

**526. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.**

In der Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 18 bespricht Hr. A. Classen (S. 373) „über eine neue quantitative analytische Methode von vielfacher Anwendbarkeit“ die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Trennung verschiedener Metalle von einander mittelst der Oxalate (vergl. diese Berichte XII, 1015). Magnesium kann von den Alkalien durch Ammoniumoxalat getrennt werden. Man versetzt die Magnesiasalzlösung mit in der Wärme gesättigter Ammoniumoxalatlösung, erhitzt zum Kochen und setzt ein gleiches Volum 80 proc. Essigsäure hinzu. Man kocht unter Umrühren noch einige Minuten und lässt etwa 6 Stunden bei 50° stehen. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch gleicher Volumina Essigsäure, Weingeist und Wasser ausgewaschen und durch Glühen in Magnesiumoxyd verwandelt. Bei Gegenwart von fixen Alkalien ist es nur nothwendig, mit etwas verdünnten Lösungen zu operiren. Bei der Trennung von Manganoxydul, von Eisenoxyd und Thonerde, bei welcher zur quantitativen Fällung des Mangans der Zusatz von Chlorzink als nothwendig früher angegeben worden ist, kann man statt des Zinksalzes Magnesiumsalz anwenden.

Ferner ist es bei der Trennung des Zinks von Eisenoxyd und Thonerde nothwendig, die Flüssigkeit bis zur Trockene abzdampfen (namentlich freie Schwefelsäure muss vollständig verjagt werden), den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure oder Bromwasser zu befeuchten und wieder zu trocknen. Zu diesem Rückstande setzt man alsdann die siebenfache Menge von neutralem Kaliumoxalat in Lösung von 1:3, erwärmt im Wasserbade und bringt den ungelösten Rest von Eisenoxyd durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure in Lösung. Darauf erhitzt man zum Kochen und setzt wenigstens ein gleiches Volumen 80 procentiger Essigsäure hinzu. Das jetzt gefällte Zinkoxalat wird nach 6stündigem Stehen bei 50° mit der oben erwähnten Waschflüssigkeit gewaschen und geglüht. In derselben Weise verfährt man bei der Trennung des Kobalts, des Nickels und des Kupfers von Eisenoxyd und Thonerde.

Die Phosphorsäure kann von den Oxyden, welche mit Kaliumoxalat durch Essigsäure zersetzbare Verbindungen liefern, oder die dadurch quantitativ gefällt werden, leicht getrennt werden, aber auch von Eisenoxyd und Thonerde, welche durch Essigsäure nicht zersetzbare Doppeloxalate bilden, lässt sie sich durch Fällung der Doppelsalze trennen. Man löst die Phosphate in Salzsäure, verdampft zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit der sechsfachen Menge Kaliumoxalat, erwärmt im Wasserbade, bringt durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure auch das Eisenoxyd in Lösung, setzt dann über-

schüssige Essigsäure zu, erhitzt und fügt so lange 95proc. Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Die nach einigem Stehen filtrirte Lösung wird eingedampft, dann mit Wasser verdünnt, wenn nöthig, filtrirt und die Phosphorsäure mit Chlormagnesiumlösung etc. gefällt. Hr. Classen erläutert schliesslich den Gang der Analyse an mehreren Beispielen.

Hr. Hempel (S. 399) schlägt vor, die Methode von Vogel zur Auffindung von Kohlenoxyd in der Luft (diese Berichte X, 794 und XI, 235) in der Weise abzuändern, dass man Thiere (er selbst benutzte Mäuse) einige Zeit in der Luft athmen lässt und dann ihr Blut nach Vogel spectroscopisch untersucht, oder dass man mindestens 10 l Luft durch verdünntes Blut, welches in einem Liebig'schen Kugelapparat sich befindet, hindurchleitet. So sei es noch möglich, 0.03 bis 0.05 pCt. Kohlenoxyd (nach Vogel 0.25 pCt.) nachzuweisen.

Ferner beschreibt Hr. Hempel: „über einen Gasofen mit Oxydationsvorrichtung“ eine Modification des früher von ihm construirten Gasofens.

Hr. P. C. Plugge: „Ueber die Zersetzung von Quecksilbercyanid durch verdünnte Säuren und über den Einfluss von Natriumchlorid auf diese Zersetzung“ (S. 408) hat durch eine grössere Reihe von Versuchen, entgegen früheren Angaben, nachgewiesen, dass das Quecksilbercyanid zum Theil zersetzt wird beim Kochen mit verdünnten Säuren, wie Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure, am meisten durch verdünnte Salzsäure, und dass die Zersetzbarkeit in erheblichem Masse gesteigert wird, wenn man bei Anwendung der drei ersten Säuren etwas Kochsalz zur Flüssigkeit hinzufügt.

Hr. P. Waage: „Studien über das Ebullioskop“ (S. 417) hat eine grosse Reihe von Bestimmungen des Alkoholgehaltes im Bier mittelst des Ebullioskops ausgeführt, um seine Brauchbarkeit in dieser Beziehung zu prüfen. Der Alkoholgehalt wurde durchgehends etwas zu hoch gefunden.

Hr. A. R. Leeds: „Ueber die Bestimmung der Nitrate in sehr verdünnten Lösungen“ hat constatirt, dass man bei der Bestimmung der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs als Ammoniak (auf colorimetrischem Wege) durch Reduction mit Kupfer-Zink oder Roheisen den Gebrauch von Kautschukpfropfen zu vermeiden habe und aus dem Apparate, in welchem die Reduction stattfinden soll, vor Zusatz der zu prüfenden Lösung nach dem Einbringen des reducirenden Körpers so lange Wasser destilliren muss, bis im Destillat kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden kann.

Hr. H. Precht: „Maassanalytische Bestimmung des Magnesiums“ (S. 439) bestimmt das Magnesium in seinen löslichen Salzen dadurch, dass er zur heissen Lösung Kalilauge von bekanntem Gehalte zusetzt und das Filtrat mit Normalschwefelsäure zurücktitirt. Sind Kalksalze

vorhanden, so muss vorher der Kalk mit neutralem oxalsaurem Kali gefällt werden. Nur bei Anwesenheit von Ammoniak und Metallsalzen ist die Methode nicht anwendbar.

Hr. F. Tschaplowitz: „Neues Volumenometer“ (S. 440) beschreibt einen einfachen Apparat, um das Volumen von Körpern zu bestimmen, die porös sind oder nicht benetzt werden sollen. Ferner beschreibt derselbe einen „Apparat zur Fettbestimmung“ (S. 441), und ausserdem Hr. Marx: „eine Vorrichtung zum Versetzen des Reiters beim Wägen“.

Im Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker schlägt Hr. F. Becker vor, bei der „Untersuchung auf Bienenwachs“ (S. 57) auf Verfälschungen die Köttstorffer'sche Methode der Butteruntersuchung anzuwenden. Etwa 2 g des nöthigenfalls geschmolzenen und filtrirten Wachses wird in einem Kölbchen mit 25 ccm weingeistiger Kalilauge von bekanntem Gehalt versetzt und das Kölbchen mit einem Pfropfen verschlossen, durch welchen ein mit Quecksilber zum Theil gefülltes Sicherheitsrohr geht, so dass man bei einem Ueberdruck von ca. 5 cm Quecksilber die Verseifung ausführen kann. Man erwärmt im Wasserbad etwa eine halbe Stunde, öffnet, ohne erkalten zu lassen, den Kolben, giesst 50 ccm Weingeist und etwas Phenolphthaleïn hinzu und titirt die noch vorhandene freie Kalilauge mit Salzsäure. Sollte während des Titirens durch das Erkalten des Kolbeninhalts eine Ausscheidung stattfinden, so erwärmt man den Kolben wieder bis zur klaren Lösung. Nach seinen Versuchen neutralisirt 1 g Wachs 97—107 mg KHO. Verfälschungen mit Ceresin und Paraffin würden die Menge des neutralisirten KHO herabdrücken, Zusätze von Coloponium und Talg erhöhen.

In Dingler's Journal theilt Hr. F. Fischer eine Reihe von Versuchen: „über die Ausnutzung der Brennstoffe durch Zimmeröfen“ (Bd. 133, S. 133) mit, auf Grund deren er zu dem Resultat gelangt, dass die Kachelöfen für die Wärmeabgabe an die Zimmerluft viel ungünstiger sind als die eisernen Oefen.

Hr. G. Lunge veröffentlicht daselbst in drei längeren Abhandlungen (S. 63, 155, 235): „Untersuchungen über salpetrige Säure und Untersalpetersäure“, deren Ergebniss in folgenden Sätzen zusammengefasst wird: 1) die Untersalpetersäure zerlegt sich beim Zusammenreffen mit Schwefelsäure in salpetrige Säure, welche Nitrosylschwefelsäure bildet, und in Salpetersäure; 2) die Nitrosylschwefelsäure löst sich bis zu einer bestimmten Grenze in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, und zwar um so reichlicher, je concentrirter die Schwefelsäure ist; 3) beim Erwärmen nehmen diese Lösungen eine gelbe Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet; 4) die Nitrosylsäure in schwefelsaurer Lösung (Nitrose) ist gegen Temperaturerhöhung sehr beständig, und bei Schwefelsäure vom

spec. Gewicht über 1.65 wird etwa vorhandene Salpetersäure beim Erhitzen sogar reducirt, um Nitrose zu bilden, dagegen wird in verdünnterer Schwefelsäure die Nitrosylschwefelsäure durch Erhitzen zerstört, während die vorhandene Salpetersäure durch Kochen nicht völlig ausgetrieben wird; 5) salpetrige Säure lässt sich durch Natronlauge nicht ohne Verlust absorbiren, weil eine theilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd eintritt.

Im Archiv der Pharmacie Bd. 12 theilt Hr. O. Griesshammer einige Versuche „über die Einwirkung von Brom auf Rohrzucker“ (S. 198) mit. Es wurde zunächst die bereits von Hlasiwetz und Habermann bei der Einwirkung von Chlor auf Traubenzucker gewonnene Gluconsäure,  $C_6H_{12}O_7$ , gefunden, welche mit  $2H_2O$  einen dicken, nicht krystallisirenden Syrup bildet. Sie wurde durch Ueberführung in das Zinksalz isolirt und gereinigt. Das Bariumsalz,  $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2H_2O$ , bildet lange, feine Nadeln, das Kalksalz,  $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$ , grosse, warzenförmige Krystallhaufen, das Zinksalz,  $(C_6H_{11}O_7)_2Zn + 5H_2O$ , ist ein durch Weingeist gefällter Niederschlag, das Silbersalz,  $C_6H_{11}O_7Ag$ , ist leicht zersetzlich, das neutrale Bleisalz,  $(C_6H_{11}O_7)_2Pb$ , wird ebenfalls durch Weingeist gefällt, das basische Salz,  $C_6H_8Pb_2O_7$ , ist ein flockiger Niederschlag, das Kaliumsalz,  $C_6H_{11}O_7K + 3H_2O$ , bildet seideglänzende Nadeln, das Ammoniumsalz feine Nadeln. Aber nur  $\frac{1}{2}$  des Zuckers wird zu Gluconsäure oxydirt, neben derselben entsteht zu ca.  $\frac{1}{3}$  ein Zucker, wahrscheinlich Fruchtzucker, und zu  $\frac{1}{3}$  ein gummiartiger Körper.

Hr. B. Ohm „Beobachtungen über Milch“ (S. 211) giebt ein einfaches Mittel an, um die Milch auf Verdünnung mit Wasser etc. zu untersuchen. Das Verfahren besteht darin, dass man die Milch mit gut gebranntem Gyps zu einem steifen Brei anreibt und die Erstarrungszeit beobachtet. Bei einer Milch vom spec. Gew. 1.03 erstarrt die Masse bei  $15^\circ$  in ca. 10 Stunden, bei Zusatz von 25 pCt. Wasser in ca. 2 Stunden, und bei grösserem Wasserzusatz in entsprechend kürzerer Zeit. Abgerahmte Milch vom spec. Gew. 1.033 erstarrte in ca. 4 Stunden, nach Zusatz von 50 pCt. Wasser in ca. 1 Stunde.

## 527. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In den Annalen der Chemie (Bd. 197) veröffentlicht Hr. Th. Götschmann eine Abhandlung „über Methyl- und Dimethyldiacetonamin“ (S. 27). Er hat Dimethylamin auf Aceton einwirken lassen, um Substitutionsprodukte der von Heintz studirten Basen zu erhalten. Die Einwirkung erfolgt am besten bei  $100^\circ$  und es entsteht Dimethyldiacetonamin, welches zunächst in das Platindoppelsalz übergeführt (es