

XCII.

N o t i z e n.

1) *Ueber die vermeintliche Identität der Oxyphensäure mit dem farblosen Hydrochinon.*

Von Prof. Dr. Rud. Wagner.

Es ist in der jüngsten Zeit in dies. Journ. Bd. LXVII, p. 166 die Vermuthung ausgesprochen worden, es möchten wohl die Oxyphensäure und das farblose Hydrochinon identisch seien. Vergleicht man die Eigenschaften und die Zusammensetzung beider Körper, so wird man allerdings veranlasst, eine Identität zu vermuthen. So ging es auch mir im Jahre 1851, als ich die Oxyphensäure aus der Gerbsäure des Gelbholzes darstellte und untersuchte. In meiner auf diese Untersuchung sich beziehenden Abhandlung*) findet sich genau angegeben, wodurch sich die Oxyphensäure von dem Hydrochinon unterscheidet. Später haben ich und Hugo Müller (jetzt Assistent bei Herrn Delarue in London), unabhängig von einander, diese Versuche fortgesetzt und als Resultat erhalten, dass beide Körper wesentlich von einander verschieden sind.

Die Oxyphensäure lässt sich unverändert sublimiren; das farblose Hydrochinon zersetzt sich bei plötzlichem Erhitzen zum Theil in Chinon und grünes Hydrochinon.

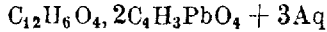
Die Oxyphensäure wird durch Kalilösung unter Mitwirkung der Luft nach einigen Minuten schon in eine Humussubstanz verwandelt; das Hydrochinon wird durch Kali nur schwierig verändert. Nach der älteren Methode wird letzteres sogar mit Hülfe von Kali dargestellt und dadurch von der salicyligen Säure und Benzoësäure befreit.

Unterchlorigsaure Alkalien zerstören die Oxyphensäure, während sie farbloses Hydrochinon in grünes überführen.

*) Dies. Journ. Bd. LII, p. 461.

Salpetersaures Silberoxyd und chromsaures Kali zersetzen die Oxyphensäure gänzlich; dieselben Reagentien führen bekanntlich eben so wie die unterchlorigsauren Alkalien das Hydrochinon in die grüne Verbindung über.

Essigsäures Bleioxyd giebt mit Oxyphensäure einen Niederschlag von der Formel $C_{12}H_4Pb_2O_4$ (übereinstimmend analysirt von Zwenger, mir, Eissfeldt und H. Buchner). Das farblose Hydrochinon löst sich in einer warmen Lösung von essigsäurem Bleioxyd und giebt beim Erkalten Krystalle, welche nach der Formel



zusammengesetzt sind.

Was in der grünen Flüssigkeit enthalten ist, die sich auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung von Oxyphensäure bildet, wurde von mir nicht untersucht. Das Eisen befindet sich darin als Chlorür. Gegen das Vorhandensein des grünen Hydrochinons spricht die Reaction mit Ammoniak.

Wegen der gänzlich veränderten Richtung meiner Studien ist es mir nicht möglich, diesen Gegenstand, der sicher zur Kenntniss irgend einer Beziehung der Oxyphensäure zu der Chinasäuregruppe führen würde, weiter zu verfolgen. Ich bin jedoch noch im Besitz einiger Unzen von Moringerbsäure und bin gern bereit, mein Material Demjenigen auszuliefern, der den angeregten Gegenstand weiter erforschen will.

2) Ueber die Erdphosphate des Harns.

Von Dr. C. Neubauer,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Gleich nach Beendigung der von mir in dies. Journal (Bd. LXVII, p. 65) veröffentlichten Arbeit: „Ueber die Erdphosphate des menschlichen Harns“ kam im hiesigen Hospital ein weiterer Fall von *Diabetes mellitus* bei einem erwachsenen Manne vor. Die von demselben innerhalb 24 Stunden entleerte Harnmenge belief sich durchschnittlich

auf 9—10 Liter mit einem spec. Gewicht von 1,034 im Mittel. Zucker wurde in 24 Stunden durchschnittlich 626 Grm. entleert. Die Erdphosphate waren im Verhältniss zur normalen Ausscheidung erheblich vermehrt und zwar der phosphorsaure Kalk, wie in dem früher beobachteten Falle, bedeutend im Ueberschuss, im Vergleich zu der phosphorsauren Magnesia vorhanden. Das Mittel von mehreren Bestimmungen war folgendes: Gesammte Phosphate 3,54 Grm. innerhalb 24 Stunden, davon betrug der phosphorsaure Kalk 2,4 Grm., die phosphorsaure Magnesia dagegen 1,14 Grm. (Verhältniss wie 2,1 : 1). Vergleiche hiermit die oben citirte Arbeit pag. 83.

3) *Ueber die Darstellung des Aluminiums.*

Von H. Sainte-Claire Deville.

(*Compt. rend. t. XL, (No. 25.) 1855. p. 1298.*)

Die industrielle Gewinnung der zur Darstellung des Aluminiums dienenden Materialien, nämlich des Chloraluminiums und des Natriums, scheint mir ein gelöstes Problem zu sein.

Das Chloraluminium entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine geglühte Mischung von Thonerde und Steinkohlentheer. Die Operation geht, in einer Gasretorte ausgeführt, leicht und vollkommen vor sich.

Aus meinen Beobachtungen ergibt sich, dass die Wirkung des Chlors und seine vollständige Absorption bei einer höchstens 1—2 Decimeter hohen Schicht der Mischung vollkommen erfolgt. Die Condensation des Chloraluminiums bewerkstellige ich in einer gemauerten, mit Fayance ausgekleideten Kammer. Man erhält es auf diese Weise als eine compacte Masse von bedeutender Dicke, die aus schwefelgelben Krystallen besteht. Dieses Chlorür ist sehr wenig eisenhaltig, es wird bei seiner Benutzung zur Aluminiumgewinnung vollkommen gereinigt,

indem man den Dampf desselben über Eisen, das auf ungefähr 400° erhitzt ist, streichen lässt.

Das Eisenchlorid, welches so flüchtig wie das Aluminiumchlorür ist, wandelt sich in Berührung mit Eisen in Chlorür um und ist als solches wenig flüchtig. Der Dampf des Chloraluminiums verdichtet sich im Apparat zu ungefärbten und durchsichtigen Krystallen.

Das Natrium stelle ich jetzt in grossen und kleinen Gefässen sehr leicht dar. Ich habe mit der grössten Sorgfalt den Einfluss der Temperatur, der erhitzten Flächen und der Geschwindigkeit des Natriumdampfes beim Ausreten aus den Apparaten untersucht und mich überzeugt, dass, wenn man das Verhältniss zwischen der Heizfläche und dem Durchschnitt der Röhren, durch welche der Natriumdampf geht, gehörig regelt, man das Metall bei einer niedrigen Temperatur, vielleicht nahe beim Schmelzpunkt des Silbers, erhalten kann. Gegenwärtig werden schon unsere Cylinder viel weniger erhitzt, als die Gefässe, welche man bei der Fabrikation des Zinks anwendet. In diesem Augenblick beschäftige ich mich damit, Natrium in fortwährend wirkenden Apparaten darzustellen.

Das Umdestilliren des Natriums fällt ganz weg, man erhält es beim ersten Male rein.

Was die Reaction des Chloraluminiums auf das Natrium betrifft, so erfolgt sie noch in Metallröhren, deren Gestalt und Handhabung noch zu wünschen übrig lässt; die Ausbeute ist noch nicht genügend.

4) Ueber das Aluminium von Paris.

Wird dieses Aluminium in Salpetersäure in der Wärme aufgelöst, so bleibt ein braunrother Rückstand — wenn man nicht alles Aluminium auflöst. Wird dieser Rückstand für sich mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so bleibt ein weisses krystallinisches Metall, wahrscheinlich

Kiesel-Alumin, aber der rothe Rückstand löst sich und diese Lösung enthielt *Kupfer**).

Cösfeld, den 18. März 1856.

Fürst zu Salm-Horstmar.

5) *Ueber das Barium.*

Bei seinen weiteren Versuchen über die elektrolytische Darstellung der Erdmetalle gelang es A. Matthiessen (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VIII, p. 294*) nicht, das Barium in Gestalt eines Regulus zu erhalten, sondern stets nur als fein vertheiltes Pulver. Dies hat seinen Grund wahrscheinlich darin, weil bei der Temperatur des schmelzenden Chlorids das Metall die Thonerde und Kieselerde des Pfeifenstiels angreift. Dadurch entsteht Baryterde und diese verhindert die Zusammenschmelzung des Pulvers. Da Jod-, Brom- und Fluor-Barium noch schwerer schmelzbar sind, als Chlorbarium, so ist wenig Hoffnung vorhanden, das Barium elektrolytisch als Regulus zu gewinnen.

Das pulverförmige Barium ist gelb wie Strontium und Calcium, zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur Wasser und oxydirt sich an der Luft vollständig. Mit Platin bildet es eine spröde gelbe Legirung, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Wasser zersetzt unter Hinterlassung von fein vertheiltem Platin und erhalten wird, wenn als negative Elektrode statt des Eisendrahts ein Platindraht gewählt wird.

6) *Ueber Zusammensetzung des Ozons.*

Der Stand der Kenntnisse über Ozone veranlasste Thom. Andrews (*Chem. Gaz. No. 309, p. 339*), neue Untersuchungen darüber anzustellen, namentlich zu erforschen,

*) In einer Probe von Pariser Aluminium wurde eine nicht unbedeutende Menge von Zink gefunden. Erdmann.

ob das durch Elektrolyse des Wassers gewonnene Ozon eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei.

Zuerst elektrolysierte der Verf. Wasser und leitete das entwickelte Ozon durch einen gewogenen Apparat, der einerseits mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung, andererseits concentrirte Schwefelsäure enthielt. Das Gas musste erst durch die Jodkaliumlösung treten, wo Ozon verdichtet wurde und dann durch die H_2S , um sich zu trocknen. Dass das Jodkalium mit Salzsäure versetzt war, hatte seinen Grund in einer Beobachtung des Verf., dass nämlich neben Ozon sich stets etwas Kohlensäure entwickle (woher, sagt der Verf. nicht). Die Gewichtszunahme des Condensationsapparats gab das verdichtete Ozon an und aus dem in Freiheit gesetzten Jod wurde der active Sauerstoff ermittelt.

Folgende Tabelle seiner Versuche giebt der Verf.:

Volum d. elektrolyt. Sauerstoffs.	Gewichtszunahme d. Condensationsappar.	Activer Sauerst. aus dem freien Jod berechnet.
10,2 Litres lieferten	0,0379 Grm.	= 0,0386 Grm.
2,72 " " "	0,0107 " "	0,0100 " "
2,86 " " "	0,0154 " "	0,0138 " "
6,45 " " "	0,0288 " "	0,0281 " "
6,80 " " "	0,0251 " "	0,0273 " "
Summe	0,1179	0,1178

Die Summen, welche übereinstimmen, sind dem Verf. ein Beweis, dass das verdichtete Ozon gleich ist dem activen Sauerstoff, also identisch damit. Allerdings müsste die Summe der Gewichtszunahme die des activen Sauerstoffs um $\frac{1}{25}$, also 0,0047 überstiegen haben, wenn das verdichtete Ozon = H_2 gewesen wäre. Aber die Zahlen jedes einzelnen Versuchs weichen erheblich von einander ab und zwar nach der entgegengesetzten Richtung, wie man hätte erwarten sollen, z. B. Versuch 1 und 5.

Ferner zersetzte der Verf. grosse Quantitäten elektrolytischen Sauerstoffs durch Hitze und fand weder in der vorgeschlagenen Schwefelsäure, noch in der wasserfreien Phosphorsäure eine Spur verdichteten Wassers.

Endlich behandelte er trocknes Sauerstoffgas mit

elektrischen Funken und fand, dass das Gas dieselben Eigenschaften bekommt, wie elektrolytisches sogenanntes Ozon.

Das Ozon wurde zersetzt durch eine Wärme von 237° C., katalytisch durch Mangansuperoxyd, ohne dass Wasser abgeschieden wurde. Es wird nicht durch Wasser absorbiert, ausser wenn es mit andern Gasen hinreichend verdünnt ist, aber dann wird es auch zersetzt; auch wenn man es mit Kalk- und Barytwasser schüttelt, wird es zerstört. Es hat stets denselben eigenthümlichen Geruch, oxydirt immer dieselben Körper und bleicht ohne vorgängige saure Reaction.

Aus seinen Versuchen schliesst der Verf., dass Ozon, aus welcher Quelle es auch stamme, nichts anderes als allotropischer Sauerstoff sei.

7) Ueber Ozon und Ozonwirkungen in Pilzen.

Einige Pilze haben bekanntlich die Eigenschaft, wenn ihr Hut abgeschlagen wird, sich an der Luft blau zu färben. Die Ursache dieser Erscheinung glaubt Schönbein (Phil. Magaz. XI. No. 70, p. 137) in der Einwirkung von Ozon zu finden. Er untersuchte mehre Pilze, namentlich *Boletus luridus* und *Agaricus sanguineus* und fand, dass der alkoholische Auszug eine farblose Substanz enthält, welche sich gegen Ozon wie Guajaktinctur verhält und sich blau färbt, dass dagegen der ausgepresste Saft des Pilzes eine merkwürdige organische Substanz enthält, die den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon zu verwandeln und zu binden vermag. Der alkoholische Auszug wird durch gewöhnlichen Sauerstoff der Luft nicht blau, aber sogleich, wenn er mit dem ausgepressten Saft des Pilzes vermischt wird. Letzterer giebt auch sein Ozon an Guajaktinctur und viele andere unorganische Körper ab und ozonisiert sich wieder, wenn er nachher mit Luft behandelt wird, so dass man ihn einen Ozonträger nennen kann, wie das Stickoxyd.

Wenn Guajakinctur durch den Saft von *Agaric. sanguin.* gebläut ist und zu der harzartigen Materie des *Boletus lurid.* gesetzt wird, so nimmt diese das Ozon der Guajakinctur auf.

Beim Erhitzen verliert der Saft des Pilzes sein Vermögen, Guajak zu bläuen und auch das, den Sauerstoff der Luft in Ozon zu verwandeln und zu binden.

8) *Ueber den vermeintlichen Einfluss der heissen Gebläseluft auf die Vermehrung des Phosphors im grauen Roheisen.*

Durch vergleichende Analysen hatte früher Wrightson nachzuweisen gesucht, dass das heiss erblasene Roheisen reicher an Phosphor sei, als das kalt erblasene. Da aber bei diesen Analysen nicht auch zugleich die Menge der in den Erzen, aus denen das Eisen gewonnen, enthaltenen Phosphorsäure ermittelt war, so fehlt ihnen die strenge Beweiskraft.

Da bekanntlich Karsten und Berthier über den Uebergang des Phosphors aus dem Erz in das Eisen nicht gleicher Ansicht sind, so haben D. S. Price und Chamb. Nicholson (Phil. Mag. X. No. 68, pag. 423. Decbr. 1855) eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultat folgendes ist:

Es wurde reiner Blutstein mit phosphorsaurem Kalk, einem Flussmittel und Coaks geschmolzen. In nachstehender Tabelle ist der Erfolg zusammengestellt.

Angewend. Substanz.	Phosphors. Kalk.	Fluss- mittel.	Coaks.	Procent. Phosphorgehalt im Regulus.	
				Berechn.	Gefund.
Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
10	0,25	10	2,25	0,60	0,56
10	0,75	10	2,25	1,83	1,60
10	2,50	10	2,50	6,20	2,60
10	5,00	10	2,50	12,60	6,00

In Materialien, die reich an Phosphorsäure waren, verhielt sich das Resultat anders und zwar so:

	Kalk.		Coaks.		Fluss.		Phosphorgeh. d. Regulus.	
							Ber.	Gef.
	Grm.		Grm.				Grm.	Grm.
Gewöhnl. <i>Black band</i> , calcin.	10	3,5	1,75	—	—	—	0,82	0,81
Thoneisenstein, calcin.	10	1,5	1,20	—	—	—	6,60	6,41
Brauner Hämatit	10	—	—	—	10,0	—	6,90	6,70
Schlacke vom Puddelofen	10	—	2,0	—	10,0	—	13,6	12,5
„ „ Schweissofen	10	—	2,0	—	10,0	—	2,27	2,25

In den Erzen war die Phosphorsäure an Kalk gebunden, im Coak an Eisen.

Die Verf. haben ferner Eisen untersucht, welches aus thonigen Erzen heiss und kalt erblasen war, sie fanden den Phosphorgehalt

beim heiss erblasenen				beim kalt erblasenen			
0,74	0,68	0,71	0,58	0,81	0,62	0,68	0,63

Die Schlacken von 1. 2. 5. und 6. enthielten nur Spuren von Phosphorsäure. Der Gehalt der verschmolzenen Erze war durchschnittlich 1 p. C. Phosphorsäure.

Sie fanden ferner, dass wenn ein Erz 2—3 p. C. $\ddot{\text{P}}$ enthielt, das daraus gewonnene heiss erblasene Eisen 2,56 p. C. P gab und ein aus Puddlingsschlacken (mit 8—10 p. C. $\ddot{\text{P}}$) und Thonschiefer heiss erblasenes Eisen 6,94 p. C. P, während die dabei fallenden Schlacken nur Spuren von $\ddot{\text{P}}$ zeigten.

Schlacken von weissem Roheisen enthielten 0,15—1,77 p. C. $\ddot{\text{P}}$ bei einem Gehalt von resp. 6,44 und 20,83 p. C. $\ddot{\text{F}}$.

Aus ihren Versuchen ziehen die Vf. folgende Schlüsse:

1. Beim Erzprobiren geht aller Phosphor mit in den Regulus.

2. Beim Verschmelzen der gewöhnlich vorkommenden Eisenerze, wie Blackbands, Hämatit, Thoneisenstein u. s. w. zu grauem Eisen geht ebenfalls aller Phosphor ins Eisen, mag man kalt oder heiss blasen, vorausgesetzt, dass keine bemerkenswerthe Menge Eisen in die Schlacke geht, also nahezu vollständige Reduction eintritt.

3. Die Schlacke enthält bestimmbare Mengen Phosphorsäure, wenn weisses Eisen erblasen wird.

Dass in den oben an erster Stelle angeführten Versuchen bei einigen der gefundene Phosphorgehalt des

Regulus weit hinter dem berechneten zurückbleibt, schreiben die Verf. dem Umstande zu, dass die Erhitzung der Proben nicht lange genug fortgesetzt war.

9) *Ueber die Bereitung des Colomel auf nassem Wege.*

Gegen die von Wöhler vorgeschlagene Methode der Darstellung des Colomels auf nassem Wege (s. dies. Journ. LXII, p. 313) hatten Muck und Zinkeisen (Wittstein's Vierteljahresschrift IV, 373) eingewendet, dass man dabei nur etwa die Hälfte des angewendeten Sublimats als Colomel wieder erhalte.

F. Sartorius hat darüber neue Versuche angestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 335) und gefunden, dass Wöhler's Methode sehr gut brauchbar ist, wenn man nur die gehörigen Maassregeln trifft. Es muss nämlich das Quecksilberchlorid in viel Wasser gelöst, die mit schwefliger Säure gesättigte Lösung längere Zeit bei 70—80° C. digerirt werden, da die Wirkung nur allmählich vor sich geht. Aus 100 Grm. HgCl, in 8 Pfund Wasser gelöst, wurden 84,6 Grm. HgCl erhalten, die Rechnung verlangt 86,9 Grm. Der Verlust ist also nicht grösser, als er sonst bei anderen Verfahren im Grossen ist.

Die in der Lösung bleibende Quantität Quecksilber kann man wieder gewinnen durch Fällen mit Natronlauge oder Schwefelleber- (Schwefelcalcium-) Lösung.

Der erhaltene Colomel ist stets krystallinisch.

10) *Grünfärbung der Flamme brennender Körper durch Chlor.*

Die bekannte Methode, die Anwesenheit der Borsäure durch die grüne Farbe brennenden Weingeists zu ermitteln, ist nach D. Forbes (Phil. Mag. XI. No. 69, pag. 65) trügerisch, sobald Chlorverbindungen gleichzeitig anwesend sind. Denn diese, mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol übergossen, bewirken ebenfalls eine grüne Färbung

der Flamme, wiewohl weniger intensiv, als die Borsäure. Dasselbe findet statt, wenn die mit Schwefelsäure befeuchteten Chloride in der Löthrohrflamme erhitzt werden, nur beschränkt sich in der Regel die Grünfärbung auf die innere Flamme.

Wird in brennenden Alkohol vorsichtig Salzsäure eingetröpfelt oder richtet man einen Strahl Salzsäuredampf oder Chlorgas durch eine Spiritus- oder Leuchtgas-Flamme, so färbt sich letztere ebenfalls grün. Ein Gleiches geschieht, wenn brennender Alkohol in einen mit Chlor gefüllten Kolben gegossen wird.

11) Verfahren zur Darstellung eines sehr festen Kittes.

Von Sorel.

(*Compt. rend. t. XLI. (No. 19.) 1855, p. 784.*)

Durch Einrühren von Zinkoxyd in eine Auflösung des Chlorürs von Zink oder eines mit Zink isomorphen Metalls, wie z. B. Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt etc. erhält man einen Kitt von grosser Festigkeit. Er ist ein basisches Oxychlorid von Zink. Die erwähnten Chlorüre können auch durch Chlorwasserstoffsäure ersetzt werden.

Der Kitt wird um so härter, je concentrirter die Chlorür-lösung und je dichter das Zinkoxyd ist. Ich wende gewöhnlich die gewaschenen Rückstände von der Zinkweissfabrikation an, oder erhitze besser käufliches Zinkweiss bis zur Rothglühhitze. Die von mir benutzte Zinkchlorür-lösung zeigt 50—60° Baumé und enthält ungefähr 3 p. C. Borax oder Salmiak, welche ich entweder darin auflöse oder mit deren verdünnter Lösung ich das Zinkoxyd vor dem Glühen befeuchte. Dieser Zusatz von Salzen bewirkt, dass der Kitt weniger rasch erstarrt.

Auf diese Art bereiteter Kitt kann wie Gyps in Formen gegossen werden, er hat die Härte des Marmors, wird weder in der Kälte, noch durch Feuchtigkeit, selbst nicht durch kochendes Wasser angegriffen. Er widersteht einer

Hitze von 300° ohne zu zerfallen und wird durch die stärksten Säuren nur langsam angegriffen.

Diese neue plastische Substanz ist nicht kostspielig herzustellen, ihr Preis könnte aber bedeutend verringert werden, wenn man dem Zinkoxyd metallische, kieselhaltige oder kalkhaltige Substanzen zusetzt, z. B. Feilspähne von Schmiede- oder Gusseisen, Schwefelkies, Blende, Schmirgel, Granit, Marmor oder harte Kalksteine. Weiche Substanzen, wie Kreide und Ocher können dazu nicht benutzt werden.

Dem neuen Kitt können die verschiedensten und schönsten Farben ertheilt werden. Im gefärbten Zustande ist er zu schönen Mosaikarbeiten bereits angewendet worden. Er kann zu Gussarbeiten, wie Statuen, Basreliefs etc. verwendet werden und wird wegen seiner Härte und Unveränderlichkeit schon seit mehren Jahren zum Plombiren und Nachbilden von Zähnen benutzt.

Seine hauptsächliche Anwendung ist aber wohl die zur Wandmalerei, zum Ersatz der Oelfarbe. Zu diesem Zwecke rührt man das reine oder gefärbte Zinkoxyd in Wasser ein, das etwas Leim enthält und bemalt damit nach gewöhnlicher Art. Nachdem der letzte Anstrich getrocknet ist, überstreicht man denselben mittelst eines groben Pinsels mit etwas Zinkchlorürlösung von 25—30° Beaumé. Man kann solche Malereien mit Bimsstein abreiben und firnissen wie Oelmalereien; sie sind sehr dauerhaft, geruchlos und trocknen augenblicklich. Ein wesentlicher Vorzug dieser Art der Malerei ist ihre antiseptische Wirkung.

(Es scheint die Bildung dieses Kittes nur unter besonderen Umständen zu gelingen. Bei Versuchen, denselben genau nach der hier gegebenen Vorschrift zu bereiten, wurde eine weisse Masse erhalten, die in Wasser zerfiel und an der Luft feucht wurde. E.)

12) Künstlicher Meerschaum.

Von L. Wagenmann, Techniker.

Die eigenthümliche Eigenschaft einer Wasserglaslösung, den Kalkmörtel in einen sehr festen hydraulischen Cement zu verwandeln, veranlasste mich, das Verhalten derselben gegen kohlen saure und gebrannte Magnesia näher zu studiren, da der Gedanke nicht fern lag, auf diese Weise natürlichen Meerschaum zu imitiren.

Die ersten Versuche mit beiden Magnesiaverbindungen fielen indess nicht günstig aus, da nur sehr viel Wasserglas nach dem Trocknen eine feste Masse lieferte, welche aber durchaus nicht Meerschaum ähnlich ist, sondern ein mehr porcellanartiges Ansehen annimmt. Ganz andere Resultate erhielt ich dadurch, dass ich der kohlen sauren Magnesia (am besten mit circa $\frac{1}{3}$ gebrannter Magnesia gemischt) ein wenig Kalkbrei, aus gebranntem Marmor erzeugt, zusetzte, ehe ich die Wasserglaslösung hinzufügte. Die vorher kurze und bröckliche Masse wurde durch den Kalkzusatz plastisch und leicht formbar und hinterliess nach freiwilligem, völligem Austrocknen ein dem Meerschaum sehr ähnliches Produkt, welches in Zukunft leicht Verwendung finden dürfte.

Sollten beim Sieden mit Wachs die alkalischen Salze eine etwas gelbliche Färbung hervorbringen, so lassen sich dieselben durch mehrmaliges Uebergiessen des trocknen künstlichen Meerschaums mit Wasser leicht beseitigen, so dass dieser schädliche Einfluss hierdurch gehoben ist.

13) Ueber die Prüfung des Essigs.

Bekanntlich giebt die Methode, Essigsäure durch eine titrirte Lösung kohlen sauren Alkalis zu ermitteln, ganz ungenaue Resultate. Die Ursache davon hat man in zweierlei gesucht, nämlich in der Flüchtigkeit der Essigsäure und in der Ungeeignetheit des vegetabilischen Farb-

stoffs, den Punkt der Sättigung genau anzugeben. E. Ch. Nicholson und D. S. Price (*Chem. Gaz.* No. 318, pag. 30) finden jedoch den Grund in etwas Anderem.

Wenn man Essigsäure mit kohlenurem Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt und destillirt, so entweicht Essigsäure, nicht weil sich das essigsäure Alkali zersetzt, wie Williamson annimmt, sondern weil es eine Eigenschaft des neutralen Salzes ist, alkalisch zu reagiren und diese Reaction überwiegt die von ein wenig freier Essigsäure, welche nicht durch Alkali gesättigt war. Dies beweisen folgende Versuche. Sättigt man eine bestimmte Menge Essigsäure von bekanntem Gehalt mit der durch die Theorie erfordernten Menge kohlenurem Kalis, so reagirt das Destillat völlig neutral und der trockne geschmolzene Rückstand beim Auflösen stark alkalisch. Demnach enthält letztere Lösung weder ätzendes noch kohlenures Alkali, denn sie giebt weder mit Barytwasser noch mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung einen Niederschlag, selbst wenn sie zuvor mit kohlenurem Ammoniak gekocht war. Aehnlich verhält sich das kohlenure Natron gegen Essigsäure. Das selbst vier Mal umkrystallisirte essigsäure Natron reagirt stark alkalisch.

Daraus folgt, dass nur die Absättigung der Essigsäure durch ein neutrales kohlenures Salz der Kalk- oder Baryterde, indem man den Kohlensäureverlust ermittelt oder die rückständige Menge des nicht gelösten Salzes wägt, zu einer sichern Kenntniss des Gehalts der wässrigen Säure an wasserfreier führt.

14) *Ein Salz, welches mit Salzsäure Ammoniak entwickelt.*

Wenn eine gesättigte Auflösung von citronensaurem Silberoxyd in Ammoniak, die merkwürdiger Weise nicht nach Ammoniak riecht, mit so viel Salzsäure versetzt wird, dass das vorhandene Silberoxyd in Chlorsilber übergeht, so entwickelt sich Ammoniak, wie Magee (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* XCVII, 18) bemerkt hat. Diese sonder-

bare Erscheinung muss offenbar ihren Grund darin haben, dass die in der Lösung vorhandene ammoniakalische Verbindung mehr Ammoniak enthält, als zur Bindung durch die frei werdende Citronensäure erforderlich ist, d. h. mindestens 4 Atome Ammoniak. Diese Verbindung ist aber nicht durch Verdunsten zu erhalten, denn es entweicht Ammoniak und es scheidet sich $\dot{A}g_3C_{12}H_5O_{11} + NH_3 + 3\dot{H}$ aus, welche Verbindung mit Salzsäure kein Ammoniak entwickelt.

Das aufgelöste oben erwähnte Salz gab bei einer Bestimmung 13,567 Silber auf 2,424 Ammoniak und diese Mengen entsprechen der Formel $\dot{A}g_3C_{12}H_5O_{11} + 4NH_3$, welche 13,517 Silber und 2,834 Ammoniak verlangt.

15) Eine neue Art Krystallmodelle

aus Glas hat Dr. Schnabel (Pogg. Ann. XCV, 626) von dem Buchbindermeister Thomas in Siegen anfertigen lassen, die sich vorzüglich für Demonstrationen der Krystallographie eignen.

In ihnen stellt sich sehr anschaulich dar:

1) die Länge, Verschiedenheit und Neigung der Axen und die Beziehung der Flächensysteme zu denselben;

2) die Verschiedenheit und andererseits Gleichartigkeit der Kanten und Ecken;

3) die Grundform und deren Verhältniss zu den abgeleiteten Formen;

4) die Entstehung der hemiëdrischen Formen aus den entsprechenden holoëdrischen Formen. Es sind nämlich die Flächen der aus feinem Carton oder Glas angefertigten holoëdrischen Formen mit den gläsernen der hemiedrischen Form überlegt, so dass man das Wachsen der erstern (an der Farbe kenntlich) und den Durchschnitt über den verschwindenden Flächen beobachten kann.

Die Combinationen sind so dargestellt, dass der aus Carton oder Glas angefertigte abgeänderte Krystall auf

den Combinationsflächen mit Glastafeln bedeckt ist, die bis zur Vervollständigung des abändernden Krystalls erweitert sind.

Endlich sind die wichtigsten Zwillingskrystalle mit Axen dargestellt.

Die Krystallmodelle sind 5—8 Zoll gross, enthalten im Innern die Axen und Hülfslinien in Gestalt verschieden gefärbter Seidenfäden, die etwa nöthigen Körper in Gestalten von leichter gefärbter Pappe. Die Kanten sind durch Leisten von buntfarbigem Papier eingefasst, die Farben entsprechen der Symmetrie der Kanten.

In Bezug auf den Preis wird durchschnittlich jede Glasfläche zu 2 Sgr., jede Pappfläche und eingespannter Faden zu je 1 Sgr. berechnet.

16) Ueber Azobenzol und Benzidin.

Bei der Umwandlung des Nitrobenzids in Anilin nach Béchamp's Methode beobachtete A. Noble (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* VIII, 292) Folgendes:

Wenn die Verhältnisse von 2 Th. Nitrobenzid, 2 Th. Essigsäure und 3 Th. Eisenfeile anders gewählt wurden, z. B. mehr Eisenfeile, so ging zwar im Anfang des Destillation wesentlich Anilin über, zuletzt aber eine dunkelrothe Substanz, die im Retortenhals und Kühlrohr zu schönen Krystallen erstarrte. Am reichlichsten bildet sich dieselbe, wenn man 6 Th. Eisenfeile statt 3 Th. anwendet.

Die zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschenen Krystalle schieden sich aus alkoholischer Lösung beim Erkalten als gelbrothe Tafeln aus, wurden aus Alkohol noch einmal umkrystallisirt, im Wasserbade geschmolzen und analysirt. Sie bestanden in 100 Th. aus:

	Berechnet.
C	79,19 79,12
H	5,69 5,49

und hatten also die Zusammensetzung des Azobenzols $C_{12}H_5N$. Diese Verbindung wird auf die eben genannte Art am reinsten gewonnen.

Durch Behandlung des Azobenzols mit Ammoniak und

Schwefelwasserstoff wurde Benzidin dargestellt, dessen Platinsalz analysirt und durch die Uebereinstimmung mit der Formel $C_{12}H_6NHCl + PtCl_2$ die Ueberzeugung von der Identität des Azobenzols mit der vorhergenannten Substanz gewonnen.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Benzidins gegen salpetrige Säure. Wenn nämlich Benzidin in salpetrigsaurem Gas mässig erwärmt wird, so verwandelt es sich unter heftiger Reaction in eine orangerothe Masse, die mit Wasser behandelt und aus Alkohol krystallisirt alle Eigenschaften des Azobenzols besitzt. Die Analyse dieser Substanz bezeugte die Identität mit Azobenzol. Diese Umwandlung ist leicht erklärlich, da sich beide Verbindungen nur durch 1 At. Wasserstoff von einander unterscheiden.

17) *Analyse eines babylonischen Cylinders und Amulets.*

Unter den von Layard, Rawlinson und Loftus gesammelten assyrischen Alterthümern befand sich auch ein Cylinder und ein Amulet, welche J. Spiller (*Philos. Mag.* XI. No. 70, p. 107) analysirt hat.

Der Cylinder war schön polirt und mit fein gravirten Figuren verziert, sehr hart, von 4,94 spec. Gewicht und zog die Magnetnadel.

Das Amulet hatte die Gestalt eines Elipsoïdes, das Ansehen des Hämatits, war auf dem Bruch fein krystallinisch, nicht magnetisch und von 5,02 spec. Gewicht.

Die Analyse bewies, dass der Cylinder aus Magnet-eisenstein und das Amulet aus Eisenglanz bestanden. Es wurden erhalten in 100 Th. vom

	Cylinder.	Amulet.
	$\ddot{F}e$ 94,57	97,14
	$\acute{F}e$ 3,91	Spur
	$\ddot{M}n$ Spur	0,12
	\ddot{P} 0,08	0,24
	\acute{H} 0,56	0,08
unlöslich	$\ddot{S}i$ 0,53	2,55
	$\ddot{A}l$ 0,19	0,07
	<hr/> 99,84	<hr/> 100,20

Das Eisen wurde durch eine titrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali ermittelt, durch essigsames Kali in der Siedhitze vom Mangan getrennt und die Phosphorsäure nach Fresenius bestimmt. Ob das Eisenoxyd vom Eisenoxydul durch zweimalige Titrirung unterschieden, sagt der Verf. nicht.

18) *Ueber die Identität der Hämatinsalpetersäure mit der Pikraminsäure.*

Von Aimé Girard.

(*Compt. rend. 1856. t. XLII, (No. 2.) p. 59.*)

Schon längere Zeit hatte ich mir vorgenommen, die von mir durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pikraminsäure gefundene neue Säure, welche ich Pikraminsäure genannt habe*), mit der von Wöhler durch Behandlung der Pikrinsäure mit Eisenoxydulsalzen erhaltenen Hämatinsalpetersäure zu vergleichen. Es schienen mir beide identisch zu sein, eine Ansicht, welche Gerhard ausgesprochen hat, indem er in seinem Lehrbuche die Nitrohämatinsäure als unreine Pikraminsäure betrachtet.

Pugh hat in der neuern Zeit die Identität beider Säuren zu beweisen gesucht**). Die von ihm angewendete Methode der Untersuchung scheint mir nicht vollkommen überzeugend. Pugh ist genau so verfahren, wie Wöhler, ehe ich die Bildung der Pikraminsäure mittelst Schwefelwasserstoff kennen lehrte. Sein Verfahren besteht darin, dass er die Pikrinsäure mit Eisenvitriol mischt, mit überschüssigem Aetzbaryt kocht, das lösliche Barytsalz durch ammoniakalisches essigsames Bleioxyd fällt und endlich *das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt*. Nun ist aber klar, dass unter diesen Umständen die Entstehung der Pikraminsäure einzig und allein schon durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs erklärt werden kann. Ich werde im Folgenden die von mir angewendete Methode angeben, bei welcher ich die Anwendung des Schwefelwasserstoffs vermied.

*) Dies. Journ. LIX, 142.

***) Ebend. LXV, 362.

Kocht man ein Gemisch aus Pikrinsäurelösung und einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so beobachtet man dabei keine Veränderung; setzt man aber ein Alkali zu, so färbt sich die Flüssigkeit tief roth und es entsteht ein reichlicher Niederschlag von Eisenoxyd.

Wird die alkalische Flüssigkeit filtrirt und etwas eingedampft, so scheiden sich daraus auf Zusatz von Essigsäure fast augenblicklich schön rothe Krystalle von Pikraminsäure aus.

Durch Anwendung dieses Verfahrens erhielt ich die besten Resultate. Um mich aber vollkommen von der Identität der auf diese Weise erhaltenen Säuren und der durch Schwefelwasserstoff dargestellten Pikraminsäure zu überzeugen, machte ich Analyse von der erstern und erhielt dabei folgende Zahlen:

	Gefund.	Berechn. f. Pikramins.
Kohlenstoff	36	36,1
Wasserstoff	2,7	2,5
Im Silbersalz fand ich:		
Silberoxyd	37,3	37,6
Säure	62,7	62,4

Das schwefelsaure Eisenoxydul reducirt daher, eben so wie Schwefelwasserstoff, die Pikrinsäure zu Pikraminsäure. Auch das essigsäure Eisenoxydul lieferte mir dieselben Resultate.

Die Pikraminsäure ($C_{12}H_5O_2(NO_4)_2N$) entsteht aus der Pikrinsäure ($C_{12}H_3O_2(NO_4)_3$) durch Zersetzung eines Aequivalents Untersalpetersäure und die Aufnahme von 2 Wasserstoffäquivalenten. Ich versuchte daher durch andere energisch reducirende Körper in der Pikrinsäure auch die anderen Atome Untersalpetersäure zu zersetzen, erhielt aber immer nur Pikraminsäure.

Ich wendete zu diesem Zwecke alkalische Schwefelmetalle, Wasserstoff im Entstehungsmomente, Zinnchlorür, Kupferchlorür etc. an. Dabei ist zu bemerken, dass die beiden letzteren Agentien nur einwirken, nachdem Ammoniak zugesetzt worden ist.

