schen Elementen erzeugter Strom um einen Elektromagneten geleitet wird und durch eine auf dem Princip des Wagner'schen Hammers beruhende Vorrichtung fortwährend abwechselnd unterbrochen und geschlossen wird. Die hierdurch entstehenden Vibrationen des Ankers werden nun zum Treiben eines aus zwei Platten und einer übergespannten Kautschukmenbran gebildeten kleinen Blasebalges verwandt. Der von diesen erzeugte Luftstrom genügt für eine Gebläselampe oder für Löthrohrversuche völlig.

Einen Probenehmer zur Erlangung gleichmässiger Durchschnittsmuster aus Haufwerken feinkörnigen Materials hat Kroupa*) empfohlen. Der Verfasser sucht durch seine Construction zu erreichen, dass Theile aus allen Höhenlagen des Haufens entnommen werden, was bei den gewöhnlich angewandten einfachen cylindrischen Probestechern häufig durch Verstopfung verhindert wird. Kroupa bringt deshalb in einem Cylinder, auf welchen oben ein weiteres Gefäss aufgesetzt ist, eine mittelst einer Kurbel drehbare Schnecke an. Während des Hinabdrückens des mit zwei Handhaben versehenen Cylinders in das Material wird die Schnecke gedreht und befördert so die Theile aus den durchschnittenen Schichten nach oben in das weitere Sammelgefäss. Ist der Apparat hinreichend tief eingesenkt, so wird er herausgezogen und durch umgekehrtes Drehen der Schnecke in ein untergestelltes Gefäss entleert. Zum leichteren Eindringen ist sowohl der untere Rand des Rohres, als auch das Ende der Achse, auf welcher die Schnecke sitzt, geschärft.

Zur Aufbewahrung von Gummischläuchen)** wird empfohlen, dieselben aufgerollt in Wasser zu legen, in welchem etwas Salz gelöst ist.

Zur Kenntniss der Indicatoren. D. B. Dott***) erhielt bei Anwendung von Methylorange, je nachdem er dasselbe in mehr oder minder reiner Form anwandte, verschiedene Resultate und räth, weil Methylorange im Handel unrein vorkommt, zu dem altbewährten Lackmus zurückzukehren. Dem gegenüber erinnert A. H. Allen†) daran, dass jeder

*) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1889 Nr. 21; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung 48, 301.

**) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland 28, 781.

***) Pharm. Journ. and Trans. [3.] 982, 849; durch Chemisches Centralblatt [4. F.] 1, II, 53.

†) Pharm. Journ. and Trans. [3.] 985, 902; durch Chemisches Centralblatt [4. F.] 1, II, 53.

der drei Indicatoren, Methylorange, Phenolphthalein und Lackmus, seine besondere Verwendung hat und durch keinen anderen Indicator ersetzt werden kann. Unter Bezugnahme auf die Arbeit von R. T. Thompson*) hebt der Verfasser die Vorzüge der drei genannten Indicatoren hervor; bei Methylorange ist wesentlich, dass es gegen schwache Säuren unempfindlich ist. Wenn nur unreines Methylorange zur Verfügung steht, so lässt es sich durch Fällen der heissen concentrirten Lösung mit Salzsäure und Auflösung des ausgewaschenen Niederschlags in Ammoniak leicht reinigen.

Zur Bereitung der schon wiederholt in Vorschlag gebrachten Blauholztinctur, die eine viel schärfere Endreaction als andere Indicatoren zeigen soll, empfiehlt E. Dieterich**) 1 Theil geraspelttes Blauholz mit 20 Theilen 90 procentigem Alkohol zu behandeln und das saure Filtrat mit Normal-Ammoniak genau zu neutralisiren.

Die Empfindlichkeit verschiedener Farbstoffe gegen freie Säuren hat P. Giacosa***) studirt.

Der Verfasser benutzte wässrige Farbstofflösungen von der Concentration 0,025 pro Mille und verdünnte zu jedem Versuche je 1 cc mit 10 cc Wasser. Er erhielt folgende Werthe:

1. Versuche mit Methylviolett:

$\frac{1}{10}$ Normalsäure	Verwandte Menge zur Erzielung der Endreaction	Entspricht Grammen
Salzsäure	0,2 cc	0,0072
Schwefelsäure	0,3 „	0,0147
Salpetersäure	0,2 „	0,0126
Phosphorsäure	0,5 „	0,0163
Weinsäure	0,5 „	0,0375
Citronensäure	0,6 „	0,0576
Oxalsäure	0,4 „	0,0180
Milchsäure	0,7 „	0,315
Ameisensäure	0,8 „	0,368

*) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 58.

) Helfenberger Annalen 1888; durch Pharm. Zeitschrift für Russland **28, 328.

***) Annali di Chim. e di farm. Gen. 1889, Nr. 1; durch Archiv der Pharmacie **227**, 519.

2. Versuche mit Tropaeolin:

$\frac{1}{10}$ Normalsäure	VerwandteMenge zur Erzielung der Endreaction	Entspricht Grammen
Salzsäure	0,2 cc	0,0072
Schwefelsäure	0,3 "	0,0147
Salpetersäure	0,2 "	0,0126
Phosphorsäure	0,3 "	0,0097
Weinsäure	0,4 "	0,0300
Citronensäure	0,5 "	0,0480
Oxalsäure	0,2 "	0,0090
Milchsäure	0,4 "	0,0180
Ameisensäure	0,6 "	0,0276

3. Versuche mit Congoroth:

$\frac{1}{100}$ Normalsäure	VerwandteMenge zur Erzielung der Endreaction	Entspricht Grammen
Salzsäure	0,2 cc	0,00072
Schwefelsäure	0,2 "	0,00098
Salpetersäure	0,2 "	0,00126
Phosphorsäure	0,2 "	0,00064
Weinsäure	0,3 "	0,00225
Citronensäure	0,3 "	0,00288
Oxalsäure	0,3 "	0,00135
Milchsäure	0,3 "	0,00135
Ameisensäure	0,3 "	0,00082
Essigsäure	0,3 "	0,00180

Wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Congoroths wurden für dasselbe nur $\frac{1}{100}$ Normalsäuren angewandt.

Ueber das Verhalten von Phenolphthalein zu Ammoniak hat J. H. Long*) eingehende Studien gemacht, welche die schon früher erwähnten Mittheilungen desselben Verfassers**) vervollständigen und bestätigen.

Bekanntlich ist der Farbumschlag, den Phenolphthalein beim Uebergang von der sauren zur alkalischen Reaction zeigt, bei Gegenwart von Ammon ein weniger scharfer gegenüber dem bei alleiniger Einwirkung

*) American chemical Journal **11**, Nr. 2; vom Verfasser eingesandt.

) Vergl. diese Zeitschrift **27, 54.

von fixen Alkalien. Er tritt erst ein, wenn eine gewisse Menge von freiem Ammon vorhanden ist, und aus diesem Grunde ist das Phenolphthalein ja auch bei Anwesenheit von Ammoniak nicht als Indicator verwendbar.

Der Verfasser fand, dass der Einfluss des Ammoniaks abhängig ist von der Temperatur, der Menge des vorhandenen Ammoniaks und der Menge des Indicators. Jeden dieser Punkte studirte er in einer besonderen Versuchsreihe, bei welchen er Chlorammonium zu der Säure setzte und mit Natronlauge neutralisirte.

Zu der ersten derselben benutzte der Verfasser halbnormale Salzsäure und halbnormale Natronlauge und eine Chlorammoniumlösung, die im Liter 100 *g* des Salzes enthielt. Zu jedem Versuche wurden 25 *cc* Säure abgemessen, 10 *cc* der Chlorammoniumlösung, 65 *cc* Wasser und einige Tropfen Phenolphthalein zugesetzt. Etwas weniger als 25 *cc* Natronlauge wurden dann aus einer Bürette zufließen gelassen, das Ganze bis zur gewünschten Temperatur abgekühlt und dann mehr Natronlauge zugefügt, bis die Flüssigkeit eine deutlich rothe Farbe zeigte. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

Temperatur	$\frac{1}{2}$ n. NaOH	Temperatur	$\frac{1}{2}$ n. NaOH
6,5 °	26,2 <i>cc</i>	49,5 °	29,9 <i>cc</i>
13,5 °	27,0 «	62,0 °	31,0 «
22,5 °	27,6 «	69,1 °	32,0 «
30,0 °	28,1 «	76,0 °	32,8 «
38,0 °	28,7 «		

Die Endreaction war in keinem Falle so scharf, als wenn man Säure allein mit Natronlauge titirt.

Die zweite Versuchsreihe zeigt den Einfluss der Ammoniakmenge. Zu derselben wurde Normal-Salzsäure und Normal-Natronlauge verwandt und jedesmal eine bestimmte Menge Chlorammoniumlösung zugegeben. 25 *cc* Säure wurden abgemessen, Chlorammonium und dann Wasser bis zu 100 *cc* zugesetzt, 1 *cc* einer einprocentigen Phenolphthaleinlösung zugefügt und Normal-Natronlauge bis zur Rothfärbung zufließen gelassen. Die im Becherglas befindliche Lösung wurde auf 0° abgekühlt und ebenso die in der Bürette befindliche Lauge auf annähernd dieselbe Temperatur gebracht. Für jede Mischung wurden drei Versuche ausgeführt. Die Endreaction war hier schärfer. Die folgenden Zahlen geben die Mittel von je drei Versuchen:

No.	HCl	NH ₄ Cl	H ₂ O	verbr. cc NaOH
1	25 cc	5 cc	70 cc	25,00
2	25 «	10 «	65 «	25,08
3	25 «	15 «	60 «	25,20
4	25 «	25 «	50 «	25,28
5	25 «	30 «	45 «	25,37
6	25 «	50 «	25 «	25,68

Bei Anwesenheit geringer Mengen von Chlorammonium und bei genügender Kühlung ist der Mehrverbrauch nur ein ganz geringer; derselbe ist aber um so grösser, je mehr Ammonsalze vorhanden und je höher die Temperatur ist.

Bei einer Temperatur von 20° C. wurden folgende Resultate erhalten:

No.	HCl	NH ₄ Cl	H ₂ O	verbr. cc NaOH
1	25 cc	5 cc	70 cc	25,22
2	25 «	10 «	65 «	25,38
3	25 «	15 «	60 «	25,61
4	25 «	20 «	55 «	25,82
5	25 «	25 «	50 «	25,98

Ein grösserer Zusatz des Indicators verringert den Mehrverbrauch an Lauge sehr, so dass man, wenn die Menge des Ammonsalzes nicht zu gross ist, annähernd richtige Resultate erhält. Zu diesen Versuchen wurden 25 cc Säure mit 5 cc Chlorammonium versetzt und mit Normal-Natronlauge titirt. Die Temperatur betrug 20° C.

1. 2 cc Phenolphthaleïn 25,12 cc NaOH

2. 4 « « 25,02 « «

3. 6 « « 25,00 « «

Bei directer Titration der Salzsäure mit Ammoniak unter Anwendung von nur einigen Tropfen Phenolphthaleïn war die Endreaction nicht deutlich, bei grösserem Zusatz des Indicators war sie besser, trat aber auch immer erst bei einem Ueberschuss an Lauge ein.

Die angeführten Verhältnisse würden sich am einfachsten so erklären lassen, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphthaleïn ausser der rothen, durch die Wirkung alkalischer Körper immer entstehenden Substanz sich noch ein zweiter nur wenig gefärbter Körper bildete. Long ist der Ansicht, dass das von Bayer entdeckte Phenoldiimidophthaleïn, welches dieser Autor beim Erhitzen von Ammoniak und Phenol-

phtalein in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 160—170° erhielt, sich auch bei niedrigerer Temperatur bilden kann und die Ursache der besprochenen Erscheinungen ist.

Die Einwirkung von Ammoniak und Phenolphtalein vollzieht sich nach der Gleichung

Das Phenoldiimidophtalein ist ein schwach gefärbter, in Alkalien ohne Farbe löslicher Körper, der sich in Säuren bei hoher Temperatur unter Bildung von Phenolphtalein und Ammoniaksalz löst:

Zum Beweise, dass sich der Körper auch schon bei niedriger Temperatur bildet, führte Long folgende Versuche aus:

3 g Phenolphtalein wurden mit 30 cc starkem Ammoniak bei 160° in verschlossener Röhre erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde dieselbe geöffnet, der Inhalt mit Salzsäure neutralisirt, der abfiltrirte gummi-ähnliche Niederschlag nach vollständigem Auswaschen mit Wasser in 90procentigem Alkohol gelöst, durch Thierkohle filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in gleichen Mengen Benzin und Alkohol gelöst, verdampft und um das Lösungsmittel vollständig zu entfernen auf 120° erhitzt. Das zurückbleibende Product war ein nur schwach gefärbter, aus feinen, nadelförmigen Krystallen bestehender Körper.

Bei einem zweiten Versuch wurde in allen Beziehungen ebenso verfahren, nur wurde statt der Erhitzung auf 160—170° C. 15 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und bei einem dritten Versuch wurden die beiden Körper vier Tage ohne Erwärmung mit einander stehen gelassen.

Die auf diesen verschiedenen Wegen bereiteten Producte verhielten sich gegen Säuren, wie gegen Alkalien ganz gleich. Mit Salzsäure auf 110° C. erhitzt, fand die schon oben erwähnte Bildung von Phenolphtalein und Ammoniaksalz statt.

Die verschiedenen Bereitungsweisen lassen demnach erkennen, dass das Phenoldiimidophtalein sowohl in der Kälte als auch in der Wärme gebildet wird, in der Wärme aber bedeutend schneller als in der Kälte, und es erhellt hieraus, warum man bei genügender Abkühlung auch richtigere Resultate bei der Titration mit Ammoniak findet.