

Eisenhydroxyd ab. Inwieweit sich diese anderweit vorteilhaft nutzbar machen lassen, ist eine besondere Frage, die ich hier nur streifen will.

Beim Auflösen des Eisens in Salzsäure erhält man aus der obigen Menge von 36,75 kg Eisen 1,3 kg Wasserstoffgas oder annähernd 15 cbm, die vielleicht als Beimischung zum Leuchtgas zur Erhöhung seiner Heizkraft verwendet werden könnten. Auch das bei der Chloridierung des Eisenchlorürs zu Eisenchlorid entstehende Manganchlorür ist jedenfalls von gewissem Werte. Fraglicher erscheint, ob sich das bei der Klärung des Wassers niederfallende und mit Schmutzstoffen aus dem Wasser beladene noch chlorhaltige Eisenhydroxyd, welches sich bei größeren Wasserwerken in bedeutenden Mengen ansammeln würde, nutzbar verwerten ließe. Aber es will mir nicht unmöglich erscheinen, daß dasselbe sich wieder verarbeiten ließe, vielleicht auch nach Reinigung von den Schmutzteilen wieder im Kreislauf des Prozesses in Eisenchlorid umgewandelt werden könnte.

Gelänge die Einführung solcher Nebenprozesse, so wären dadurch die Kosten des Verfahrens auf ein Minimum zurückgeführt.

Aber auch im anderen Falle erscheint bei dem geringen Preise der Rohmaterialien, der Einfachheit der Herstellung und Anwendung der Eisenhydroxydlösung und ihrer unzweifelhaft großen Brauchbarkeit für die Wasserreinigung eine Prüfung des Verfahrens im Großbetriebe mit Rücksicht auf die oben (S. 21 Abs. 2) erwähnten großen Vorteile sicher gerechtfertigt, zumal wo es sich um Leben und Gesundheit vieler Menschen handelt.

Mitteilung aus dem chemischen Untersuchungsamte
der Stadt Aachen.

Eine neue Quecksilberlösung als Reagens auf Aldehyde, insbesondere Formaldehyd.

Von E. Feder.

(Eingegangen den 25. XI. 1906.)

Eine allgemeine Reaktion auf Aldehyde ergibt sich bekanntlich aus dem Verhalten derselben zu Neßler's Reagens; sie geben mit letzterem einen zunächst rotbraunen Niederschlag, der sich alsbald grau färbt. Weiter sind auch die Sachs'sche und die Knapp'sche Quecksilberlösung, die beide als Reagens auf Traubenzucker im Urin empfohlen sind, zur Untersuchung auf Aldehyde zu verwerten. Die Sachs'sche

Lösung enthält Quecksilberjodid-Jodkalium in alkalischer Lösung, also dieselben Bestandteile, wie Neßler's Reagens, nur in anderer Konzentration. Die Quecksilberlösung nach Knapp wird aus Cyanquecksilber unter Zusatz von Alkali bereitet.

Die Empfindlichkeit von Neßler's Reagens gegenüber Aldehyden ist sehr groß. Der entstehende Niederschlag zeigt zunächst rotbraune Färbung. Nun ist aber auch der bekannte Niederschlag der Neßler'schen Lösung mit Ammoniaksalzen gelb bis gelbrot gefärbt; diese Eigenschaft des Reagens ist seiner Anwendung zur Untersuchung auf Aldehyde sicher nicht dienlich. Die Sachse'sche Quecksilberlösung gibt, wie schon ihre Zusammensetzung vermuten läßt, nicht nur mit Aldehyden eine Reaktion, sondern mit Ammonsalzen einen ähnlichen Niederschlag wie Neßler's Reagens. Die Knapp'sche Lösung reagiert allerdings nicht mit Ammonsalzen; doch ist sie andererseits lange nicht so empfindlich gegenüber Aldehyden. So gibt sie mit Spuren von Formaldehyd nur sehr allmählich eine Trübung unter Abscheidung von Quecksilber; Erwärmen beschleunigt den Vorgang.

Die Untersuchung auf Formalin wird im Laboratorium des Nahrungsmittel-Chemikers wohl zumeist mit ammoniakalischer Silberlösung ausgeführt, bedingt dann jedoch eine durch mehrere Stunden fortgesetzte Beobachtung; bis zur Bildung einer Trübung dauert es bei geringen Mengen Formalin oft recht lange. Es ist da wohl von Wert, eine Reaktionsflüssigkeit zu besitzen, die mit Spuren Formaldehyd in kürzester Zeit ein einwandfreies Resultat liefert.

Wenn man Quecksilberchloridlösung mit Natronlauge versetzt und dann Natriumthiosulfatlösung hinzufügt, so erhält man eine klare Lösung, welche Quecksilberthiosulfat bzw. ein Doppelsalz mit Natriumthiosulfat enthält; man kann sie herstellen, indem man zu einer 2%igen Quecksilberchloridlösung das gleiche Volum einer Lösung von 10 g Natriumthiosulfat und 8 g Aetznatron in 100 ccm Wasser fügt. Dieselbe gibt mit kleinsten Mengen Formaldehyd augenblicklich eine sich allmählich verstärkende Abscheidung von metallischem Quecksilber. Mit Ammonsalzen reagiert die Flüssigkeit absolut nicht. Jedoch hat sie immerhin den Nachteil, daß relativ schnell eine Zersetzung derselben unter Trübung stattfindet.

Wendet man anstatt des Natriumthiosulfates Natriumsulfit an, so resultiert eine weit stabilere Lösung, die ein völlig wasserklares Aussehen aufweist. Sie gibt allerdings mit wenig Ammoniaksalz einen Niederschlag; jedoch ist sie einmal nicht so empfindlich wie Neßler's Reagens, sodann ist der entstehende Niederschlag weiß gefärbt und mit dem durch Aldehyde erzielten grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber gar nicht zu verwechseln.

Die Flüssigkeit wurde auf folgende Weise bereitet. Eine Lösung von 20 g Quecksilberchlorid in Wasser, zu einem Liter aufgefüllt, und andererseits eine solche von 100 g Natriumsulfit und 80 g Aetznatron, ebenfalls zu einem Liter aufgefüllt, wurden getrennt aufbewahrt. Bei jedesmaligem Gebrauch wurden dann gleiche Volumina beider Lösungen gemischt, und zwar wurde die alkalische Sulfitlösung unter Umschwenken schnell zu der Quecksilbersalzlösung hinzugefügt. Es resultierte dann, wie bereits erwähnt, eine vollständig farblose, klare Lösung.

Dieselbe erwies sich als ein sehr empfindliches Reagens auf Aldehyde, besonders Formaldehyd. Einigermassen beträchtliche Mengen des letzteren rufen augenblicklich eine Abscheidung von metallischem Quecksilber hervor; 0,2 mg Formaldehyd verursachte schon nach wenigen Sekunden (in 10 ccm Reagens) eine deutliche, sich noch verstärkende Trübung. Sogar die minimale Menge, von 0,05 mg rief nach 1—2 Minuten noch eine recht deutliche Reaktion hervor. 50 g Schmalz, das mit sehr wenig Hexamethylentetramin versetzt war, wurde mit 25 ccm Wasser in einem Destillationskolben gebracht und nach Zusatz von etwas Salzsäure destilliert; die ersten 5—10 ccm des Destillates ergaben mit dem Reagens eine augenblickliche Abscheidung von Hg.

Der quantitative Verlauf der Reaktion wurde noch durch folgenden Versuch bewiesen. Der Gehalt einer Formalinlösung an Formaldehyd war nach G. Romijn zu 0,174% ermittelt worden. Bei der geschilderten Reaktion reduziert ein Molekül $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ein Molekül HgCl_2 zu metallischem Hg; 200 mg Hg entsprechen also 30 mg $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.

Zu 50 ccm des Reagens wurde eine abgemessene Menge der obigen Formalinlösung mit einem Gehalt von 0,174% Formaldehyd gefügt. Die Mischung wurde dann (einige Stunden) stehen gelassen, bis sie vollständig abgesetzt hatte. Nunmehr wurde das metallische Quecksilber im Allihn'schen Rohr gesammelt, mit 40—50° warmem Wasser gut ausgewaschen, dann mit Alkohol und Aether nachgewaschen; sodann wurde mit der Luftpumpe ein mäßiger Strom von Luft durchgesaugt, welche in einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet war. Das auf die Weise gesammelte Quecksilber wurde sodann gewogen. Es wurden folgende Resultate erhalten¹⁾:

¹⁾ Von Interesse ist wohl die Bemerkung, daß bei einem Versuch, ob sich nach dem geschilderten Verfahren, auch umgekehrt, das Quecksilber quantitativ ausscheidet, folgende Ergebnisse erhalten wurden:

Gefunden 670,7; 535,1; 266,6; 267,7 mg metallisches Hg
statt 676,8; 541,8; 270,9; 270,9

Dabei wurden zur Lösung der betr. Quecksilberchloridmenge in 25 ccm Wasser 25 ccm der beschriebenen alkalischen Sulfitlösung gesetzt und dann Formalin im Ueberschuß zugefügt.

Gefunden 57,1; 114,3 mg metall. Hg bezügl. entspr. 8,6; 17,1 mg Formaldehyd
statt 58,0; 116,0 " " " " statt 8,7; 17,4 " "

Schließlich will ich noch bemerken, daß die beschriebene alkalische Quecksilberlösung sich, wie gegen andere Aldehyde, auch naturgemäß gegen Traubenzucker verhält; bereits in der Kälte tritt nach kurzer Zeit eine kräftige Reduktion ein, die durch Erwärmen bedeutend beschleunigt werden kann. Doch kann das Reagens in der vorliegenden Konzentration zur Untersuchung von Harn auf Traubenzucker keine Verwendung finden, da dasselbe auch durch zuckerfreien Harn bereits reduziert wird.

Arbeiten aus dem chemischen Institut der tierärztlichen
Hochschule zu Dresden.

Mitgeteilt von H. Kunz-Krause.

3. Ueber einige Cyklogallipharate und über das Verhalten der Cyklogallipharsäure zu Ferrichlorid.

Von Hermann Kunz-Krause und Rudolf Richter.

(Eingegangen den 3. XII. 1906.)

Von Metallverbindungen der Cyklogalliphar Säure sind in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ von dem einen von uns und Paul Schelle das Calcium-, Silber- und Ferricyklogallipharat²⁾ beschrieben worden. Aus der Untersuchung zunächst der beiden erstgenannten Salze, in Verbindung mit den durch Titration der Cyklogalliphar Säure erhaltenen Werten³⁾ ergab sich, daß in der Cyklogalliphar Säure:

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_8$ eine einbasische Monokarbonsäure: $\text{C}_{20}\text{H}_{34} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ vorliegt, und daß somit deren Salze nach der allgemeinen Formel:

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}$ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOM} \end{matrix}$ zusammengesetzt sind. Die seitdem von uns, zugleich zum Zweck der Vervollständigung der allgemeinen Kenntnis der Salzverbindungen der Cyklogallipharssäure, ausgeführte Untersuchung einer Anzahl weiterer, im folgenden beschriebener Cyklogalliparate hat zur Bestätigung dieser ersten Ergebnisse geführt.

¹⁾ Dieses Archiv 242 (1904), S. 257.

²) Ebenda, SS. 258, 260, 261.

⁸) Ebenda, S. 261.