbenzidin, Äthylphenylhydrazin, Diäthylphenylhydrazin und noch einige andere Körper, deren Constitution noch nicht sicher festgestellt ist. Der Verf. glaubt, dass man diese Reactionen nur bei Annahme der Formel



für das Phenyl diazoniumchlorid erklären kann.

L. Tschugajeff berichtet über die Anwendung von magnesiumorganischen Verbindungen für analytische Zwecke. Wie bekannt, werden die Salze vom Typus RMgJ durch Wasser, sowie auch durch Alkohol, Phenol und

andere hydroxyleenthaltende Körper nach der Gleichung



zersetzt. Diese Reaction kann man für die Diagnose der Hydroxylverbindungen verwenden. Man behandelt die fragliche Verbindung mit Methylmagnesiumjodid: enthält sie eine Hydroxylgruppe, so scheidet sich Methan ab. Ob die Methode quantitativ verläuft, werden die weiteren Untersuchungen zeigen. Dieselbe Reaction kann auch

zur Abscheidung der Hydroxylverbindungen aus den Gemischen dienen; man behandelt das Gemisch mit Methylmagnesiumjodid, destilliert den Kohlenwasserstoff von der nicht flüchtigen Verbindung $R'MgOH$ ab und regeneriert den Alkohol durch Zusatz von Wasser. — In Tschernik's Namen wird über die Analyse von zwei seltenen Mineralien, die im Kreise Batum aufgefunden waren, berichtet. Der Verf. hat sie als Samarskit und Niobit erkannt.

Sk.

Referate.

Analytische Chemie.

E. Knoevenagel und E. Ebler. Ueber die Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazin-Salze in der qualitativen Analyse. (Ein neuer Trennungsgang in der Schwefelwasserstoffgruppe.) (Berichte 35, 3055.)

Zur Trennung der Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe verfahren Verf. nach den folgenden Methoden:

I. Der ausgewaschene Schwefelwasserstoffniederschlag wird in Königswasser gelöst, die Lösung verdampft und der mit wenig Wasser behandelte Rückstand mit (für ca. 1 g Analysensubstanz) 40 ccm 20-proc. Natronlauge und 20 ccm kalt gesättigter Hydrazinsulfatlösung bis zum Sieden erhitzt. Dann wird verdünnt, nach dem Erkalten filtrirt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen. Der Niederschlag a enthält Quecksilber und Kupfer als Metalle, Cadmium und Wismuth als Hydroxyde und ausserdem Spuren von metallischem Silber, falls Quecksilber als Oxydsalz vorhanden war. Die Lösung b enthält Arsen, Antimon, Zinn, Blei und eventuell Spuren von Wismuth.

Den Niederschlag a löst man in Salpetersäure, verdünnt und fällt Wismuth mit Ammoniak. Das ammoniakalische Filtrat kocht man mit einer Lösung von 0,5—1 g salzaurem Hydroxylamin in Wasser und filtrirt nach etwa halbstündigem weiteren Erwärmen vom ausgeschiedenen Quecksilber ab. Die auch bei Gegenwart von Kupfer in Folge von Complexbildung farblose Lösung wird mit Salzsäure eben angesäuert und nach Zusatz von Rhodansalz $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt; es scheidet sich Kupfer als Rhodanür ab. Man filtrirt dasselbe ab und weist im Filtrat das Cadmium mit Schwefelammonium nach.

In die alkalische Lösung b leitet man Schwefelwasserstoff, der das Blei und die vorhandenen Spuren von Wismuth fällt. Nachweis und Trennung desselben, wie üblich. Das Filtrat enthält Zinn, Arsen, Antimon, die ebenfalls wie gewöhnlich getrennt und nachgewiesen werden. Sind Gold und Platin vorhanden, so fallen dieselben mit dem Quecksilber, Kupfer etc. enthaltenden Niederschlag, werden von den übrigen Metallen durch Salpetersäure getrennt und dadurch bestimmt, dass man sie in Königswasser löst und die abgedampfte Lösung mit Natronlauge und Hydroxylamin behandelt, wobei Gold fällt. Das Platin scheidet sich aus dem Filtrat beim Erwärmen mit Hydrazin ab.

II. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird in Königswasser gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einigen ccm warmer concentrirter Salpetersäure übergossen und dann mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd erwärmt.

Der Niederschlag enthält Blei als Superoxyd, Wismuth als Hydroxyd und Zinn als Zinnsäure. Zur Trennung der Metalle erwärmt man ihn mit Sodalösung und Schwefelammonium und weist in der erhaltenen Lösung das Zinn als Sulfid nach, den Rückstand löst man in Salpetersäure, fällt Blei als Sulfat und Wismuth im Filtrat von letzterem als Hydroxyd.

Der gelöst gebliebene Anteil enthält Kupfer, Cadmium, Quecksilber, Arsen und Antimon. Die Lösung kocht man einige Zeit zur Zerstörung des Superoxyds und erwärmt dann ca. 5 Minuten mit Hydroxylamin- oder Hydrazinsalz. Es fällt Quecksilber als Metall. Das Filtrat von letzterem wird mit Magnesiamischung behandelt und dadurch Arsen gefällt. Die von diesem getrennte Lösung wird mit Salzsäure eben angesäuert und mit Rhodansalz das Kupfer als Rhodanür gefällt; im Filtrat von letzterem fällt man Cadmium mit Ammoniak und Schwefelammonium, das in Lösung bleibende Antimon fällt man schliesslich durch schwaches Ansäuern als Sulfid heraus.

Kl.

C. Arnold und C. Menzel. Verbesserte Reaktionen und Darstellungsmethoden des Ozons; Ursol D als Reagens auf Ozon. (Berichte 35, 2902.)

Tetramethyl-p-p'-diamidodiphenylmethan in methylalkoholischer Lösung gibt mit reinem Ozon eine rothviolette Färbung, die man gut bemerkte, wenn man mit der Lösung getränktes Papierstreifen in das zu prüfende Gas hält. Ist das Ozon nicht rein, so entstehen andere Farbtöne, z. B. ein blaugrüner, wenn das Gas Salpetrigsäureanhydrid enthielt, was bei der Ozondarstellung eintreten kann, wenn das verwendete Baryumsuperoxyd mit Baryumnitrit verunreinigt ist oder die concentrirte Schwefelsäure Nitrose enthält. Ähnliche Farbenänderungen bewirken auch Chlor- und Bromdämpfe. Säuredämpfe färben das Reagenspapier bei Gegenwart von Ozon blau, deshalb geht die erwähnte Violettfärbung bei der Zersetzung von Superoxyden mit concentrirter Schwefelsäure ohne äussere Kühlung schliesslich in Blau über, weil das entwickelte Ozon Säuredämpfe mitreisst. Die Abscheidung