

Salzes mit concentrirter Natronlauge und Hinzufügen von festem Kaliumhydrat zur Lösung gewonnen, wobei die Base zunächst als harzigklebrige Masse sich ausscheidet, allmählich aber in grosse monosymmetrische Prismen sich umwandelt. Das Alkaloid, welches die Zusammensetzung $C_{32}H_{52}N_2O_3$ besitzt, schmilzt bei $114-115^{\circ}$, ist sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Amylalkohol, reichlich in Wasser und Aether löslich, schmeckt rein bitter und gibt auch in sehr verdünnter wässriger Lösung mit Jodwasser braune Trübung. Das Chlorhydrat, $C_{32}H_{52}N_2O_3 \cdot 2HCl + H_2O$, bildet monosymmetrische Krystalle und wird bei 100° wasserfrei. Das Golddoppel-salz, $C_{32}H_{52}N_2O_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 + H_2O$, ist ein hellgelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag.

Pinne.

Neue Azofarben der sogenannten Tetrazogruppe von J. H. Stebbins (*Amer. chem. soc.* 1881, 20—24). Verfasser erörtert die Bildungsweise des Biebricher Scharlach und ähnlicher Farben, welche er nach jenem aus Diazoazobenzolsulfosäuren unter Anwendung von Cresol, Phenolsulfosäure, Orcin, Resorcin, Salicylsäure u. a. dargestellt hat. Keiner der gebildeten Farbstoffe ist beschrieben.

Mylius.

Das ätherische Oel der Mastiche von F. A. Flückiger (*Arch. Pharm.* 10, 170—171). Das zu 2 pCt. im Mastix enthaltene Oel ist ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, von ähnlichen Eigenschaften wie das Oel des Chiosterpenthins. Es dreht bei 100 mm Rohrlänge $+14^{\circ}$, siedet bei $155-160^{\circ}$, liefert ein mit dem gewöhnlichen identisches Terpin, aber nur sehr wenig festes Chlorhydrat. Die Terpinbildung wird durch den Sonnenschein verhindert.

Mylius.

Die Untersuchung der Rinde von Sambucus canadensis durch Ch. G. Taub (*Pharm. Journ. trans.* 1881, 583, 186) ergab einen Gehalt an ätherischem Oel, Baldriansäure, Tannin und denjenigen Stoffen, welche im Pflanzenreich allgemein verbreitet sind.

Mylius.

Physiologische und analytische Chemie.

Die Zusammensetzung von Elefantenmilch fand C. A. Doremus (*Amer. chem. soc.* 1881, 55—59) wie folgt: Wasser 66.7—69.3 pCt.; feste Bestandtheile 30.7—33.3, davon 17.55—22.07 Fett; 3.2—3.7 Casein; 7.3—7.4 Zucker; 0.629—0.658 Asche. Spec. Gewicht = 1.0237. Der Geschmack und Geruch war angenehm, ähnlich der Kuhmilch, der Rahmgehalt 52.4—62 Volumprocent. Diese Zusammensetzung kann jedoch kaum als durchschnittlich betrachtet werden, da es nur gelang sehr kleine Quantitäten der Milch zu gewinnen.

Mylius.

Bestimmung der Phosphorsäure durch titrirtre Flüssigkeiten von Eug. Perrot (*Compt. rend.* 93, 495). Verfasser löst die zu untersuchenden Phosphate in Salpetersäure ($D=1.030$), fällt aus dem Filtrat die Phosphate mit Ammoniak, löst den ausgewaschenen Niederschlag auf dem Filter in Essigsäure (wobei nur die Kalk- und Magnesiaphosphate, nicht Aluminiumphosphat sich lösen), setzt zum Filtrat bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags Ammoniak und löst diesen wieder durch einen Tropfen Essigsäure. Die bis 250 ccm verdünnte Flüssigkeit wird mit 100 ccm einer Silberlösung, welche im ccm 6.895 g AgNO_3 enthält, versetzt, filtrirt und im Filtrat das überschüssig angewendete Silber mit Kochsalzlösung (5.414 g NaCl im ccm) zurücktitriert.

Pianer.

Trennung und Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure von A. Piccini (*Gazz. chim.* 1881, 267—274). Um Salpetersäure und Salpetrigsäure neben einander zu bestimmen, benutzt der Verfasser die Thatsache, dass die Salpetrigsäure schon durch neutrale Eisenchlorürlösung zu Stickstoffoxyd reducirt wird, sowie durch solche, welche mittelst Essigsäure angesäuert ist, während die Reduktion der Salpetersäure nur bei Gegenwart starker Mineralsäuren erfolgt. Die nothwendigen Operationen nimmt er in einem passend veränderten Schulze-Tiemann'schen Apparat vor, in welchen er zu der darin befindlichen neutralen Lösung zunächst völlig neutrale Eisenchlorürlösung und nach Austreibung des Stickstoffoxyds der Salpetrigsäure Salzsäure treten lässt, um nun auch das der Salpetersäure entsprechende Stickoxyd zu entwickeln.

Mylius.

Ueber die lösende Einwirkung von kohlensaurem Wasser auf einige Substanzen bei verschiedenem Druck und Temperatur von J. H. Tucker (*Amer. chem. soc.* 1881, 26—31). Die Quantitäten von Eisencarbonat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Ankerit, Mangancarbonat, Calciumphosphat und Eisensilicat wurden festgestellt, welche 1 L mit Kohlensäure unter 1 Atmosphäre oder 2 Atmosphären Druck gesättigten Wassers bei 0° oder gewöhnlicher Temperatur löst. Thonerdehydrat wurde hierbei nicht gelöst.

Mylius.

Beiträge zur Untersuchung des Pilocarpins und seiner Salze von A. Christensen (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 621—632). Bei Untersuchung verschiedener Handelsmuster von salzsaurem, salpetersaurem und reinem Pilocarpin wurden bedeutende Unterschiede in der Zusammensetzung und den chemischen Reaktionen nicht aufgefunden, wohl aber in der physiologischen Wirkung, daher es möglich erscheint, dass unter dem Namen Pilocarpin Basengemenge aus den Jaborandiblättern abgeschieden werden, welche in verschiedenen Fabriken von verschiedener Zusammensetzung sind. Hinsichtlich der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Mylius.

Eine neue Demonstration des Vorhandenseins von Kohlensäure in ausgeathmter Luft von C. F. Cross (*Chem. News* 44, 141). Die saure Reaktion der in dem Atem enthaltenen Kohlensäure empfiehlt Cross durch eine Lösung von jodsaurem und Jodkalium, welche mit etwas Stärkelösung vermischt ist, zu demonstrieren. Unter dem Einfluss der diese Lösung durchstreichenden Kohlensäure wird Jod so schnell ausgeschieden, dass sich eine Blaufärbung schon nach zwei bis drei Minuten langem Durchleiten des Atems zeigt. (Ueber Einwirkung von Kohlensäure auf Jodkalium vergleiche auch diese Berichte XIV, 2303).

Mylius.

Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie von Th. Husemann (*Arch. Pharm.* 16, 187—204). Die für den Gerichtsanalytiker wichtige Abhandlung bezieht sich auf den zweifelhaften Ausfall mehrerer Untersuchungen von Cadavertheilen auf Strychnin und auf die Schwierigkeit, dieses im reinen Zustand so leicht nachzuweisende Alkaloid in Leichentheilen mit Sicherheit aufzufinden. Ein Auszug ist nicht ausführbar.

Mylius.

Nachweis einer Vergiftung mit Blausäure nach längerer Zeit von E. Reichardt (*Arch. Pharm.* 16, 204—211). In Herz, Leber und Milz, Magen und Darm eines durch Cyankalium zu Grunde gegangenen Menschen konnte noch 8 Wochen nach erfolgtem Tode durch Destillation mit Weinsäure Blausäure mittels der Berlinerblaureaktion nachgewiesen werden. Im Harn konnte dieselbe nicht entdeckt werden. (Vergl. diese Berichte XIV, 694).

Mylius.

Die analytische Bestimmung der Stärke von F. Salomon (*Repert. anal. Chem.* 1881, 274—280). Die Verschiedenheit der Ansichten über die Zusammensetzung der Stärke ist zum Theil dadurch verursacht, dass nur schwer die vollständige Trockenheit des Untersuchungsmaterials zu erreichen ist. Von 100—130° nimmt die Stärke fortwährend an Gewicht ab, trotzdem letzteres bei jeder Temperatur constant wird; über 120° aber beginnt sie bereits gelb zu werden, ein Zeichen, dass bei dieser Temperatur bereits die Zersetzung beginnt. Man hat daher nicht die bei 130° von constantem Gewicht erhaltene Stärke, sondern die bei 120° getrocknete als Ausgangsmaterial für Untersuchungen zu benutzen, umso mehr, als mit dieser gerade die höchsten Werthe bei der Bestimmung des daraus gebildeten Zuckers erhalten werden. Trocknet man bei dieser Temperatur, berücksichtigt den Aschengehalt und die bei der Verzuckerung nach Alliehn (durch Salzsäure) ungelöst bleibenden Antheile, die übrigens nicht Cellulose, sondern fettartiger Beschaffenheit sind, bestimmt den gebildeten Zucker unter Beachtung der von Soxhlet (diese Berichte XII, 826) gegebenen Vorschriften, so hat man nicht nötig, für die

Stärke eine andere Formel als $C_6H_{10}O_5$ anzunehmen. Man erhält dann auf 100 Stärke 111.1 Zucker. Bei Analysen von käuflicher Stärke hat man übrigens nicht das getrocknete Muster zur Verzuckerung zu verwenden, sondern muss eine neue Probe abwägen, deren Trockengehalt man nach der Wasserbestimmung berechnet, weil die Stärke zu hygroskopisch ist, um im getrockneten Zustande ein ge-
naues Abwägen zu gestatten.

Mylius.

Ueber die Natur gewisser flüchtiger Produkte im rohen Steinkohlenbenzin von W. Smith (*Chem. News* 44, 138—140). In der Farbenindustrie ist man neuerdings auf einen öfter vorkommenden Bestandtheil des Leichtbenzins aufmerksam geworden, der unter 80° siedet und daher bei der gebräuchlichen Untersuchungsmethode der Benzolmuster durch Siedepunktbestimmung einen zu grossen Gehalt an Benzol finden lässt, den Schwefelkohlenstoff. Davon fand Smith 5.9 Volumproczent in einem Vorlauf, dessen specifisches Gewicht 0.911 statt 0.880 betrug. Ausserdem enthielten die niedrigst siedenden Anteile dieses Musters Amylene; wenigstens konnten aus demselben Bromadditionsprodukte mit dem Siedepunkt und der Dampfdichte von Bibromamylen erhalten werden. Aethylalkohol dagegen, welchen Witt (*diese Berichte* X, b, 2227) und Vincent und Delachanal (*diese Berichte* XII, a, 290) im Benzol fanden, konnte er nicht abscheiden. Er vermutet daher, dass dessen Vorhandensein von der Schwefelsäurebehandlung des Rohbenzols abhängig sei. Ueber Schwefelkohlenstoffgehalt des Benzols vergl. Nickels (*diese Berichte* XIV, 1583 und 1216).

Mylius.

Ueber Prüfung der gebrannten Wässer und über Kupfergehalt derselben von J. Nessler (*Arch. Pharm.* 16, 161—170). Der Verfasser führt aus, dass ein geringer Kalkgehalt des Kirschen- und Zwetschenwassers keineswegs auf eine betrügerische Verdünnung mit gewöhnlichem Brunnenwasser und Spiritus schliessen lasse, da bei der Fabrikation dieser Brantweine oftmals Produkte mit einem Alkoholgehalt von 55—60 Volumproczent gewonnen werden, welche auf 46—50 pCt. verdünnt werden müssen. — Wenn man gebrannte Wässer mit einer hinreichenden Menge grobkörnigen Chlorcalciums mischt, so wird der Geruch derselben in charakteristischer Weise erkennbar. — Nach Eindampfen echter Fruchtbranntweine bei 60° bis zum Verjagen des Weingeist besitzt der Rückstand den specifischen Geruch der verwendeten Früchte. Man kann die riechenden Stoffe auch concentriren, wenn man in ein, mit dem Branntwein gefülltes Becherglas einen 5 Centimeter breiten Streifen Filtrirpapier so hängt, dass er noch über den Rand des Gefäßes hinausragt. Auf dem freien Papierende verdunstet dann der aufgestiegene Alkohol, während die riechenden Stoffe zurückbleiben. — Der beim Kirschwasser mit Hilfe von Guajaktuktur meist nachzuweisende gleichzeitige Kupfer-

und Blausäuregehalt ist kein Beweis für die Aechtheit, da, wenn auch Blausäure immer vorhanden ist, das nur aus kupfernen Kühlschlangen stammende Kupfer sehr wohl fehlen kann.

Mylius.

Bestimmung des Gehalts an festen Stoffen im Trinkwasser von E. J. Mills (*Chem. soc.* 1881, 385—388). Der Verfasser bestimmt indirekt das specifische Gewicht des Wassers durch die Schnelligkeit des Aufsteigens eines kleinen Glasschwimmers, im Vergleich zu der Geschwindigkeit des Aufsteigens im destillirten Wasser und berechnet daraus die Menge der gelösten Substanzen, indem er annimmt, dass die Ziffern des specifischen Gewichts hinter dem Komma gerade die Menge der festen Bestandtheile in 100000 angeben. So wurden in einem Wasser von 9.2° Wärme und 1.000032 specifischem Gewicht 3.2 Theile feste Substanz auf 100000 Theile gefunden. Der Hauptvorzug der Methode soll die Schuelligkeit der Ausführung sein. Da sie jedoch überhaupt nur an einem natürlichen Wasser geprüft worden ist und sich bei ihrer Anwendung auf verschiedene Salze mannichfache Unregelmässigkeiten gezeigt haben, so sind über die Grenzen ihrer Anwendbarkeit wohl noch weitere Aufschlüsse zu erwarten.

Mylius.

Ein neues Pyknometer von W. H. Gregg (*Amer. chem. soc.* 1881, 26). Das Pyknometer von Regnault verändert der Verfasser, indem er den Hals zu einem Kugeltrichter verlängert, der am untern, engsten Theil eine Marke trägt, bis zu welcher die Flasche gefüllt wird. Nach stattgehabter Füllung wird ein Stöpsel eingesetzt, der ein Thermometer trägt und sowohl die untere Schnürung des Flaschenhalses, da wo die Marke befindlich ist, schliesst, als die obere enge Oeffnung. Die Flasche soll sich bei der Bestimmung des Volumgewichts ätzender und flüchtiger Flüssigkeiten besonders zweckmässig erweisen.

Mylius.

Wägung der Alkaloide als Pikrate von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 1881, 399). Um Alkaloidpikrate quantitativ auszufällen, muss man bei einer 15° nicht überschreitenden Temperatur arbeiten und nicht mit Wasser, sondern mit Pikrinsäurelösung auswaschen. Der Niederschlag ist abzupressen und bei 30°, später bei 40—45° zu trocknen. Es sollen sich so die Chinaalkaloide, Nikotin, Brucin, Berberin bestimmen lassen. Ueber die Zuverlässigkeit der Bestimmung sind keine Zahlenangaben gemacht. Von dem bei 40° getrockneten Nikotinpikrat entspricht 1 Theil 0.27 Theilen Nikotin.

Mylius.

Die Löslichkeit des Natriumbenzoats in Weingeist von 0.835 Volumgewicht beträgt nach Hager (*Pharm. Centralh.* 1881, 435) bei 17—20° 7.5—7.9 in 100 Theilen, gleichgültig welches Herkommen die Benzoësäure hatte.

Mylius.

Ueber die Trennung von Kohlenwasserstoffen und fetten Oelen von A. H. Allen (*Chem. News* 44, 161). Um in Schmierölen Kohlenwasserstoffe nachzuweisen, werden 5 g der Probe mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol verjagt, die Seife in etwa 90 ccm Wasser gelöst, mit Aether mehrmals ausgeschüttelt und letzterer verdampft. Der hier bleibende Rückstand ist quantitativ der in dem Muster vorhandene Kohlenwasserstoff, vermehrt um etwa 1 pCt. Substanz, welche fast jedes Oel nach dem Verseifen an Aether abgibt. Wallrathöl (Sperm-oil) kann jedoch so nicht untersucht werden, da es beim Verseifen kein Glycerin, sondern 41.5 pCt. an einem festen, vom Cetylalkohol verschiedenen, in Aether löslichen Alkohol liefert. Wallrath giebt nach dem Verseifen an Aether 49.7 pCt. Cetylalkohol ab.

Mylius.

Ueber die richtige Ausführung und die Empfindlichkeit der Fresenius-Babo'schen Methode zur Nachweisung des Arsen von W. Fresenius (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* 20, 522). Der Verfasser fand, dass die Beschreibung dieser Methode in allen neueren Werken mit Ausnahme der Anleitungen zur Analyse von R. Fresenius und von H. Will, sowie der Lehrbücher von Gorup-Besanez und Ph. Th. Büchner falsch mitgetheilt wird und dass mit dem Grade der Umgestaltung der Methode die Beurtheilung derselben ungünstiger wird. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um drei Punkte: 1) um die Art der Erhitzung, 2) um die Verbindungsform des Arsen, welche zur Reduktion benutzt wird und 3) um die Gasatmosphäre, in welcher die Reduktion vorgenommen wird.

Man darf nämlich zunächst nicht ausschliesslich die Stelle der Röhre, wo das Gemisch der Arsenverbindung mit Soda und Cyankalium liegt, erhitzen, weil dann die Hauptmenge des Arsen nicht als Spiegel erhalten wird, sondern man muss, wie dies in der ursprünglichen Abhandlung angegeben und begründet wird, an zwei Stellen mit zwei Lampen erhitzen und zwar zuerst die Stelle, wo die Verengerung der Röhre beginnt und erst nachher das Gemenge. In diesem Falle lässt sich noch $1\frac{1}{2}$ mg arseniger Säure deutlich erkennen. Gegen die Anwendung des Schwefelarsens zur Reduktion ist der Einwand erhoben worden, dass dabei nicht alles Arsen in Dampf verwandelt, also die Empfindlichkeit der Methode bedeutend geringer würde als bei der Reduktion von Sauerstoffverbindungen und zwar, weil sich (nach Rose) ein Sulfosalz des Arsen bildet, welches durch Cyankalium nicht angegriffen wird. Otto hat deshalb vorgeschlagen, dass man das Schwefelarsen vor der Reduktion durch Erhitzen mit Salpetersäure in Arsensäure überführen soll. — Der Verfasser hat nun gefunden, dass eine Abnahme der Empfindlichkeit nicht eintritt, wenn man dreifach Schwefelarsen an Stelle der Sauerstoffverbindung anwendet, wenigstens, wenn eine genügende Menge von Na_2CO_3 und

CyK vorhanden ist und wenn die ammoniakalische Lösung mit Na_2CO_3 eingedampft war. (R. Fresenius, *Anl. z. qual. Anal.* 14. Aufl., S. 386). Wenn allerdings dem As_2S_3 freier Schwefel beigemengt ist, so erhält man, wenn die Schwefelmenge bedeutend ist, gar keinen Spiegel, sonst doch wenigstens eine merkliche Verminderung der Empfindlichkeit. Schliesslich hat Otto vorgeschlagen, die Reduktion in einer Wasserstoffatmosphäre zu vollziehen. Dadurch aber würde die Methode den Vorzug verlieren, dass die Verwechselung von Arsen und Antimon ausgeschlossen ist. Erhitzt man nämlich ein Gemenge von Schwefelantimon, Cyankalium und Soda (Fresenius und L. v. Babo) im Kohlensäurestrom, so tritt beim Schmelzen der Masse Reduktion ein; das Antimon verflüchtigt sich indess nur, wenn es mit dem Gasstrom direkt in Berührung ist, nicht aber, wenn so viel CyK und Na_2CO_3 zugegen ist, dass die Antimonkügelchen vollständig von der geschmolzenen Masse eingehüllt sind. Im Wasserstoffstrom aber tritt die Reduktion schon vor dem Schmelzen ein und die nicht umhüllten Theile verflüchtigen sich in dem Gasstrome. Man hat diesen Vorzug in neuerer Zeit weniger geschätzt, da das Meyer'sche Verfahren (Schmelzen mit NaNO_3 und Na_2CO_3) für eine exakte Trennung von Arsen und Antimon sehr geeignet scheint. Der Verfasser hat indess diese Methode mit ganz reinem Sb_2S_3 ausgeführt und nach dem Ausziehen der Schmelze und Eindampfen der Lösung mit Schwefelsäure aus dem Rückstand im Marsh'schen Apparat einen kleinen, aber deutlichen Antimonspiegel erhalten. — Jedenfalls zeigt die Arbeit, dass die in der ursprünglichen Abhandlung angegebene Ausführung der Fresenius-Babo'schen Methode die zweckmässigste ist und dass die Resultate auch bei geringerer Uebung allen Anforderungen genügen.

Will.

Ueber die Zuverlässigkeit von Heizversuchen von A. Wagner (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 20, 493).

Erklärung betreffend die Abhandlung: „Ueber die Zuverlässigkeit von Heizversuchen“ von H. Bunte (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 20, 520). (Vergl. diese Berichte XIII, 2245.) Will.

Ueber das Verhalten von Braunstein und Chlorkalk beim Glühen mit Chromoxyd und kohlensaurem Natron unter Ausschluss der Luft von A. Wagner (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 20, 493). Um den Werth eines Braunsteins durch die oxydirende Wirkung, welche derselbe auf ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlensaurem Natron unter Ausschluss der Luft ausübt, zu bestimmen, wurde eine 25 cm lange und 8—9 mm weite, hinten zugeschmolzene Verbrennungsrohre mit etwas doppelt kohlensaurem Natron, darauf mit dem innigen Gemenge des abgewogenen feinsten Braunsteinpulvers (0.3—0.5 g) mit überschüssigem Chromoxyd und kohlensaurem

Natron und schliesslich einer Schicht eines reinen Gemenges von beiden letzteren beschickt. In dieser Röhre wurde mit einem Kork ein Glasröhrenchen befestigt, an welchem durch ein mit einer Quetschschraube versehenes Kautschukrohr eine Entwickelungsröhre angebracht war. In die letztere wurde ein Tropfen Quecksilber gebracht. Zunächst wurde zur Vertreibung der Luft das Natriumbicarbonat gelinde erwärmt, hierauf das Gemenge von Chromoxyd mit kohlen-saurem Natron und zuletzt die den Braunstein enthaltende Schicht ins Glühen gebracht. Schliesslich wurde noch die ganze Röhre 8 bis 10 Minuten in voller Gluth gehalten und dann, nachdem der Kautschukschlauch luftdicht verschlossen war, vollständig erkalten lassen. Das chromsaure Natron wurde in Wasser gelöst (es ist völlig frei von mangansaurem Natron) und die Chromsäure nach der Rose'schen Methode als Chromoxyd durch Glühen des chromsauren Quecksilberoxyduls bestimmt. Die Resultate stimmen mit den nach andern Methoden erhaltenen gut überein, wenn die Temperatur beim Glühen genügend hoch gesteigert wurde und ein Gehalt an niederen Oxydationsstufen oder an organischen Substanzen nicht störend wirkt. — In derselben Weise wurde ein Chlorkalk, der nach der Methode von Otto 24.4 pCt. bleichendes Chlor ergeben hatte, geprüft. Die Versuche ergaben nun auf 0.244 wirksames Chlor 0.0423 zur Oxydation von Chromoxyd in Aktion getretenen Sauerstoff. Wenn die Zusammensetzung des wirksamen Bestandtheils des Chlorkalks CaOCl_2 ist, so müssen auf 71 Gewichtstheile Cl 16 Gewichtstheile O, also auf 1 Cl 0.225 O auftreten. Die gefundene Zahl 0.1733 O auf 1 Cl würde einem Verhältniss von 8 Cl zu 3 O entsprechen. — Der Verfasser hofft durch weitere Versuche vielleicht einen Aufschluss über die Zusammensetzung der Chlorkalks zu erhalten.

will.

Ueber Schwefelgehalt von Zinkstaub von A. Wagner (Zeitschr. anal. Chem. 20, 496). Der Verfasser macht auf den Schwefelgehalt des Zinkstaubs aufmerksam. Die Analysen ergaben 0.11 bis 0.12 pCt. S. In einem als chemisch rein gekauften Stangenzink wurden 0,004 pCt. Schwefel gefunden.

will.

Zur Analyse des Rohzinks von O. Günther (Zeitschr. anal. Chem. 20, 503). Um eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, werden einzelne beliebige Platten durchbohrt, von den gut gemischten Bohrspähnen 100 g (bei sehr reinem Zink genügen schon 25 g) in einem 1 L haltenden Kolben mit etwa 100 cc destillirtem Wasser und ganz allmählich mit soviel Salzsäure (etwa 240—290 auf 100 g Zink je nach der Concentration der Säure) versetzt, dass noch merkliche Mengen Zink ungelöst bleiben, so dass auch alles Blei, Kupfer und Cadmium zurück bleibt. Wenn man die letzte Portion Salzsäure am 2. Tage zugegeben hat, so muss man wenigstens 2 weitere Tage rubig stehen lassen, um sicher zu sein, dass sich nur Zink und Eisen

in Auflösung befinden. Der Rückstand wird in von Schwefelsäure freier Salpetersäure gelöst, zur Trocke verdampft mit Wasser und etwas Salpetersäure aufgenommen und nach dem Absetzen filtrirt. Der erhaltene Niederschlag (Sand, Schlacke, Cokes, Antimon u. s. w.) ist auf Blei zu prüfen. Das Filtrat wird mit schwacher Schwefelsäure eingedampft und nach dem Verdünnen mit Wasser das Blei als schwefelsaures Salz bestimmt. Aus dem Filtrate wird Kupfer und Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wird nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit dem ersten, Zink und Eisen enthaltenden Filtrate vereinigt, oxydiert und langsam der heissen Flüssigkeit Ammoniak zugesetzt bis alles Eisen gefällt ist. Es wird heiss filtrirt, das erste Filtrat auf Eisen geprüft und nöthigenfalls nochmals zurückgegossen und mit erneutem Ammoniakzusatz gekocht. Grosser Ammoniaküberschuss ist zu vermeiden da hierdurch das Zink mit gefällt wird. Je vorsichtiger man verfährt, um so weniger Zink wird dem Eisen anhaften; meist wird es bei einer zweiten Fällung genügend zinkfrei erhalten. Wird auf die Verunreinigung durch Eisen besonderes Gewicht gelegt, so muss man sämmtliche Reagentien messen, um in einer durch die gleichen Operationen erhaltenen Controllösung das durch Staub oder diese Reagentien zugeführte Eisen zu bestimmen. Zur Bestimmung des Chlors werden 100—25 g des Rohzinks in verdünnter Salpetersäure ohne Erwärmen gelöst und das Filtrat mit Silberlösung gefällt. — Zur Bestimmung des Schwefels, Antimons und Arsens löst man in verdünnter Schwefelsäure zuletzt unter Zusatz von chemisch reinem Zink in einem Kolben und leitet das entwickelte Gas (zuletzt unter Zuleiten von reinem Wasserstoff) zunächst durch eine Lösung von Cyancadmium in Cyankalium, wobei sich der Schwefel als Schwefelcadmium ausscheidet, dann in eine Lösung von salpetersaurem Silber. Der in der Silberlösung entstandene Niederschlag wird mit Salpetersäure eingedampft, das antimonsaure Antimonoxyd abfiltrirt und im Filtrat das Silber bestimmt. Das durch Arsen gefallte Silber erhält man, wenn man das an Antimon gebundene von dem Gesammtsilber abzieht. will.

Ein Verfahren zur zweckmässigen Umgestaltung des metallischen Zinkes für chemisch analytische Arbeiten von C. Mann (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 518). Der Verfasser empfiehlt um das Zink in einer für Laboratoriumszwecke geeigneten Form zu erhalten, dasselbe geschmolzen über eine kalte Porcellanplatte zu giessen. Man erhält so ein sprödes oxydfreies Band von 0.2—0.5mm Dicke, das sich leicht in kleine Stückchen zerbrechen lässt. will.

Wismuthoxyd als Aufschliessungsmittel für Silikate von W. Hempel (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 496). Die Nachtheile, welche die Aufschliessung der Silikate mit Bleioxyd (Bong, diese Be-

richte XII, 280) mit sich bringt, und welche besonders darin bestehen, dass es sehr schwer ist chemisch reines Bleioxyd zu erhalten (die Mennige und das Bleioxyd des Handels wurde immer kieselsäurehaltig gefunden) werden vermieden durch Anwendung von Wismuthoxyd oder basisch salpetersaurem Wismuth zu diesem Zwecke. Letzteres bietet den Vortheil, dass es sehr leicht rein zu erhalten ist, und dass es bei seiner Zersetzungstemperatur nicht schmilzt. Die Aufschliessung kann daher in kleinen Platintiegeln vollzogen werden. Etwa $\frac{1}{2}$ g des Silikates wird mit 10 g Bismuth. subnitricum erst langsam erhitzt bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und schliesslich 10 Minuten lang im Schmelzen erhalten. Die Schmelze wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, die Kiesel säure in bekannter Weise abgeschieden und aus dem Filtrat der grösste Theil des Wismuths durch Verdünnen mit Wasser, als Wismuthoxychlorid, der Rest desselben mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Aufschliessung kann stets in einem Platintiegel vorgenommen werden, wenn man sorgt, dass derselbe nicht in einer reducirenden Flamme erhitzt wird. Silikate, welche organische Substanzen enthalten, müssen zuerst sorgfältig ausgeglüht werden. — Es wird empfohlen die Aufschliessung stets unter einem Abzug vorzunehmen, da das Wismutboxyd bei seiner Schmelztemperatur etwas verdampft und diese Dämpfe sehr giftig zu sein scheinen.

Will.

Metallisches Kupfer als Absorptionsmittel für Sauerstoffgas von W. Hempel (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 499). Eine sehr rasche und vollständige Absorption des Sauerstoffs findet statt, wenn man denselben mit metallischem Kupfer und einer Lösung bestehend aus gleichen Theilen einer gesättigten Auflösung des käuflichen anderthalb Fach kohlensauren Ammoniaks und einer einfach verdünnten Lösung des Ammoniaks von 0.93 sp. G. zusammenbringt. Die Tension einer solchen Lösung ist in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Diese Lösung vermag, wenn genügende Mengen von Kupfer vorhanden sind, leicht das 24fache ihres Volums an Sauerstoff aufzunehmen. Zur Ausführung der Analysen dient eine einfache Gasbürette mit einer Pipette für feste Absorptionsmittel (s. d. Zeichnung im Original). — Die Methode ist überall da, wo die zu untersuchenden Gase kohlenoxydfrei sind, den auf die Anwendung von pyrogallussaurem Kali oder Phosphor gegründeten Methoden vorzuziehen. Die Absorptionsfähigkeit des Kupfers unter den beschriebenen Bedingungen ist viel grösser, als die des pyrogallussauren Kalis, und die Arbeit kann bei jeder Temperatur gleich gut ausgeführt werden, während Phosphor (ganz abgesehen von der gefährlichen Arbeit) bei Temperaturen unter 14° C den Sauerstoff nur sehr langsam absorbiert.

Will.

Ueber einen Apparat zur fraktionirten Destillation von W. Hempel (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 502). Auf einen gewöhnlichen Kolben wird eine weite, unten etwas verengte Glasröhre, welche mit Glasperlen gefüllt ist, aufgesetzt, auf diese Röhre ein Dreiwegrohr, in welches das Thermometer eingesetzt wird und dessen anderer Schenkel mit dem Kübler verbunden ist (s. d. Zeichnung im Orig.). Mittelst dieses Apparates gelang es, in einer Destillation Alkohol von 18 pCt. auf 95 pCt. zu concentriren.

Will.

Ueber einen vereinfachten Glinsky'schen Platindrahtnetzaufsatzz zur fraktionirten Destillation von A. Bělohoubek (*Zeitschrift anal. Chem.* 20, 517). Die bei dem Glinsky'schen Apparat aussen angeschmolzenen Röhrchen werden ersetzt durch ein dünnes, langes, unten ausgezogenes, oben trichterförmig erweitertes Röhrchen, das im Innern des Linneman'schen Aufsatzes durch die Platindrahtnetze gesteckt wird. Der Apparat wirkt genau wie der Glinsky'sche, ist aber nicht so zerbrechlich, leicht zu reinigen und sehr leicht herzustellen.

Will.

Zur Nicotinbestimmung von R. Kissling (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 514). Der Verfasser gibt eine absprechende Kritik der Skalweit'schen Nicotinbestimmung (siehe *diese Berichte XIV*, 1582).

Will.

453. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

H. Precht in Neu-Stassfurt bei Stassfurt. Verfahren zur Darstellung von Magnesia, Kaliumsulfuret und Kaliumsulfat aus Kaliummagnesiumsulfat. (D. P. 15747 vom 8. März 1881.) Die Darstellung von Kaliumsulfat aus Kaliummagnesiumsulfat durch Glühen mit Kohle, entsprechend der Gleichung:

$2(K_2SO_4 \cdot MgSO_4) + C = 2K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + CO_2$, welche von Schwarz (Dingl. Polyt. Journ. 219, 352) angegeben ist, wird, um eine rasche und vollständige Zersetzung des Doppelsalzes zu erhalten, dahin abgeändert, dass beim Glühen mit Kohle erst Kaliumsulfid gebildet wird, welches dann in erhöhtem Maasse auf Kaliummagnesiumsulfat zersetzend einwirkt.

1. Kaliumsulfid beziehungsweise -bisulfid wird durch Glühen von Kaliummagnesiumsulfat mit Kohle nach folgenden Gleichungen dargestellt:

