

XC.

Notizen.

1) Ueber die Auffindung des Jods durch Stärke

machen O. Henry, Sohn, und E. Humbert (*Compt. rend.* 1858. t. XLVII. (No. 7.) p. 298) folgende Angaben:

Das Chlor hat zum Freimachen des Jods vor andern oxydirenden Reagentien, welche zu gleichem Zwecke angewendet werden, einige Vortheile, indem es z. B. die Sulfüre und Sulfite, welche das Freiwerden des Jods und das Bläuen der Stärke verhindern können, in schwefelsaure Salze umwandelt. Es ist dagegen schwierig, die Anwendung eines Ueberschusses an Chlor zu vermeiden; durch denselben wird die Jodstärke bekanntlich in Folge der Bildung von Jodsäure und Chlorjod entfärbt. Reducirende Mittel, wie z. B. schweflige Säure, können in solchem Falle das Jod von Neuem frei machen, die Flüssigkeit also wieder bläuen, bringen aber im Ueberschuss angewendet die Bläuung zum Verschwinden. Ganz anders wirkt dagegen Wasserstoff im Entstehungsmomente. Fügt man zu der durch überschüssiges Chlor entfärbten Flüssigkeit einige Tropfen Schwefelsäure und ein Stückchen Zink, so kehrt die blaue Farbe wieder und erreicht nach 15—20 Minuten die ursprüngliche Nüance, ja sie ist sogar nach 24 Stunden trotz der grossen Menge des entwickelten Wasserstoffs noch vorhanden.

Das Jodcyan, dessen Nützlichkeit zur Ausziehung des Jods und Umwandlung desselben in eine flüchtige und leicht erkennbare Verbindung wir angegeben haben, bedarf der Anwendung des Chlorwassers gar nicht, indem es mit Stärke die blaue Farbe schon durch Zufügen von Schwefelsäure und Zink allein giebt.

2) Flüssigkeit zum Amalgamiren des Zinks für elektrische Batterien.

Die gewöhnliche Methode zum Amalgamiren des Zinks erfordert einen gewissen Aufwand an Quecksilber und längere Zeit.

Berjot schlägt desshalb eine Flüssigkeit vor, in welche das Zink nur einige Minuten eingetaucht zu werden braucht, um vollständig amalgamirt zu werden (*Compt. rend.* 1858. t. XLVII. (No. 6.) p. 273).

Man erhält sie durch Auflösen von 200 Grm. Quecksilber in 100 Grm. erwärmtem Königswasser (1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure) und Zufügen von 1000 Grm. Salzsäure, wenn die Auflösung des Quecksilbers beendet ist. Mit einem Liter dieser Flüssigkeit, welches kaum 2 Francs kostet, kann man mehr als 150 Zinkelemente amalgamiren.

Ruhmkorff hat dieselbe geprüft und empfohlen.

3) Nachweis der Harnsäure.

Wegen des gleichen Verhaltens des Tyrosins, Globulins und Xanthoglobulins gegen Salpetersäure, wie es die Harnsäure auch besitzt, empfiehlt H. Schiff ein anderes Reagens für letztere (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* CIX, 65).

Frisch gefälltes kohlen-saures Silberoxyd wird durch sehr geringe Mengen Harnsäure grau gefärbt, durch grössere schwarz. Der Verf. hat noch in Lösungen mit $\frac{1}{50000}$ Harnsäure die Reaction beobachtet, welche dann in der Entstehung eines gelben Flecks sich äussert, wenn die in Soda gelöste Harnsäure auf weisses Papier getupft wird, welches mit Silbernitratlösung getränkt ist; bei $\frac{1}{10000}$ Harnsäure entsteht ein dunkelbrauner Fleck. Der Vorzug ist, dass die Reaction in der Kälte eintritt und bei einer Verdünnung, bei welcher alkalische Lösungen von Ameisensäure, Albuminaten, Hippursäure, Leucin und Oxalsäure nicht wirken. Nur Gerbsäure reducirt auch in der Kälte.

Es versteht sich von selbst, dass die zu prüfende Flüssigkeit keinen Schwefelwasserstoff enthalten darf, aber auch Chlormetalle und Phosphorsäureverbindungen beeinträchtigen die Reaction. Im letztern Fall rath der Verf., die Flüssigkeit erst mit einem kleinen Ueberschuss von Silbernitrat zu fällen, schnell zu filtriren und dann das Filtrat mit Sodalösung zu versetzen. Das Beste ist stets, die Harnsäure durch eine stärkere Säure zuerst abzuscheiden und dann dieselbe in Sodalösung gelöst zur Probe anzuwenden.

Traubenzucker reducirt bekanntlich alkalische Silber-salze, namentlich kohlen-saures Silberoxyd, leicht, aber erst bei 66—70°.

Ob Tyrosin, Hypoxanthin, Guanin und Xanthoglobulin ebenso auf das Silbersalz wirken, konnte der Verf. nicht prüfen. (Mit reinem Tyrosin habe ich die Probe angestellt und gefunden, dass selbst nach viertägigem Stehen keine Spur einer Färbung eingetreten war W.)

4) *Oxydation des Stickstoffs in stickstoffhaltigen Körpern zu Salpetersäure mittelst übermangansaurem Kali.*

Von S. Cloëz und Er. Guignet.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 18.) p. 710.*)

Durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf stickstoffhaltige Körper konnten wir in sehr vielen Fällen den Stickstoff derselben in Salpetersäure umwandeln.

Wir haben uns zunächst durch Zersetzung des krystallisirten übermangansauren Kalis mittelst schwefliger Säure überzeugt, ob dasselbe stickstofffrei war; das entstandene Gemenge, von Manganoxydul- und Kalisulfat enthielt keine Spur Nitrat.

Wir haben schon früher (s. dies. Journ. LXXV, 175) angegeben, dass überschüssiges Ammoniak das übermangansaure Salz in der Kälte reducirt unter Bildung von salpetrigsaurem Kali; wendet man aber das übermangansaure Kali im Ueberschuss und kochend an, so verwandelt sich das salpetrigsaure Salz in salpetersaures. Bei

diesen Versuchen, sowie bei allen folgenden, haben wir uns bemüht, wenigstens 1 Grm. krystallisirtes salpetersaures Kali darzustellen.

Das *Anilin* reducirt das übermangansaure Kali augenblicklich unter Entwicklung von viel Wärme; es entsteht kohlen-saures und oxalsaures Kali aber nur eine Spur von salpetersaurem.

Mit dem *Chinin* beginnt die Reaction in der Kälte, wird aber nur beim Kochen vollständig; dabei bildet sich kohlen-saures und salpetersaures Kali und das Kalisalz einer Säure, die uns neu zu sein scheint und die wir untersuchen.

Das *Cinchonin* wird viel schwieriger als das Chinin angegriffen.

Cyan reducirt die Auflösung des übermangansauren Kalis augenblicklich, dasselbe gilt von der Cyanwasserstoffsäure und dem Cyankalium. In allen drei Fällen erhielten wir leicht krystallisirten Salpeter.

Wir glauben es könne die Einwirkung des Cyans auf Chamäleon bei Gasanalysen benutzt werden, z. B. zur Trennung des Cyans von der Kohlensäure, die nicht auf das übermangansaure Salz einwirkt, ebenso wie Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul etc. Das Stickstoffoxyd dagegen wird in der Kälte absorbirt, unter Bildung von salpetersaurem Kali.

Die Verbindungen, welche *Schwefel* und *Cyan* enthalten, wie z. B. das sogenannte Schwefelcyan, welches man durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium erhält, geben schwefelsaures und salpetersaures Kali.

Das Nitroprussidnatrium oxydirt sich gleichfalls sehr leicht, dass Ferrocyan-kalium verwandelt sich dagegen nur in Ferridcyan-kalium, welches letzteres dem Oxydationsmittel widersteht.

Der *Harnstoff* oxydirt sich sehr schwer, nach eintägigem Kochen hatten sich nur kleine Mengen Salpeter gebildet.

Der *Leim* wird in der Kälte leicht angegriffen, es bilden sich daraus kohlen-saures und ein wenig salpetersaures Kali, ferner aber noch ein besonderes Kalisalz, das sich beim Erhitzen auf 200–300° lebhaft roth färbt.

Auch die Nitroproducte wandeln sich vollständig in salpetersaures Salz um.

Pyroxylin, *Nitronaphtalin* und *Nitrobenzin* werden beim Kochen angegriffen und lieferten beträchtliche Mengen von Salpeter.

Das Nitronaphtalin gab zugleich ein Salz, das die Eigenschaften des phtalsauren Kalis besitzt, des Products, welches man bei Oxydation des Naphtalins mit übermangansaurem Kali erhält.

Das Nitrobenzin ein in breiten rhombischen Blättern krystallisirtes Salz, einer in kalten Wasser wenig löslichen Säure, die wir gegenwärtig untersuchen.

Man sieht leicht, dass die Oxydation der Nitroderivate andere Körper giebt als die, welche die Oxydation der ursprünglichen Producte liefert.

Oft geht die Oxydation der Nitroderivate leichter vor sich als die der ursprünglichen Körper.

Im Allgemeinen ist es schwer vorherzusagen, ob dieser oder jener Körper das übermangansaure Kali mehr oder weniger leicht reducirt. So reducirt z. B. das gefällte, ausgewaschene und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Chromoxyd das übermangansaure Kali in der Kälte und giebt chromsaures Kali und Manganoxyd; beim Kochen ist die Reduction in wenigen Minuten vollständig, was man nicht a priori vorhersagen konnte, wenn man sich an die bekannten Eigenschaften des Chromoxydhydrats erinnert.

5) Ueber die salpetersauren Verbindungen des Eisens

sind von A. Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 1858. t. XLVII. (No. 23.) p. 927) Versuche gemacht worden, welche zu folgenden Resultaten geführt haben:

1) Während Salpetersäure von 1,034 spec. Gew. mit dem Eisen nur salpetersaures Eisenoxydul und Ammoniak giebt, liefert, eine Säure von 1,073 spec. Gew. ein Gemisch von salpetersaurem Eisenoxydul und Oxyd und salpetersaurem Ammoniak und eine Säure von 1,115 spec. Gew. giebt nur salpetersaures Eisenoxyd und kein Ammoniak.

2) Salpetersäure von einem spec. Gew. über 1,115 giebt nur salpetersaures Eisenoxyd, jedoch kein reines Salz, sondern ein Gemenge von neutralem Salz und verschiedenen basischen Verbindungen.

3) Die Menge der entstandenen basischen Verbindungen, sowie die bei der Reaction freigewordene Wärme stehen fast in directem Verhältniss zur Concentration der Säure. Die Concentration der Flüssigkeiten hat auch auf die Bildung der basischen Salze Einfluss.

4) Nur das neutrale Salz



krystallisirt. Das sechsbasische und das dreibasische Salz ist unkrystallisirbar, ihre Gegenwart verhindert die Krystallisation des neutralen Salzes.

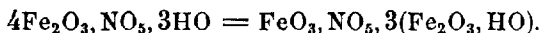
5) Das neutrale Salz wird aus seiner wässrigen Lösung durch Salpetersäure nicht gefällt, sondern es wird dieselbe nur entfärbt; die sechsbasische und die dreibasische Verbindung werden dagegen durch Salpetersäure gefällt.

6) Durch Kochen mit Wasser werden alle drei erwähnten Salze zersetzt.

Das neutrale Salz giebt dabei ein Salz von der Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5, \text{HO}$ oder $= \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$.

Das sechsbasische liefert einen Körper von der Formel $3\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5, 2\text{HO} = \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5, 2(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO})$.

Das dreibasische Salz dagegen gab ein Zersetzungsproduct



Die Reihe der salpetersauren Verbindungen des Eisenoxides enthält daher folgende Glieder:

$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_5$	Neutrales salpetersaures Eisenoxyd.
$\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{NO}_5$	Sechsbasisches salpetersaures Eisenoxyd.
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5$	Dreibasisches
$2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5, \text{HO}$	Zersetzungsproduct des neutralen salpetersauren Eisenoxys.
$3\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}_5, 2\text{HO}$	Zersetzungsproduct des sechsbasischen salpetersauren Eisenoxys.
$4\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NO}_5, 3\text{HO}$	Zersetzungsproduct des dreibasischen salpetersauren Eisenoxys.

6) Ueber die essigsäure Thonerde.

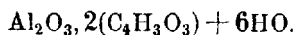
Von Ch. Tissier.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 23.) p. 931.)

Wenn man gallertartige Thonerde in so viel Essigsäure löst, dass die Flüssigkeit 8–9° B. zeigt, und diese Lösung in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, so bemerkt man nach einer gewissen Zeit (8–14 Tage, selbst mehrere Monate) am Boden der Flasche einen mehr oder weniger krystallinischen weissen Niederschlag, der alle Thonerde enthält, während die Flüssigkeit stark sauer geworden ist und nur Spuren von Thonerde in Lösung sind.

Dieser Niederschlag ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in verdünnten Säuren, sehr leicht aber in ätzenden Alkalien.

Nach Gay-Lussac trüben sich Lösungen von essigsaurer Thonerde, welche etwas schwefelsaures Kali oder Natron enthalten in der Wärme, werden aber beim Erkalten wieder klar; da ich bei der soeben beschriebenen freiwilligen Zersetzung eine ähnliche Veranlassung vermuthete, so untersuchte ich den Niederschlag auf Kali und Natron, fand aber nur unbedeutende Spuren beider Körper. Die Analyse mehrerer dieser krystallinischen Niederschläge, welche sich in verschiedenen Flüssigkeiten und während verschiedenen Zeiten gebildet hatten, zeigte, dass ihre Zusammensetzung sehr constant ist und der Formel entspricht:



Während das neutrale Salz 3 Aeq. Essigsäure enthält, sind in diesem unauflöslichen nur noch 2 Aeq. vorhanden, das andere Aeq. Essigsäure bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst.

Das folgende einfache Verfahren der Analyse giebt genaue Resultate.

In einem bekannten Gewicht titrirter Kali- oder Natronlauge wird eine bestimmte Menge des Niederschlags gelöst und aus der Differenz des Titors vor und nach der Auflösung die Menge der Essigsäure berechnet.

Drei Analysen mit verschiedenen Mengen der Substanz gaben folgende Zahlen:

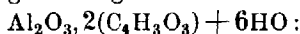
	I.	II.	III.	Mittel.	Berechnet Al = 13,75.
Thonerde	33,98	34,31	34,80	34,36	33,55
Essigsäure	66,02	65,69	65,20	65,64	66,45
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Zur Bestimmung des Wassers wurde das bei 25° C. getrocknete Salz eingeäschert und die rückständige Thonerde gewogen.

Das Mittel zweier Bestimmungen gab:

Thonerde	24,63
Essigsäure	48,77
Wasser	26,60
	<hr/> 100,00

Die Rechnung verlangt nach der Formel



Thonerde	• 24,83
Essigsäure	49,15
Wasser	26,02
	<hr/> 100,00

Die langsame und freiwillige Zersetzung, durch welche die in Essigsäure gelöste Thonerde allmählich in eine unlösliche Verbindung übergeht, ohne dass die geringste Temperaturerhöhung dazu nothwendig wäre, könnte vielleicht die verschiedenen Resultate erklären, welche man bei Anwendung dieser Verbindung als Beize für Kattune erhält, wenn sie kürzere oder längere Zeit aufbewahrt worden ist.

7) Ueber ein Verfahren zur Fixation der Pastellmalereien.

J. Ortlieb (*Compt. rend.* 1858. t. XLVII. (No. 24.) p. 952) hat nach vielen fruchtlosen Versuchen ein neues Mittel zum Fixiren von Pastellmalereien gefunden.

Das Verfahren des Verf. beruht darauf, dass er für die Pastellmalereien ein dickes geleimtes Papier (wie das für den Kupferdruck gebräuchliche) anwendet und dasselbe von der Rückseite mit Kali- oder Natronwasserglas trinkt. Es werden dabei solche Farben angewendet, welche durch die Silicate fixirt werden können.

Eine nach diesem Verfahren fixirte Malerei widersteht der Feuchtigkeit, ja sogar dem Waschen mit Wasser sowie sauren oder ammoniakalischen Dämpfen, und da die Farbe mit dem Papier durch einen festen Kitt (das Silicat) verbunden ist, widersteht sie selbst mechanischen Einwirkungen.

8) Ueber Phosphorchrom.

Die Versuche, welche Martius (Ann. d. Chem. u. CIX, 82) anstellte, um das bisher nur als schwarzes Pulver bekannte Phosphorchrom geschmolzen und krystallisirt zu gewinnen, glückten nicht, weder beim Erhitzen von Chromoxyd, Phosphorsäure und Kienruss im Windofen noch im Sefström'schen Gebläseofen. Im letztern Fall erhielt der Verf. einige kleine spröde eisengraue Kugeln von 4,68 spec. Gew.

Wenn in einem Glasrohr einfach chromsaures Kali in Phosphordampf geglüht wird, so bildet sich unter Feuererscheinung eine schwarze Masse, die ausgelaugt Phosphorchrom als krystallinisches graues Pulver hinterlässt.

Beide Arten Phosphorchrom sind in allen Säuren unlöslich, verbrennen in Sauerstoff zu grünem Chromoxydphosphat, in Chlorgas zu violetter Chromoxyd und Chlorphosphor. In schmelzendem Kali und chlorsaurem Kali oxydirt sich Phosphorchrom leicht, nicht so in Salpeter, wenn er nicht mit kohlensaurem Alkali gemischt ist.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

Cr	62,5
P	34,5

welches ungefähr mit der Formel Cr_2P und mit H. Rose's Analyse des aus dem Chromchlorid und Phosphorwasserstoff erhaltenen Phosphorchroms übereinstimmt.

9) Ueber Eisennickellegirung.

Mit Rücksicht auf die Zähigkeit des Meteoreisens hat W. Fairbairn (Philos. Mag. XV. No. 102. p. 486) Versuche

angestellt, Roheisen mit Nickel zu legiren, indem er von der Ansicht ausging, dass dadurch das Roheisen eine grössere Widerstandsfähigkeit bekommen würde. Der Erfolg hat jedoch diese Muthmassung nicht bestätigt.

Der Verf. schmolz Gusseisen (Blaenavon No. 3) mit $2\frac{1}{2}$ p.C. unreinem Nickel und in andern Versuchen mit eben so viel reinem Nickel zusammen und es ergab sich, dass die Ausbiegung der Stäbe bei bestimmter Belastung stärker war als die von dem Gusseisen allein. In der ersten Versuchsreihe stellte sich eine um 22—26 p.C., in der zweiten Reihe eine um 17 p.C. geringere Festigkeit heraus.

Calvert bemerkt hierzu, dass Kohleneisen leicht spröder werde durch andere Metalle so gut wie durch Phosphor, Schwefel u. s. w., dass aber daraus kein gültiger Schluss gezogen werden könne auf das Verhalten des nickelhaltigen Eisens, wenn man Schmiedeeisen dazu anwende. Diess stimme auch viel besser mit dem Vergleich mit Meteoreisen überein, welches ja bekanntlich im Kohlegehalt nicht dem Roheisen sondern dem Stabeisen zu parallelisiren sei.

10) Zur Geschichte der Kohlensäurebestimmung.

In dem mir erst kürzlich zu Gesicht gekommenen Schlusshefte des „Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode etc. von Dr. Friedrich Mohr“ findet sich Theil II, p. 172 eine Methode zur „Bestimmung der Kohlensäure und kohlensauren Salze aus dem Gasvolum“ beschrieben, welche im Wesentlichen (geringfügige, noch dazu unzuweckmässige Abweichungen abgerechnet) mit einer von mir bereits im Jahre 1855 (dies. Journ. LXV, 228) veröffentlichten identisch ist.

Da Herr Dr. Mohr überall in seinem Werke das Geschichtliche der verschiedenen Methoden berücksichtigt hat, so hätte ich erwarten dürfen, meine Notiz in seinem Werke citirt zu finden. Da diess nicht der Fall, so beanspruche ich hiermit das Prioritätsrecht für die in Rede stehende Methode.

Stettin, den 1. Mai 1859.

C. Scheibler.