ist mein sogenannter Butterwäger, welchen die Firma Orobio de Castro & Co. in Amsterdam in den Handel bringt. Bei der Ausführung dieser Versuche ist mir der Assistent, Herr W. Heubach, sehr behülflich gewesen.

Reichsversuchsstation zu Wageningen in Holland, 7. März 1881:

Kleinere Mittheilungen.

Von

Ed. Donath und Jos. Mayrhofer

in Leoben.

I. Ueber die Reactionen und die Nachweisung des Glycerins.

Bei den bekanntlich sehr zahlreichen und sich immer mehrenden Anwendungen des Glycerins in der Technik und Pharmacie dürfte häufig zum mindesten der qualitative Nachweis desselben in den verschiedenartigsten Gemischen zur Aufgabe gestellt werden. Wir haben daher die bisher angegebenen, zur Auffindung desselben mehr oder minder geeigneten Reactionen geprüft und diese, nebst einigen selbst gefundenen Eigenschaften, sowie den in den meisten Fällen einzuschlagenden Weg zur Nachweisung des Glycerins im Folgenden beschrieben.

Das Glycerin besitzt, wenn es auch völlig neutral reagirt, doch den Charakter einer sehr schwachen Säure, wie dies bei Körpern, die mehrere Hydroxylgruppen im Molekül enthalten *), häufig anzutreffen ist. Es löst bekanntlich nicht nur viele Metalloxyde, wie Kalk, Baryt etc., sondern bildet auch mit mehreren wirkliche Verbindungen nach constanten Gewichtsverhältnissen, z. B. mit Bleioxyd (Morawski); die Fällung von Wismuthlösungen durch Wasser wird durch Glycerin beeinträchtigt, die von Antimonlösungen durch einen entsprechenden Glycerinzusatz gänzlich hintangehalten.

Am besten lässt sich aber der saure Charakter des Glycerins durch folgenden, von Hager**) beschriebenen Versuch zeigen. Eine Borax-

*) Bekanntlich gibt das alkalisch reagirende, gewöhnliche Dinatriumphosphat mit Lithiumchlorid freie Salzsäure, welche Thatsache sich nach Maly aus der Säurewirkung des noch ungesättigten Hydroxyls erklären lässt.

**) Hager, Pharm. Centralh. 1881, S. 8.

lösung reagirt bekanntlich alkalisch, und bläut die Lackmustinctur; Glycerin reagirt neutral. Bringt man aber eine mit etwas Lackmustinctur gebläute Glycerinlösung mit einer ebenso gefärbten Boraxlösung zusammen, so wird die Flüssigkeit roth. Ebenso wird eine durch Corallin roth gefärbte Boraxlösung durch Glycerin gelb. Dies kann nur dadurch bewirkt werden, dass die Borsäure durch Glycerin deplacirt wird. Erwähnenswerth sind die von uns beobachteten Veränderungen der angeführten Flüssigkeiten beim Erhitzen. Die Lackmustinctur enthaltende roth gefärbte Mischung von Boraxlösung und Glycerin wird beim Kochen blau, die gleiche durch Corallin gelb gefärbte Mischung aber roth. Beim Abkühlen, z. B. durch Einstellen in kaltes Wasser, erscheinen rasch wieder die ursprünglichen Färbungen der Flüssigkeiten. Es ist dies dadurch erklärlich, dass die bei gewöhnlicher Temperatur durch Glycerin in Freiheit gesetzte Borsäure in der Kochhitze wieder das Glycerin deplacirt unter Rückbildung des alkalisch reagirenden Natriumborates.

Aus kochender ammoniakalischer Silberlösung wird durch völlig reines Glycerin kein Silber ausgeschieden; es ist deshalb die betreffende mehrfach bekämpfte Anforderung der deutschen Pharmacopoe*) an ein reines Glycerin vollständig gerechtfertigt. Auf Zusatz von Kali oder Natronlauge zu obiger Lösung erfolgt jedoch beim Kochen sofort die Ausscheidung des Silbers. Aus einer Lösung von Platinchlorid in überschüssigem Aetznatron wird durch Glycerin beim Erhitzen das Platin als feines, schwarzes Pulver ausgeschieden. Wir haben untersucht, ob sich diese zwei Reactionen nicht zu einem der Fehling'schen Zuckerbestimmungsmethode ähnlichen Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Glycerins in seinen wässrigen Lösungen benutzen lassen, erhielten aber bei den ersten Versuchen sehr abweichende Resultate, so dass wahrscheinlich in diesem Falle die Quantitäten der ausgeschiedenen Metalle jedenfalls sehr von der Concentration der Lösungen, namentlich aber von dem Zusatze an freiem Alkali abhängig sind. Es ist aber immerhin noch möglich, dass bei gehöriger Berücksichtigung aller beeinflussenden Umstände sich dennoch auf die zwei angeführten Reactionen ein solches Verfahren basiren lassen wird.

Charakteristisch für das Glycerin ist das Verhalten einer alkalischen Lösung desselben gegen Kaliumpermanganat oder ein Mangansalz. Wäh-

*) Siehe Fehling's neues Handwörterbuch der Chemie, Art. Glycerin.

rend das Kaliumpermanganat bekanntlich durch die meisten organischen Substanzen auch in alkalischer Lösung reducirt und deshalb die über dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat (?) stehende Flüssigkeit farblos wird, ist dies beim Glycerin nicht der Fall.

Setzt man zu einer mit Kali- oder Natronlauge versetzten Glycerinlösung etwas Chamäleonlösung, so verschwindet die violette Farbe der letzteren, die Flüssigkeit wird aber tief granat- bis braunroth, ohne dass jedoch (bei entsprechenden Verhältnissen) die Ausscheidung eines Niederschlages erfolgt. Setzt man einer kalischen Glycerinlösung einige Tropfen irgend einer Manganlösung zu und schüttelt, so tritt ebenfalls bald granatrothe Färbung ein. Es beruhen diese Reactionen wahrscheinlich auf der Bildung einer Verbindung, die identisch oder ähnlich ist mit den von Schottländer*) beschriebenen Glycerinmanganiten.

Das Eintreten letztbeschriebener Reactionen wird nicht verhindert durch Alkohol, Rohrzucker, Weinsäure und Citronensäure, wohl aber durch Traubenzucker und Milchzucker.

Die schönste und empfindlichste Reaction aber beruht auf der Bildung des von C. Reichl**) entdeckten Glycereins $C_9H_{10}O_2$. Bringt man in eine trockene Eprouvette zwei Tropfen Glycerin, zwei Tropfen (vorher verflüssigten) Phenols und dasselbe Quantum concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Eprouvette sehr vorsichtig über der Flamme, so dass jedoch die Temperatur gewiss 120^0 erreicht hat, so bemerkt man bald die Bildung einer braungelben festen Masse in der harzartigen Schmelze. Setzt man nach dem Abkühlen etwas Wasser und einige Tropfen Ammoniak hinzu, so löst sich die entstandene, feste, braungelbe Masse mit prachtvoll carminrother Farbe auf. Leider wird das Erkennen dieser schönen Reaction schon durch verhältnissmässig geringe Mengen von Zucker oder ähnlichen organischen Substanzen verhindert, indem die dann durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildeten kohligen Substanzen sich in Ammoniak mit intensiv gelbbrauner Farbe lösen und dadurch die Farbe der ammoniakalischen Glycereinlösung verdecken.

Nach C. Barbsche***) wird die blaue Färbung, welche Carbol-säure selbst in grosser Verdünnung (2 Tropfen in 4000—5000 Wasser) mit einem Tropfen Eisenchlorid gibt, durch Zusatz von 6—8 Tropfen Gly-

*) Neues Handwörterbuch der Chemie **3**, 420.

) Dingler's polyt. Journ. **235, 232.

***) Chemiker-Ztg. **5**, 183 aus D.-Amerik. Apoth.-Ztg. 1881, p. 22.

cerin wieder zum Verschwinden gebracht oder, wenn Glycerin vorhanden war, verhindert.

Bei grösserer Verdünnung und grösseren Mengen von Zucker und Extractivstoffen und bei dunkel gefärbten Flüssigkeiten überhaupt soll erst vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft, dann der Rückstand mit Alkohol-Aether extrahirt, eingedampft und wieder mit Wasser aufgenommen werden. Die Prüfung dieser Angaben ergab, dass die blaue Färbung, welche auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid zu der verdünnten, wässrigen Carbolsäurelösung eintritt, durch tropfenweisen Zusatz von Glycerin thatsächlich durch Grün in Gelb übergeht, dass aber dazu relativ zu grosse Mengen von Glycerin nothwendig sind. Da ausserdem Rohr- und Milchzucker eine gleiche Wirkung ausüben, so stösst die Anwendung der Reaction auf dieselben Schwierigkeiten, die überhaupt bei Nachweisung des Glycerins neben Zuckerarten vorhanden sind, und selbst wenn man die Trennung derselben in der von Barbsche vorgeschlagenen Weise vornimmt, wird man in vielen Fällen zu wenig Glycerin erhalten, um die angeführte Reaction mit genügender Schärfe wahrnehmen zu können.

Nach Senier und Lowe*) gibt Borax mit einer glycerinhaltigen Substanz befeuchtet in der Bunsen'schen Flamme die charakteristische grüne Färbung der flüchtigen Borverbindungen. (Glycol und Erythrit sollen dieselbe Reaction geben.) Versuche bestätigten, dass dieses Verhalten sich thatsächlich in vielen Fällen zur raschen Nachweisung des Glycerins eignet, falls man sich mit dieser einen Reaction begnügen will.

Erhitzt man entwässertes Glycerin mit Phosphorsäureanhydrid oder saurem schwefelsaurem Kali, so entwickelt sich bekanntlich Acrolein. Obwohl letzteres selbst bei geringeren Mengen von Zucker neben dessen Zersetzungsproducten durch den stechenden Geruch erkennbar ist, kann man doch dieses Verhalten zur Nachweisung des Glycerins nicht benutzen.

Wie man sieht, mangelt es beim Glycerin nicht an für dasselbe mehr oder weniger charakteristischen Reactionen; allein deren Wahrnehmung wird immer durch gleichzeitig vorhandene organische Substanzen, insbesondere Zuckerarten, beeinträchtigt oder gänzlich verhindert. Wohl lässt sich bei Flüssigkeiten, die über 2% Glycerin enthalten, die grüne Flammenfärbung, welche Borax und Glycerin bewirken, meist leicht erhalten, indem man dieselben mit überschüssiger Boraxlösung nahezu

*) Fittica's Jahresbericht 1878, p. 1074.

eindampft und den zähen Rückstand einfach am Platinöhr in die Flamme bringt; allein durch diese eine Reaction ist das Glycerin wohl zu wenig charakterisirt, so dass man fast immer zum Zwecke der Anstellung weiterer Reactionen erst eine Abscheidung des Glycerins vornehmen muss, wobei es sich meist um dessen Trennung von Zuckerarten, Dextrin, organischen Säuren, Eiweiss und Extractivstoffen handelt. Zu diesem Zwecke sind bekanntlich zweierlei Methoden vorgeschlagen worden; solche, bei welchen die zu prüfenden Flüssigkeiten nach Zusatz verschiedener Basen, wie Kalk, Magnesia, Bleioxyd, zur Ueberführung der organischen Säuren und der Zuckerarten in in Alkohol unlösliche Verbindungen eingedampft und der Rückstand mit Alkohol oder einem Alkohol-Aethergemisch extrahirt wird, oder die directe Abscheidung des Glycerins durch Ausschütteln mit einer Mischung von Alkohol und Aether*) aus der (mit Barytwasser) etwas alkalisch zu machenden Flüssigkeit.

Letztere Methode wäre zwar sehr einfach, ist aber sehr wenig brauchbar; denn erstens ist die Löslichkeit des Glycerins in dem Alkohol-Aethergemisch im Verhältniss zu der im Wasser eine geringe, so dass man zu wiederholtenmalen mit grösseren Mengen des Gemisches ausschütteln muss, um den grössten Theil des vorhandenen Glycerins zu erhalten, und dann enthält das nach dem Verdunsten des alkohol-ätherischen Auszuges zurückbleibende Glycerin stets geringe Mengen von Zucker, welche jedoch hinreichend sind, um die meisten der angegebenen Reactionen, insbesondere die Glycereinbildung, nicht scharf erkennen zu lassen. Man schlägt deshalb stets eine der erstgenannten Methoden ein, indem man am einfachsten und zweckmässigsten in folgender Weise verfährt:

Die zu prüfende Flüssigkeit wird nach Zusatz einer von dem Gehalt an Zucker abhängenden, grösseren oder geringeren Menge von gebranntem, zu Pulver zerfallenem Kalk und eben so viel feinem Seesand auf dem Wasserbade bis zur teigigen Consistenz abgedampft. Nach dem Erkalten bildet der Rückstand eine harte, mitunter schwierig von der Schale zu trennende Masse, welche man pulverisirt und in einem verschlossenen Kölbchen mit 80—100 cc einer Mischung gleicher Volumina absoluten Alkohols und Aethers auszieht. Nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung erhält man das Glycerin, welches zwar stets etwas

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 292; diese Zeitschr. **17**, 381; siehe auch Barfoed, qualitative organische Analyse, S. 273.

gelblich gefärbt, aber zuckerfrei*) ist. Mit diesem stellt man nun die Reichl'sche Glycereinreaction, welche schon bei Anwendung von zwei Tropfen des Rückstandes deutlich zu erkennen ist, an. Man erhitze sehr vorsichtig bis grade die Bildung einer festen Masse in der Schmelze eintritt, spüle nach dem Erkalten die Eprouvette vorsichtig mit etwas kaltem Wasser aus, um die in Wasser löslichen färbenden Producte der Zersetzung der verunreinigenden Substanzen grösstentheils zu entfernen, und setze nun dem Rückstand einige Tropfen Ammoniak zu, wobei sofort die schön rothe Färbung entweder ganz rein oder wenig nüancirt durch die braungelbe Lösung genannter Zersetzungsproducte eintritt. Da man zur Anstellung dieses Versuches nur zwei Tropfen des Rückstandes gebraucht, so bleibt immer noch genug desselben übrig, um auf die Flammenfärbung von damit befeuchtetem Borax und meistens auch um auf den Eintritt der sauren Reaction zugesetzter Boraxlösung zu prüfen. Zu diesem Zwecke bringt man einen Tropfen des Rückstandes und einen Tropfen Boraxlösung neben einander auf eine Porzellanplatte, färbt beide mit Läckmustinctur und bringt sie nun zum Zusammenfliessen, wobei die Umwandlung von Blau in Roth deutlich zu erkennen ist.

II. Zur Scheidung des Cadmiums.

Bekanntlich gilt das Schwefelcadmium für sowohl in Schwefelammonium als in fixen Alkalisulfiden unlöslich und Follenius**) bestätigt dies noch in seiner letzten ausführlichen Mittheilung über das Cadmium in analytischer Beziehung. Ditte***) theilt nun mit, dass das Schwefelcadmium zwar nicht in Schwefelkalium, wohl aber in Schwefelammonium in nicht unbeträchtlicher Menge löslich sei und dass der in einer sehr verdünnten Cadmiumlösung durch Schwefelammonium entstehende Niederschlag sich im Ueberschuss des letzteren löse. Die Löslichkeit steige mit der Temperatur und im Liter des mit Schwefelcadmium gesättigten Schwefelammoniums seien etwa 2 g des ersteren gelöst enthalten. Obwohl nach dem Angeführten die Richtigkeit von Ditte's Angaben

*) Die Gegenwart geringer Mengen von Extractivstoffen beeinträchtigt die Erkennung der Glycereinbildung nicht so sehr wie die von Rohrzucker, welcher bekanntlich von Schwefelsäure rasch unter Bildung kohlgiger Substanz zersetzt wird.

) Diese Zeitschr. **13, 272.

***) Diese Zeitschr. **19**, 80.

schon von vornherein anzuzweifeln war,*) so haben wir doch, da die geschilderten Eigenschaften des Schwefelcadmiums in analytischer Beziehung wichtig sind, noch einige diesbezügliche Versuche angestellt.

Kleine Mengen einer Chlorcadmiumlösung wurden grösseren Mengen, circa 150 cc, gelben Schwefelammoniums zugefügt (und umgekehrt); die Flüssigkeiten wurden nun einige Zeit auf 60—70° erwärmt und abfiltrirt. Dabei war zu beobachten, dass gleich beim Beginne des Waschens der Niederschläge mit warmem oder kaltem Wasser die ablaufenden, früher vollständig klaren Flüssigkeiten sich trübten und auch während des weiteren Waschens stets mehr oder minder, mitunter fast unmerklich, trübe durchgingen; dieses war auch der Fall, als doppelte Filter zur Filtration verwendet wurden. Die abgelaufenen, schwach trüben Filtrate wurden nun mit Essigsäure angesäuert, worauf alsbald die Abscheidung kleiner Mengen des sattgelb gefärbten Schwefelcadmiums neben dem reichlich in bekannter Form ausgeschiedenen Schwefel zu beobachten war.

Bei weiteren Versuchen wurden die heissen Schwefelammoniumlösungen von dem Schwefelcadmium abfiltrirt ohne letzteres zu waschen; das aus den Filtraten nach dem Ansäuern mit Essigsäure sich Abscheidende, (in welchem kein charakteristisch gefärbtes Schwefelcadmium zu beobachten war) wurde nach dem Absitzen abfiltrirt und mit verdünnter Salpetersäure erwärmt; in der filtrirten und zur Entfernung der Salpetersäure eingedampften Lösung konnte kein Cadmium nachgewiesen werden.

Die Angaben Ditte's über die beträchtliche Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium sind daher nicht begründet; ob dieselben jedoch auf die angeführten Eigenschaften des durch Schwefelammonium gefällten Cadmiumsulfides, beim Waschen durch's Filter zu gehen, zurückzuführen sind, sei damit nicht entschieden; thatsächlich kommt diese Eigenschaft nicht nur, wie schon lange bekannt, dem durch kohlen-saures Natron aus Cadmiumlösungen gefällten Niederschlage, sondern nach Follenius auch anderen Präcipitaten des Cadmiums zu.

Das mit fixen Alkalisulfiden in der Hitze gefällte Schwefelcadmium geht beim Waschen mit heissem oder kaltem Wasser nicht durch's Filter und deshalb sollten zur Gruppentrennung des Cadmiumsulfides von den Schwefelmetallen der sechsten Gruppe jedenfalls nur fixe Alkalisulfide anstatt des Schwefelammoniums benutzt werden.

*) Vergl. hierzu: Ueber die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium von H. Fresenius, diese Zeitschr. **20**, 236. D. Red.

Im Anschluss an diese Notiz sei noch die jüngst von Vortmann*) beschriebene, aber bereits von E. Zettnow**) im Princip angegebene Methode zur Trennung von Kupfer und Cadmium empfohlen, welche darauf beruht, dass aus salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung durch unterschwefligsaures Natron nur Kupfer als Sulfür gefällt wird, Cadmium aber nicht; angestellte Versuche ergaben, dass dieselbe bei grosser Schärfe zugleich eine der bequemsten und sichersten Methoden zur Scheidung der beiden Metalle ist.

III. Auffindung kleiner Mengen von Nickel und Kobalt neben einander.

Die Auffindung dieser Metalle nach den im Allgemeinen hierfür gebräuchlichen Methoden wird bekanntlich dann etwas unsicher, wenn eines derselben in kleinen Mengen neben relativ grossen Mengen des andern vorhanden ist, und man pflegt häufig, je nach dem vorliegenden Falle, ein bestimmtes Verfahren einzuschlagen.***) Das im Folgenden beschriebene gestattet nun sowohl kleine Mengen Nickel neben viel Kobalt, als umgekehrt kleine Mengen Kobalt neben viel Nickel zu erkennen. Es beruht darauf, dass Nickeloxydul mit Natronlauge und Jod gekocht unverändert bleibt, während Kobaltoxydul dabei sehr rasch in braunschwarzes Kobaltoxyd übergeht. Das ausgewaschene, alkalifreie Nickeloxydul löst sich in Ammoniak und Salmiaklösung schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theile auf, nicht aber Kobaltoxyd. Man löst demnach den beim systematischen Gang der Analyse erhaltenen Niederschlag, der aus den Sulfiden von Nickel und Kobalt bestehen kann, in möglichst wenig Salpetersäure auf, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und einer entsprechenden Menge festen Jods und kocht. Bei Gegenwart von wenig Nickel neben viel Kobalt ist der Niederschlag braun bis braunschwarz, körnig, leicht absitzend, — im entgegengesetzten Falle ist er entweder fast so wie reines Nickeloxydul oder schmutzig graugrün gefärbt. Er wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausge-

*) Monatshefte für Chemie 1880, S. 952.

) Poggendorff's Annalen **130, 328.

***) Die jüngst von Fr. Reichel (diese Zeitschr. **19**, 468) angegebene, sehr gute Reaction zur Nachweisung kleiner Kobaltmengen neben viel Nickel, über deren Princip Reichel nichts Bestimmtes angibt, beruht jedenfalls auf der Bildung von kobaltsaurem Alkali. Siehe Cl. Winkler, Journ. f. prakt. Chemie **91**, 213.

waschen, sodann mittelst des Spatels oder durchs durchstossene Filter in eine Eprouvette gebracht, hier mit Ammoniak und etwas Salmiaklösung gegen eine Minute geschüttelt und sodann abfiltrirt. Das Filtrat, welches nur Nickel enthalten kann, wird mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt; eine sofort eintretende dunkelbraune Färbung, eventuell ein zugleich entstehender schwarzer Niederschlag, zeigt das Nickel an. Der Rückstand auf dem Filter, der Kobalt neben dem Rest des Nickels enthält, wird noch einigemal mit etwas Ammoniak übergossen, sodann mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, in einigen Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Stückchen festen Aetzkalis gekocht. Nach dem Absitzen des Niederschlages ist nun die blaue Lösung von kobaltsaurem Alkali zu beobachten, welche sich beim Stehen an der Luft jedoch bald unter Abscheidung von braunem Kobaltoxyd zersetzt.

Ueber Aschengehalt von Coke.

Von

A. Wagner.

In einer kurzen Notiz hatte ich in dieser Zeitschrift*) einige von Herrn Dr. Muck angeführte Bemerkungen**) über Aschenbestimmung in Steinkohle als auch durch meine Erfahrungen völlig bestätigt erklärt und den von ihm aufgestellten Satz, dass die Einäscherung von Coke einen viel höheren Hitzgrad und bedeutenderen Zeitaufwand als die von Steinkohle erfordert, mit einigen Zahlen belegt.

Trotz dieser völligen Uebereinstimmung unserer Ansichten hat Herr Dr. Muck aus mir unbegreiflichen Gründen eine Kritik***) besagter Notiz in einer Schreibweise folgen lassen, die mich eigentlich jeder Antwort überheben würde. Keine Silbe würde ich auch mit Herrn Dr. Muck weiter verloren haben, wenn er bloß von mir Aufgestelltes nach seinem Geschmacke kritisirt hätte. Das aber kann ich nicht ruhig hinnehmen, dass er Sätze, welche ich gar nicht gebraucht, und Anschauungen, welche ich gar nicht habe, mir andichten und unterschieben will.

*) Diese Zeitschrift **19**, 432.

) Diese Zeitschrift **19, 131.

***) Diese Zeitschrift **20**, 178.