

0,112 g Eisen im Oxydzustand. Die zur Reduktion derselben ausreichenden 30 ccm Hydrazinlösung enthielten 0,1575 g Hydrazinchlorhydrat. Faßt man unter Abrundung dieser Verhältniszahlen auf je 2 und 3 die Ergebnisse der Versuche mit Eisenlösung zusammen, so steht folgendes fest:

In Lösungen, welche Eisen in Oxydform enthalten, läßt sich Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin ohne wesentlichen Fehler (höchstens — 0,5 Proz.) bestimmen, wenn auf ein Atom Eisen nicht mehr wie ein Atom Schwefel — wie im Eisenvitriol — vorhanden ist. In diesem Fall muß durch Eindampfen zur Trockne aller etwa vorhandene Überschuß von Salpetersäure vertrieben werden, und das Eisenoxyd ist dann durch 5 Minuten langes Kochen mit einer Lösung, welche auf 2 Gewichtsteile vorhandenes Eisen nicht mehr als 4 und nicht weniger als 3 Gewichtsteile Hydrazinchlorhydrat enthält, zu reduzieren.

Ist das Atomverhältnis des Eisens zum Schwefel größer wie 1:1, so würde der Fehler der Benzidinmethode über —  $\frac{1}{3}$  Proz. steigen, weil man zu viel Hydrazin zur Reduktion verwenden müßte. Saure Auszüge von Kiesabbränden und ähnliche Flüssigkeiten wird man daher mit einiger Genauigkeit auf diese Weise nicht untersuchen können.

Wird das Atomverhältnis Eisen zu Schwefel aber kleiner wie 1:1, so wird die Methode immer genauer, weil man mit weniger Hydrazin auskommt, und es läßt sich voraussagen, daß bei Schwefelkies, wo das Atomverhältnis nur noch 1:2 ist, der Fehler nicht größer als 0,25 Proz. sein wird. Ich möchte mir daher erlauben, in folgendem

eine einfache und schnell zum Ziele führende Methode zur Schwefelbestimmung in Kiesen vorzuschlagen:

0,8 g des feingepulverten Kiesel auf die übliche Weise in einem Erlenmeyerkolben in Salpetersäure gelöst. Im selben Kolben dampft man auf einem Sandbade zur Trockne. Den Rückstand löst man unter 5 Minuten langem Kochen in 50 ccm einer 1-proz. Lösung von Hydrazinchlorhydrat auf.

Als dann verdünnt man, ohne erst von etwaigen Rückständen von Gangart, Kieselsäure, Baryumsulfat etc., die alle nicht stören, abzufiltrieren, auf genau 250 ccm und läßt 50 ccm davon in 400 ccm Benzidinlösung laufen. Nach 5 Minuten wird der Niederschlag abfiltriert, mit höchstens 20 ccm Wasser ausgewaschen und mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Natronlauge titriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm gibt direkt den Schwefelgehalt des Kiesel an.

Leider bin ich selbst nicht in der Lage, diese Vorschrift an den verschiedenen Kieselarten nachzuprüfen, und ich wende mich daher an die Herren Fachgenossen in der Schwefelsäureindustrie, denen das nötige Versuchsmaterial an Kies, der nach den bisherigen Methoden analysiert ist, zur Verfügung steht, mit der Bitte dies zu tun. Vielleicht werden sie sich eher zu solchen Versuchen entschließen, wenn ich zum Schluß als bezeichnend für die große Bequemlichkeit der Benzidinmethode anführe, daß ich sämtliche in dieser Abhandlung genannten Versuche in dem Zeitraum von 4 Tagen ausführen konnte, trotz vielfacher Störung durch Berufsgeschäfte.

## Referate.

### Physikalische Chemie.

R. Meyer und P. Jaeger. Zur Bestimmung des Molekulargewichts nach Landsberger. (Berichte 86, 1555.)

Die Landsbergersche Methode zur Molekulargewichtsbestimmung ist bisher fast ausschließlich zur Bestimmung solcher Substanzen benutzt worden, welche in niedrig siedenden Lösungsmitteln löslich sind. Eisessig, der bekanntlich ein vorzügliches Lösungsmittel für viele organische Körper darstellt und für physikalisch-chemische Bestimmungen besonders geeignet erscheint, weil Assoziationserscheinungen bei seiner Verwendung bisher nicht beobachtet sind, bietet bei der unveränderten Landsbergerschen Methode Schwierigkeiten, weil infolge seines hohen Siedepunktes im Siedegefaß eine zu große Flüssigkeitsmenge kondensiert wird, auch bei der Siedepunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels Temperaturkonstanz nur schwer zu erreichen ist. Verf. vermeiden diese Schwierigkeiten,

indem sie den das Siedegefaß umgebenden Mantel von vornherein mit einer größeren Menge Eisessig beschicken und letzteren zum Sieden erhitzen, und dadurch, daß sie nicht den Siedepunkt des reinen Eisessigs bestimmen, sondern zwei Bestimmungen einer Eisessiglösung der zu untersuchenden Substanz (mit verschiedenen Mengen) ausführen. Das letztere Verfahren bietet den besonderen Vorteil, daß nach Erreichung des Temperaturmaximums das Thermometer infolge der durch weitere Kondensation von Essigsäuredämpfen veranlaßten Verdünnung wieder sinkt, was ein sehr genaues Ablesen gestattet. Bezüglich der Einzelheiten der Methode muß auf das Original verwiesen werden, es sei nur noch erwähnt, daß die ausgeführten Kontrollbestimmungen außergewöhnlich scharfe Resultate lieferten. Das Verfahren eignet sich auch bei Anwendung von Anilin als Lösungsmittel, die Resultate erreichen in diesem Fall zwar nicht ganz die beim Eisessig beobachtete Genauigkeit, sind aber immerhin noch als recht gute zu bezeichnen. Kf.

### A. Goldstein. Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf anorganische und organische Präparate. (Berichte 36, 1976.)

Verf. hat früher konstatiert, daß eine Anzahl farbloser Halogensalze bei der Belichtung durch Kathodenstrahlen lebhaft Färbungen annehmen, welche auch nach Unterbrechung der Bestrahlung nicht verschwinden. Zur Erklärung dieser Erscheinung haben Wiedemann und Schmidt angenommen, daß die betr. Salze durch die Kathodenstrahlen in farbige Subhaloide und freies Halogen zerlegt werden, von denen das letztere entweicht. Elster und Geitel, sowie Giesel haben dagegen angenommen, daß kein Subhaloid entsteht, sondern die dem abgeschiedenen Halogen äquivalente Metallmenge mit unverändertem Salz eine farbige feste Lösung bildet, für welche Ansicht auch der interessante Gieselsche Versuch sprach, daß Alkalihalogenide beim Erhitzen im Natrium- oder Kaliumdampf dauernd gefärbt werden. Die Gieselschen Präparate sind den durch Kathodenstrahlen gefärbten allerdings in vielen Beziehungen sehr ähnlich, z. B. auch darin, daß die Färbungen bei starken Temperaturveränderungen andere Nuancen annehmen; sie unterscheiden sich aber von denselben dadurch, daß sie alkalisch reagieren, während die durch Kathodenstrahlen gefärbten neutral sind.

Weitere Untersuchungen haben nun ergeben, daß bei sehr niedrigen Temperaturen auch eine große Anzahl anderer Stoffe, anorganische und organische, durch Kathodenstrahlen gefärbt werden, daß aber die Färbung in den meisten Fällen bei Erhöhung der Temperatur wieder verschwindet. So färbt sich Ammoniumchlorid grüngelb, das Bromid gelbbraun, das Jodid olivbraun. Die Chlorhydrate der tetraalkylierten Ammoniumbasen, des Hydroxylamins und Hydrazins färben sich grüngelb, braun, rötlich oder blau. Von Körpern nicht salzartiger Konstitution zeigten Chlor-, Brom- und Trichloressigsäure, Bromoform und Chloral gelbe bis grüngelbe Färbung, von Elementen färbte sich in flüssiger Luft abgekühlter Schwefel, welcher bei dieser niederen Temperatur bekanntlich farblos ist, unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen chamoisfarben, also dunkler als Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur.

Da bei den Salzen des Ammoniums und der substituierten Ammoniake nur Halogensalze Färbung zeigen, ebenso bei den nicht salzartigen organischen Halogenderivaten nur diese, nicht aber die halogenfreien Stammformen gefärbt werden, so scheint in diesem Fall die Färbung durch das Halogen bedingt zu werden; andererseits beweisen die Gieselschen Versuche, daß auch die Metalle Kalium und Natrium färbend wirken können. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß nicht nur im Sinne der Elster-Geitel- und Gieselschen Annahme in den farbigen Präparaten Metalle gelöst sind, sondern auch Halogene, wobei bei den Alkalihalogeniden die färbende Kraft des Metalls überwiegt, während in den Ammonsalzen umgekehrt das Halogen stärker färbt. Es erklärt sich dann leicht, daß die durch Kathodenstrahlen erhaltenen Präparate neutral reagieren, da sie die Bestandteile der Salze, wenn auch dissoziiert, noch enthalten; die alkalische Reaktion der Giesel-

schen Präparate erklärt sich andererseits durch die aufgenommene Menge metallischen Alkalis, welches unter dem Einfluß der Luft in Alkali-oxyd übergeht. Für diese Annahme spricht auch die Beobachtung, daß die durch Kathodenstrahlen gefärbten Präparate bei der Erwärmung phosphoreszieren, was einer Wiedervereinigung der dissoziierten Bestandteile entspricht, während diese Phosphoreszenz bei den Gieselschen Präparaten nicht beobachtet wird.

Das Beispiel des Schwefels zeigt nun aber mit großer Wahrscheinlichkeit, daß nicht die Dissoziation allein die Färbung veranlaßt, sondern daß die durch Dissoziation entstandenen Komponenten auch in einen allotropen Zustand versetzt sind. Demnach scheint durch Kathodenstrahlen die Lichtabsorption der Elemente in hohem Grade verstärkt zu werden und zwar nicht nur das der an und für sich farbigen Elemente, wie der Halogene, sondern auch der übrigen, nur braucht die Absorption nicht immer so weit anzusteigen, daß Färbung eintritt. Es war deshalb a priori wahrscheinlich, daß für sich farblose Verbindungen, welche ein Element enthalten, das durch Kathodenstrahlen gefärbt wird, ebenfalls bei der Bestrahlung gefärbt würden. In der Tat wurden bei starker Abkühlung Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Chlorsäure, Phosphorsäure und Phosphor-pentachlorid intensiv gefärbt. Harnstoff, der kein färbbares Element enthält, blieb farblos, dagegen wird der durch Eintritt von Schwefel an Stelle des Sauerstoffs entstehende Thioharnstoff lebhaft gefärbt. *KL.*

### O. Ruff und W. Plato. Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der niedrigst schmelzenden Mischungen anorganischer Salzpaare. (Berichte 36, 2357.)

Verf. haben an einer Reihe von Gemischen verschiedener Salze dasjenige Mischungsverhältnis festgestellt, bei welchem die stärkste Erniedrigung des Schmelzpunktes stattfindet. Die Bestimmungen geschahen in der Weise, daß eine bekannte Menge eines Salzes im Platintiegel vor dem Gebläse eingeschmolzen und der Punkt, bei welchem beginnende Erstarrung bemerkbar wurde, mittels eines eingetauchten Thermoelements fixiert wurde, worauf eine abgewogene Menge des zweiten Salzes zugegeben und die Schmelzpunktsbestimmung wiederholt wurde. Aus einer ganzen Reihe so festgestellter Schmelzpunkte mit verschiedenen Mengen des zweiten Salzes wurde dann eine Kurve konstruiert und aus dieser die Zusammensetzung des am niedrigsten schmelzenden Gemisches interpoliert. Bei sehr hochschmelzenden Salzen wurden die Schmelzpunkte in der Weise bestimmt, daß aus ihnen geformte Zylinder im elektrischen Röhrenofen erhitzt und der Punkt ermittelt wurde, bei welchem sie einzusinken begannen.

Als Resultate ihrer Bestimmungen teilen Verf. unter Vorbehalt folgendes mit: Bei Gemischen von je 2 Salzen mit gleichem Kation in beiden und gleichem Anion (Halogen) im einen Fall, z. B. von  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaJ}_2$ , einerseits mit  $\text{BaF}_2$ , andererseits, ist die Menge des Anions des höher schmelzenden Salzes in dem niedrigst schmelzenden Gemisch umgekehrt proportional dem Atomgewicht

des Anions des niedriger schmelzenden Salzes. In den angeführten Fällen ergeben sich z. B. die niedrigsten Schmelzpunkte bei einem Gemisch von je 20 g  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$  und  $\text{BaJ}_2$ , mit 2,75 g bez. 1,187 g bez. 0,75 g  $\text{BaF}_2$ , woraus sich die betr. Fluormengen berechnen zu 0,59 g bez. 0,26 bez. 0,16 g, welche im Verhältnis 128 : 80 : 35,5, also im Verhältnis der Atomgewichte von Jod, Brom und Chlor stehen. Das Produkt aus dieser Anion(Fluor)menge und dem Atomgewicht des Halogens des niedriger schmelzenden Salzes ist also eine Konstante. Die so für die Fluoride berechneten Fluorkonstanten der verschiedenen Metalle sind unter sich wieder umgekehrt proportional den Atomgewichten dieser Metalle; nur beim Natrium ist von dieser Regel eine Ausnahme zu konstatieren, insofern als die Konstante sich halb so groß erweist, als der Regel entspricht.

Die Regel hat sich in einer Reihe von Fällen mit verschiedenen Kationen, z. B. Baryum, Calcium, Cadmium, Kalium und Natrium bewährt, besonders dann, wenn, wie im obigen Beispiel, mit den übrigen Halogeniden der Metalle die Fluoride zusammengeschmolzen wurden. Eine Erweiterung derselben auf andere Salze war meist nicht möglich, weil viele der in Betracht kommenden Salze nur unter Zersetzung schmelzen und bei anderen Salzpaaren vermutlich infolge der Bildung von Mischkrystallen keine deutlichen Schmelzpunktserniedrigungen zu beobachten waren. Die wenigen Beispiele, welche außer den angeführten verwendbar erschienen, haben zum Teil die für Halogensalze aufgestellte Regel bestätigt. Kl.

#### O. Ruff und G. Winterfeld. Ueber die Bromide des Schwefels. (Berichte 36, 2437.)

Von Brom-Schwefelverbindungen ist mit Sicherheit bisher nur das Schwefelbromür  $\text{S}_2\text{Br}_2$  bekannt. Die Darstellung von Schwefeldibromid ist nicht gelungen, die Anwesenheit von Schwefeltetrabromid vermutete Michaelis in dem Einwirkungsprodukt von schwefliger Säure auf ein Gemisch von Phosphortrichlorid und Brom; ein Beweis für diese Annahme ist bisher aber nicht erbracht worden.

Um zu entscheiden, ob Verbindungen vom Typus des Schwefeldibromids und -tetrabromids existenzfähig sind, haben Verf. eine große Anzahl von Schmelzpunkten und Dampftensionen von Mischungen von Schwefelbromür und Brom festgestellt, aus den gefundenen Zahlen Kurven konstruiert und untersucht, ob die letzteren bei den den Zusammensetzungen des Di- bez. Tetrabromids entsprechenden Mischungen Knicke zeigten. Das ist nicht der Fall. Die Schmelzpunkte der Gemische sinken zwar zunächst bis auf ca.  $-52^\circ$  ( $\text{S}_2\text{Br}_2$  schmilzt bei  $-39,5^\circ$  der benutzten Skala, gleich  $-46^\circ$  des Luftthermometers) und steigen dann wieder; der beobachtete Knickpunkt entspricht aber keiner atomistischen Mischung. Der aufsteigende Ast der Schmelzpunktkurve zeigt einen ganz regelmäßigen Verlauf, ohne bei den dem Di- und Tetrabromid entsprechenden Zusammensetzungen Knicke erkennen zu lassen.

Ganz analoge Resultate lieferte die Untersuchung der Dampftensionen, welche ebenfalls eine ganz regelmäßig verlaufende Kurve ergab, die weder bei den dem Di- und Tetrabromid entsprechenden,

noch an anderen Punkten Abweichungen erkennen ließ.

Die Untersuchung hat demnach keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz anderer Schwefel-Bromverbindungen als des Schwefelbromürs ergeben.

Von Schwefelhalogenverbindungen sind bisher mit Sicherheit charakterisiert:  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Br}_2$ . Jod und Schwefel bilden nach Mac Ivor keine Atomverbindungen.

Aus dem Vergleich der wichtigeren Verbindungen des Schwefels mit anderen Elementen ergibt sich, daß derselbe in monomolekularen Körpern nur in Verbindung mit Wasserstoff, Metallen und elektropositiveren Metalloiden zweiwertig auftritt, dagegen in den Verbindungen mit den elektronegativeren Elementen vier- und sechswertig erscheint. Kl.

#### F. Glaser. Ueber Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom. (Z. anorgan. Chem. 36, 1.)

Zur Bestimmung der Reduktionstemperaturen der Metalloxyde bedient sich Verf. eines elektrischen Ofens, der aus einem Porzellan- bez. für höhere Temperaturen einem Rohr aus gebrannter Magnesia besteht, welche mit dünnem Platindraht umwickelt sind und in bekannter Weise geheizt werden, indem die Platindrähte durch elektrische Ströme zum Glühen gebracht werden. Die Messung der so im Innern des Rohres erzeugten Temperatur geschah mittels eines Thermoelements. Die zu reduzierenden Metalloxyde wurden in einem Schiffchen in den Ofen eingeführt, das Ganze in einem weiten Glasrohr mit Asbestpappe eingesetzt, ein Strom von aus Zink und Schwefelsäure dargestelltem und durch Natronlauge, Permanganat, Schwefelsäure und Phosphorperoxyd gereinigtem und durch Platinasbest von Sauerstoff befreitem Wasserstoff durchgeleitet und nun durch sukzessives Einschalten stärkerer Ströme die Temperatur so weit gesteigert, bis die Entstehung von Wasser konstatiert werden konnte. Der Nachweis des Wassers geschah durch Überleiten des Gases über Porzellanstäbchen, welche mit scharf entwässertem, blauem Kobaltchlorid bedeckt waren und sich beim Auftreten von Wasserdampf rot färbten (die Reaktion erlaubt noch den Nachweis von 0,15 mg Wasser).

In dieser Weise wurde folgendes konstatiert:

Silberoxyd wird von Wasserstoff bei  $34^\circ$  reduziert, es bildet sich bei dieser Temperatur Silbersuboxyd, die Reduktion des letzteren zu Metall findet bei  $63^\circ$  statt.

Quecksilberoxyd zeigt je nach der Form des Materials verschiedene Reduktionspunkte. Gelbes Oxyd wurde bei einer Minimal-Temperatur von  $75^\circ$  reduziert, rotes gefälltes bei  $91^\circ$ , rotes krystallinisches bei  $140^\circ$ ; bei den beiden ersten Formen entstand zunächst Quecksilberoxydul, das krystallinische Oxyd bildete direkt Metall.

Durch Glühen des Nitrats hergestelltes Kupferoxyd wird von  $150^\circ$  an reduziert; das gepulverte Kupferoxyd des Handels von  $194^\circ$  an; in beiden Fällen entsteht direkt Metall, nicht Kupferoxydul. Das bei niederen Temperaturen, unter  $280^\circ$  erhaltene Metall ist wesentlich reaktionsfähiger als das oberhalb  $280^\circ$  (weit unter dem Schmelzpunkt) erhaltene und vereinigt sich z. B.

im Gegensatz zu letzterem mit Brom unter Feuererscheinung.

Bleisuperoxyd wird von 189° an zu Bleioxyd reduziert, von 211° an geht letzteres in Bleisuboxyd  $Pb_2O$  (dunkelgrün-graues Pulver) über; die Reduktion zu Metall findet von 235° an statt.

Kadmiumoxyd reagiert bei 282° unter Bildung von Metall.

Nickeloxyd (aus Nickelhydroxydul, Nickelnitrat oder Carbonat durch Erhitzen) wird bei mindestens 188° reduziert; es entsteht zunächst Nickeloxyduloxyd  $Ni_3O_4$ , bei 198° wird dieses in grünes Nickeloxydul verwandelt. Bei 230° tritt die weitere Reduktion des Oxyduls ein; dabei entsteht ein bisher unbekanntes Nickelsuboxyd  $Ni_2O$  als schwarze Masse, welche erst bei 339° in Metall verwandelt wird.

Kobaltoxyd wird von 182° an zu Oxyduloxyd, letzteres von 207° an zu Oxydul reduziert. Bei 228° tritt die weitere Reduktion ein, eine Gewichtsabnahme des hierbei entstehenden Produkts ist bei 306—315° zu konstatieren. Das Zwischenprodukt ist vielleicht ein Kobalthydrür, das oberhalb 306° unter Wasserstoffabspaltung Metall bildet.

Eisenoxyd wird bei 278° in Oxyduloxyd verwandelt, bei 305° beginnt die weitere Reduktion zu Oxydul, Metallbildung findet bei 370° statt.

Kaliumpermanganat wird bei 142° reduziert: das neben Kaliumhydroxyd entstandene Mangansuperoxyd geht von 183° an in Manganoxyd  $Mn_2O_3$  über; letzteres wird von 230° an zu Manganoxyduloxydul  $Mn_3O_4$ , dieses von 296° an zu Manganoxydul reduziert. Steigert man die Temperatur auf über 1200°, so entsteht eine graue Masse, welche mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, also metallisches Mangan darstellt.

Zinkoxyd wird von 454° an zu Metall reduziert, das entstandene Metall sublimiert dem Wasserstoffstrom entgegen.

Verf. hat schließlich seine Beobachtungen zur analytischen Bestimmung von Metalloxyden neben einander benutzt, indem er das gewogene Gemenge zweier Oxyde bei einer Temperatur reduzierte, welche nur zur Reduktion des einen ausreichte, und nach vollendeter Reaktion von neuem wog. *Kl.*

## Analytische Chemie.

### A. Beythien. Das Leuchtgas als analytische Fehlerquelle. (Z. f. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 497.)

Die im Leuchtgas enthaltenen organischen Schwefelverbindungen können zu falschen Analysenergebnissen führen in den Fällen, wo es sich um die Ermittlung der Alkalität von Pflanzenaschen sowie um die Bestimmung von Schwefelsäure oder schwefliger Säure handelt.

Als chemisch-reines Natriumbicarbonat mittels eines gewöhnlichen Pilzbrenners 4 Stunden lang bis zur schwachen Rotglut erhitzt wurde, erhielt man 24,6 mg  $BaSO_4$ , entsprechend 8,44 mg  $SO_3$  oder 0,21 ccm Normal-Säure.

Bei der Bestimmung der schwefligen Säure in Dörrobst ging bei der Erhitzung des in Jodlösung aufgefangenen Destillates aus den Verbrennungsgasen Schwefelsäure in die Flüssigkeiten über,

deren Menge 10 mg schwefliger Säure entsprechen kann.

Durch Anwendung Barthelscher Spiritusbrenner lassen sich diese Fehler leicht vermeiden.

(Vergl. auch hierüber die Angaben von Fresenius, Quant. Analyse Bd. II, Seite 453. Der Ref.)  
-br-

### A. Nestler. Praktische Anwendungen der Sublimation. (Z. f. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 408.)

Extrakte von Tee oder Kaffee werden zur Trockne eingedampft und der spröde, glasige Rückstand wird zwischen Uhrglas und Glasplatte über einer Mikroflamme sublimiert. Nach 10 Minuten hat sich auf der Glasplatte ein Beschlag von zahlreichen, mikroskopisch-kleinen Tein- resp. Kaffeinadeln gebildet.

Von Kongotee wird 1 g mit 500 g kochenden Wassers übergossen und 5 Minuten lang extrahiert. 4 ccm dieser Flüssigkeit werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann in der oben beschriebenen Weise sublimiert; nach 10 Minuten erscheinen zahlreiche kleine Teinnadeln.

Ähnlich empfindlich ist der Nachweis von Kaffein im Kaffee; man extrahiert 1 g gemahlene Kaffees mit 1 Liter kochenden Wassers und verwendet 2 ccm der filtrierten Flüssigkeit für den Versuch. Dieses einfache Verfahren gestattet eine rasche Prüfung, ob für die Herstellung von Extrakten, Abkochungen etc. kaffeehaltige Materialien angewandt waren. Auf diese Weise gelang dem Verf. der Nachweis von Fälschungen von Tee mit bereits extrahiertem.

Auch Salicylsäure läßt sich auf diese Weise nachweisen; deren Krystalle sind aber leicht von denjenigen der beiden Alkaloide zu unterscheiden.  
-br-

### E. Dowzard. Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 22, 456.)

Es wird ein neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust beschrieben. Derselbe besteht aus einem über dem Zersetzungsgefäße angeordneten, zylinderförmigen Doppelgefäße, dessen äußerer Raum die zur Zersetzung dienende Säure enthält, während der innere Raum mit konzentrierter Schwefelsäure zum Trocknen der Gase gefüllt ist. Außerdem passieren die entweichenden Gase noch Chlorcalcium und ein Kugelventil. Durch diese Anordnung soll erreicht werden, daß einerseits die Gase vollkommen trocken entweichen, und daß andererseits keine Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft eindringen kann.  
-br-

### F. W. Richardson und J. C. Gregory. Die polarimetrische Bestimmung der Weinsäure und ihrer Salze. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 22, 405.)

Die Methode ist auf die Tatsache gegründet, daß Ammoniummolybdat, im Verhältnis von 3 g auf 1 g Weinsäure, die optische Aktivität der Weinsäure ganz außerordentlich stark beeinflusst. 0,625 g Weinsäure werden mit der entsprechenden Menge Ammoniummolybdat zu 25 ccm gelöst; die optische Drehung dieser Lösung wird im 100 mm-Rohr bei 15,5° ermittelt; in den Gang der Lichtstrahlen sind rote und gelbe Glasplatten bestimmter Dicke

eingeschaltet. Für reine Weinsäure in 2,5-proz. Lösung ist unter diesen Umständen:  $[\alpha]_D + 790^\circ$ . Des weiteren sind Tabellen zur Berechnung und Beispiele für die Analyse gegeben. -br

**C. Arnold und C. Mentzel. Die qualitativen Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds und deren Anwendbarkeit bei Gegenwart von Milch.** (Z. f. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 305.)

Ein empfehlenswertes Reagens zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd ist eine Lösung von 1 g präzipitierter Vanadinsäure in 100 g verdünnter Schwefelsäure. 10 ccm der auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 3 Tropfen dieser Lösung und 10—20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt; die Rotfärbung tritt noch bei einer 0,0006 Proz. Wasserstoffsuperoxydlösung ein. Diese Reaktion und auch die Titansäurereaktion ist zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds in roher wie in gekochter Milch anwendbar.

In roher Milch gestattet Jodzinkstärkelösung noch den Nachweis von 0,005 g, p-Phenyldiamin den Nachweis von 0,0025 g Wasserstoffsuperoxyd in 100 ccm Milch. Die Probe mit Guajakol ist nicht so scharf; sie tritt erst auf bei einem Gehalt von 0,01 Proz. Wasserstoffsuperoxyd. -br

**C. Arnold und C. Mentzel. Neue Reaktionen zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch, sowie zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch.** (Z. f. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 548.)

p-Diäthyl-p phenyldiamin und p-Diamidodiphenylaminhydrochlorid können zur Unterscheidung roher und gekochter Milch dienen, da sie nicht mit Wasserstoffsuperoxyd, wohl aber mit Ozon und mit Sauerstoff in statu nascendi reagieren. Letzterer entsteht aber aus Wasserstoffsuperoxyd unter Einwirkung der nur in der rohen Milch enthaltenen Oxydase.

Zu einer Mischung von je 10 ccm roher Milch mit einem Tropfen 4—5-proz. Wasserstoffsuperoxydlösung werden 6—8 Tropfen einer 2—3-proz. Lösung von p-Diäthyl-p-phenyldiamin in Alkohol oder Aceton hinzugefügt; es tritt intensive Rotfärbung ein. Bei Mischungen von gekochter mit 5 Proz. roher Milch tritt auch sofort Rotfärbung ein; bei 2 Proz. roher Milch in gekochter tritt die Färbung erst nach etwa 3 Minuten ein.

p-Diamidodiphenylaminhydrochlorid in schwach salzsaurer, gesättigter alkoholischer Lösung gibt unter obigen Bedingungen eine blaugrüne Färbung; die Reaktion ist ähnlich empfindlich, wie die zuerst beschriebene. Treten die obigen Färbungen mit roher Milch auf ohne Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, so enthält die Milch selbst das Superoxyd.

Bei Benutzung dieser Reaktionen zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in roher Milch lassen sich noch 0,0025 Proz. deutlich erkennen. -br

**M. Siegfeld. Untersuchung übermäßig stark präservierter Milchproben.** (Z. f. Nahrungs- und Genußmittel 6, 397.)

Um Milchproben, welche zur Untersuchung dienen sollen, vor der Zersetzung zu schützen, haben sich Zusätze von Formaldehyd oder Kaliumbichromat

als zweckmäßig erwiesen. Für 100 ccm Milch genügen 2 Tropfen einer Mischung von gleichen Teilen Formalin und Wasser. Durch zu großen Formaldehydzusatz wird das Kasein in Schwefelsäure schwer löslich und dadurch die Fettbestimmung nach Gerber ungenau; auch das spezifische Gewicht, die Trockensubstanz und die Asche werden durch übermäßig viel Formaldehyd erheblich beeinflusst. Ebenso wirkt ein zu großer Zusatz von Kaliumbichromat störend.

Verf. empfiehlt nun, den störenden Einfluß des Formaldehyds durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat und Ammoniak — zur Abstumpfung der entstehenden freien Säure — zu beseitigen. Für 6 Tropfen Formalin, welches zum Präservieren benutzt wurde, genügt 1 ccm einer Hydroxylaminchlorhydratlösung (40 g Salz in 100 ccm Wasser) und 0,4 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,912). Schüttelt man die Butyrometer dann gleich nach dem Einfüllen gut durch, so geht das Kasein leicht in Lösung. Ist der Formaldehydgehalt unbekannt, so empfiehlt es sich, zunächst 2 ccm Hydroxylaminlösung auf 100 ccm Milch anzuwenden, und wenn dieses nicht genügt, einen neuen Versuch mit der doppelten Menge zu machen.

Größere Mengen Kaliumbichromat machen alle analytischen Bestimmungen unsicher; ein Mittel, diesen Einfluß zu beseitigen, konnte bis jetzt nicht gefunden werden. -br

**A. Hebebrand. Die Beurteilung des Pfeffers nach dem Gehalt an Rohfaser und Piperin.** (Z. f. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 345.)

Der Verfasser weist in einer längeren Abhandlung nach, daß die in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen“ angegebenen orientierenden Zahlen für die Beurteilung des Pfeffers nach dem Gehalt an Rohfaser und Piperin nicht als Grenzzahlen aufgefaßt werden dürfen. Solche Grenzzahlen lassen sich nach dem bis jetzt vorliegenden Analysenmaterial auch noch nicht feststellen, zumal da auch die Piperinbestimmung noch mit Unsicherheit behaftet ist.

Der Verfasser empfiehlt, die wertbestimmenden Bestandteile des Gewürzes, ätherisches Öl und Piperin, in einer großen Anzahl von Proben reiner Ware und normaler Handelsware zu ermitteln und daraus sichere Grenzzahlen abzuleiten, die nicht überschritten werden dürfen. -br

**K. Windisch. Ueber das natürliche Vorkommen von Salicylsäure in Erdbeeren und Himbeeren.** (Z. f. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 447.)

Die frisch hergestellten Säfte von Kirschen, Pflaumen, Reineclauden, Mirabellen, Aprikosen, Pfirsichen, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Himbeeren und Erdbeeren wurden einmal direkt und dann auch nach dem Kochen mit 2 Proz. konz. Schwefelsäure mit Äther ausgeschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und der Rückstand auf Salicylsäure geprüft.

Nur bei Himbeeren und Erdbeeren konnte auf

diese Weise Salicylsäure durch verschiedene charakteristische Reaktionen nachgewiesen werden. Da die Reaktionen stets stärker auftraten, wenn der Saft vorher mit Schwefelsäure gekocht war, so schließt hieraus der Verfasser, daß ein Teil der Salicylsäure zwar frei, ein anderer Teil aber in Form von Estern als ein natürlicher Bestandteil in Erdbeeren und Himbeeren anzusehen ist. Nach Maßgabe kalorimetrischer Bestimmungen enthielt der Himbeersaft 1,1 mg, der Erdbeersaft 2,8 mg Salicylsäure im Liter.

-br-

**E. Lanzer. Ueber die Beurteilung der Eiweißkörper nach Jolles.** (Z. f. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 385.)

Der Verf. hat die von A. Jolles (Z. f. physiol. Chem. 32, 361) angegebene Methode der oxydativen Spaltung der Eiweißkörper einer teilweisen Nachprüfung unterzogen.

Im Gegensatz zu Schulz (Z. f. physiol. Chem. 33, 363) stimmen die vom Verf. ermittelten Zahlen für Serumalbumin, Kasein und Fibrin gut mit den von Jolles angegebenen überein. Um genaue Resultate zu erhalten, scheint es aber erforderlich, die im Original angegebenen Vorschriften genau zu befolgen.

-br-

**H. Grimshaw, W. Tong und L. R. Barnes. Die Analyse von Kautschukwaren.** (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 22, 338.)

Es wird eine größere Anzahl von Kautschukanalysen — Reinkautschuk, vulkanisierter und regenerierter Kautschuk — mitgeteilt. Die Methode, welche die Verf. für die Wertbestimmung des Kautschuks anwenden und empfehlen, weicht wenig von der durch Henriques u. a. bekannt gewordenen Form ab. Die Reihenfolge der angewandten Lösungsmittel ist folgende: 1. Aceton, 2. heiße alkoholische Kalilauge, 3. Nitrobenzol kalt, 4. Nitrobenzol heiß. Außerdem wird das spezifische Gewicht, die Asche und der Schwefel bestimmt.

-br-

### Elektrochemie.

**F. M. Jäger. Ueber die in Leclanché-Zellen entstehenden Krystalle.** (Berichte 35, 3405.)

Verf. hat die in Leclanché-Elementen an der Kohlelektrode sich häufig abscheidenden Krystalle untersucht und in Übereinstimmung mit früheren Angaben von Prioznik gefunden, daß sie Zinkchloridammoniak,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , darstellen, die Verbindung, welche synthetisch durch Auflösen von metallischem Zink in konzentrierter Salmiaklösung erhalten worden ist. Die Entstehung im Leclanché-Element geht in ganz gleicher Weise vor sich.

KL.

**O. Ruff und W. Plato. Zur Darstellung des Calciums.** (Berichte 35, 3612.)

Elektrolysiert man durch äußere Wärmezufuhr geschmolzenes Calciumchlorid mit Eisenkathoden bei hoher Stromdichte, so erhält man bei einer Temperatur, die mehr als ausreicht, um den Elektrolyten eben zu verflüssigen, Calcium teils in Pulverform, teils in kleinen Krystallen, welche sich in größerer Menge kaum isolieren lassen; bei noch höherer Temperatur verbrennt das abgeschiedene Metall

an den Elektroden. Besser gelingt die Darstellung des Calciums, wenn man den Elektrolyten nicht durch Erhitzen von außen, sondern durch Anwendung stärkerer Ströme im Schmelzen erhält und mit dem Erhitzen soweit geht, daß das abgeschiedene Metall gerade zu Kugeln zusammenschmilzt.

Diese Art der Darstellung ist aber mühsam und setzt Geschick und Übung voraus. Eine Vereinfachung gelang den Verf. durch Anwendung von Gemischen von Calciumhaloiden, welche erheblich niedriger schmelzen als Calciumchlorid. Geeignet sind eine ganze Reihe von Mischungen; aus praktischen Rücksichten empfehlen Verf. ein Gemenge von 100 Tl. Calciumchlorid und 16 Tl. Calciumfluorid, welches bei  $660^\circ$  schmilzt und die Dichte 2,48 besitzt.

Für die Darstellung im Laboratorium schmilzt man den Elektrolyten im Porzellan- oder Kohletiegel vor dem Gebläse zusammen und elektrolysiert bei  $800^\circ$  mit einer 14 mm dicken Anode aus Retortengraphit und einem als Kathode dienenden Eisendraht von 0,4 mm Dicke; die Stromintensität betrug 8 Ampère, die Elektrodenspannung 8 Volt, die Stromstärke reichte aus, um die Eisenkathode auf helle Rotglut zu erhitzen.

KL.

**R. Amberg. Ueber die Elektrolyse alkalischer Zinklösungen.** (Berichte 36, 2489.)

Zink läßt sich aus alkalischer Lösung quantitativ und an der Kathode festhaftend elektrolytisch abscheiden, wenn die Alkalilauge in sehr großem Überschuß vorhanden ist. Bei einer Lösung von reinem Zinkhydroxyd in Kalilauge muß wenigstens das 45-fache der äquivalenten Menge Kaliumhydroxyd anwesend sein, sind gleichzeitig Säurereste vorhanden, so wendet man zweckmäßig nicht weniger als 75 Äquivalente Kaliumhydroxyd an. Von den Säureresten beeinträchtigen Sulfat- und Chlorionen die Beschaffenheit des Metallniederschlags nicht, dagegen fällt das Zink aus nitrathaltigen Lösungen schwammig aus. Wird der Lösung Cyankalium zugesetzt, so erhält man das Zink als sehr blanken, bläulichen Beschlag, besonders wenn die Mischung vor der Einschaltung des Stromes beinahe zum Sieden erhitzt war. Doch verzögert der Cyankaliumzusatz die vollständige Ausfällung erheblich. Die Minimalspannung beträgt 2,6 Volt bei  $20^\circ$ ; ist die Kathode ganz mit Zink bedeckt, so steigt die Spannung auf 3,0—3,1 Volt. Bei Beginn der Elektrolyse entwickelt sich stürmisch Wasserstoff, die Entwicklung läßt aber in dem Maße nach, in dem die Kathodenfläche mit Zink bedeckt wird. Empfehlenswert ist es, den Elektrolyten mit einer Anfangstemperatur von  $60$ — $70^\circ$  einzuschalten und ihn dann freiwillig auf gewöhnliche Temperatur abkühlen zu lassen. Reguliert man unter diesen Bedingungen die Spannung zunächst auf 3 Volt, so ergibt sich eine Stromdichte von 1,5—3 Amp. pro 100 qcm; während der Abkühlung ist die Stromstärke allmählich auf 0,5 Amp. zu verringern, gegen Ende der Elektrolyse aber, welche im ganzen 3—5 Stunden für ca. 0,3 g Zink erfordert, wieder beträchtlich, bis über 3 Amp. zu steigern. Es empfiehlt sich nicht den Elektrolyten dauernd zu erwärmen, weil das Metall dabei leicht schwammig ausfällt.

Um der Unbequemlichkeit zu entgehen, die als Kathode dienenden Schalen mit einem Kupferüberzug versehen zu müssen, verwendet Verf. als Kathodenmaterial nicht wie üblich Platin, sondern Nickel, das in Form polierter oder mattierter Schalen angewendet wurde, sich nicht mit Zink legiert und beim Ablösen des letzteren mittels Salzsäure kaum angegriffen wird. Als Anode dient Platin.

Kl.

**M. E. Helberg. Quantitative elektrolytische Thalliumbestimmung durch anodische Ausfällung.** (Z. anorgan. Chem. 35, 347.)

Zur elektrolytischen Bestimmung des Thalliums als Oxyd löst man 0,2–1,0 g des Sulfates in einer mattierten Platinschale in 80–100 ccm Wasser, gibt 2–6 ccm Normal-Schwefelsäure und 5–10 ccm Aceton hinzu und elektrolysiert mit 1,7–2,3 Volt Spannung, die gegen Ende auf 2,5 Volt gesteigert werden kann. Die Schale wird als Anode geschaltet und die Temperatur auf 50–55° gehalten. Die Ausfällung des Oxyds ist bei Anwendung von 0,5 g Sulfat in 7–10 Stunden beendet; zur Prüfung trägt man  $\frac{1}{2}$  ccm des Elektrolyten in 3–5 ccm 5-proz. Jodkaliumlösung ein, wobei höchstens spurenweise Opaleszenz auftreten darf. Man gießt dann schnell die Lösung aus der Schale, spült mehrere Male mit Wasser, Alkohol und Äther nach und trocknet 20 Minuten bei 160–165°.

Die angewendete Spannung liegt über der Zersetzungsspannung des Thalliums. Die Möglichkeit zur Abscheidung des Metalles an der Kathode ist also gegeben. Man wirkt derselben durch den erwähnten Zusatz von freier Säure entgegen (der auch zugleich die Abscheidung von Hydroxyd in der Lösung verhindert). Trotzdem findet zuweilen anfänglich Abscheidung von Metall statt, das letztere geht aber unter den gewählten Bedingungen nach einiger Zeit wieder in Lösung. Bei größeren Säuremengen würde die Metallabscheidung ganz unterbleiben, doch zieht das die Unbequemlichkeit nach sich, daß man das in Schwefelsäure nicht unlösliche Oxyd ohne Stromunterbrechung auswaschen muß.

Kl.

**A. Fischer. Zur elektrolytischen Bestimmung des Antimons und Trennung desselben von Zinn.** (Berichte 36, 2348.)

Setzt man bei der elektrolytischen Abscheidung des Antimons aus seiner Lösung in Schwefelnatrium die Elektrolyse zu lange fort, so erhält

man zu niedrige Resultate, weil die Polysulfide auf das Metall lösend wirken. Diesem Übelstand kann entgegen gewirkt werden, wenn man dem Elektrolyten während der Elektrolyse Cyankalium zugibt, welches die Polysulfide unter gleichzeitiger Bildung von Rhodankalium zu Monosulfiden reduziert. Man verfährt in der Weise, daß man die gelbe Lösung mit soviel einer 30-proz. Cyankaliumlösung versetzt, bis Entfärbung eintritt, und dann unter allmählichem Zufießen von Cyankalium bei 60–70° mit 0,45–0,8 Amp. und 1,7–1,8 Volt elektrolysiert. Hierbei ist auch die Fortsetzung der Elektrolyse nach vollständiger Abscheidung des Metalles unschädlich, wenn nur soviel Cyankalium zugetropft wird, daß der Elektrolyt immer farblos bleibt. Dazu sind etwa 20–30 ccm einer 30-proz. Kaliumcyanidlösung erforderlich. Die vollständige Abscheidung des Metalls erfolgt bei Anwendung der üblichen Mengen in 5–6 Stunden, während ohne Cyankaliumzusatz 14–16 Stunden erforderlich sind.

Die quantitative Trennung des Antimons vom Zinn nach Classen durch Elektrolysieren in konzentrierter Schwefelnatriumlösung gelingt leicht, wenn das Antimon in der dreiwertigen Form vorliegt; es ist nur dafür zu sorgen, daß soviel Natriummonosulfid angewendet wird, daß der Elektrolyt bei 50° damit gesättigt ist, und außerdem einige Gramm reines Natriumhydroxyd zugeben. Die quantitative Trennung gelingt dann bei 0,5–0,9 Amp., 0,8–0,9 Volt und 60–70° innerhalb 3 Stunden. Bei Anwendung von fünf-wertigem Antimon erhält man dagegen zwar zinn-freies Antimon, aber nicht in quantitativer Ausbeute. Die Abscheidung und Trennung wird auch in diesem Fall quantitativ, wenn man Cyankalium zugibt; nur darf dann die Temperatur nicht über 30°, die Klemmenspannung nicht über 1,1 Volt hinausgehen. Die Elektrolyse ist unter diesen Bedingungen in 7 Stunden beendet. Das Ende der Fällung erkennt man durch Nachfüllen von Natriumsulfidlösung, wobei auf der blanken Platinschale kein schwarzer Beschlag mehr erscheinen darf. Das Auswaschen kann nach Stromunterbrechung geschehen. Erforderlich sind 10–15 ccm einer 30-proz. Cyankaliumlösung und 3–5 g Natriumhydroxyd in konzentrierter Lösung, welche bezwecken die Entstehung von Natriumsulhydrat (durch Hydrolyse) auf ein Minimum zu beschränken. Das Natriumhydroxyd muß frei von Verunreinigungen sein und deshalb aus Metall hergestellt werden.

Kl.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Die künstlichen Düngemittel in Portugal.

Von Dr. Otto Klein.

Die Landwirtschaft bildete von jeher die Basis des Nationalwohlstandes in Portugal. Diese unumstößliche Wahrheit geriet in Vergessenheit, als durch eine kleine Schar kühner Männer neue Meere und Erdteile entdeckt und die Küsten Afrikas, Asiens und Amerikas durch sie kolonisiert

wurden. Die Ströme Goldes, die sich aus den Kolonien über das Mutterland ergossen, ließen es unnötig und unlohnend erscheinen, den kargen Boden des Landes zu bearbeiten und dem wenig ertragreichen Ackerbau Aufmerksamkeit zu widmen. Die Folge war, daß die Landwirtschaft zurückging. Erst als die reichsten Kolonien verloren waren und die goldenen Ströme zu versiegen begannen, besann man sich auf die alten Quellen des natio-