

In einem dritten Wasser fand ich für 1 Liter des Wassers:

gewichtsanalytisch bestimmt . . . 0,00054 g FeO
nach der Kupfermethode . . . 0,0010 - -
nach der Palladiummethode . . . 0,00057 - -

Die Methode bietet überdies den Vortheil, dass sie in schwefelsaurer Lösung kein fremdes Metall in die Lösung einführt. Ich kann darum diese Reductionsmethode, welche von den Mängeln der übrigen Reductionsweisen vollkommen frei ist, als sehr zweckmässig empfehlen.

Zur Ausführung derselben gehe ich so vor, dass ich die Palladiumdrahtspirale nach dem Beladen mit Wasserstoff in die zu reducirende, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung, die in einen Kolben eingefüllt ist, so eintrage, dass ein Ende des Drahtes in den Kolbenhals hinaufragt, während die Spirale sonst von der Flüssigkeit vollkommen bedeckt ist. Ich verschliesse dann den Kolben mit einem Bunsenventil und erhitze $1\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade. Sodann lasse ich sammt der Spirale erkalten, hebe diese endlich aus der Flüssigkeit, spüle sie sorgfältig ab und titriere direct. Die Reduction lässt sich übrigens ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat auch im offenen Kolben durchführen.

Prag, März 1902.

Zur Selbstentzündung einer Flasche comprimirten Sauerstoffs beim Oeffnen des Ventils.

In dem Bericht über die Sitzung des Württembergischen Bezirksvereins vom 14. März d. J. (Zeitschr. angew. Chem. 1902, H. 15, S. 367) wird ein von Herrn Dr. Bujard vorgetragener Fall von Selbstentzündung einer Flasche comprimirten Sauerstoffs beim Öffnen des Ventils erwähnt, dessen Ursache nicht ganz aufgeklärt werden konnte.

Im Anschluss an diesen Sitzungsbericht erlaube ich mir nun darauf hinzuweisen, dass drei ganz ähnlich verlaufene Unfälle in der "Österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen", Wien 1899, H. 34, S. 427 von dem k. k. Berggrath Joh. Mayer beschrieben sind in dessen Abhandlung: "Vorrichtungen zum Nachfüllen von Sauerstoff-Flaschen bei den Rettungsapparaten. Weitere Erfahrungen über die Verwendung dieser Apparate und den Rettungsdienst beim Bergbaubetriebe."

Die ausführliche Beschreibung der Unfälle mag im Original nachgelesen werden; ich möchte hier nur noch erwähnen, dass als die Ursache der Entzündung die Eigenschaft des zum Einfetten der Baumwolldichtungsschnur verwendeten Fettes erkannt wurde, sich in reinem Sauerstoff, der auch nur auf 25 Atm. comprimirt ist, zu entzünden.

Dasselbe dürfte in dem von Dr. Bujard mitgetheilten Falle mit der Kautschukdichtung der Fall gewesen sein. Es wird von Bergrath Mayer empfohlen, nur ungefeteteten Asbest als Dichtungsmaterial für Sauerstoffflaschen zu verwenden.

F. Russig.

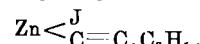
Sitzungsberichte.

Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 7./20. März 1902.

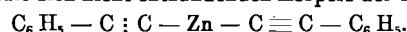
N. Menschutkin berichtet über die Geschwindigkeit der Reaction von Pyridin, Piperidin, Chinolin, Isochinolin und deren Derivaten mit Bromhydrinen. Es wurden die Constanten der Reactionsgeschwindigkeit bestimmt und dabei dieselben Regelmässigkeiten, wie bei den Benzolderivaten, gefunden: eine Seitenkette in der o-Stellung zum Stickstoffatom drückt die Grösse der Constante stark herab. Beim Einführen einer Seitenkette in die m- oder p-Stellung wächst die Constante.

Sch. Jocitsch macht folgende Mittheilungen: 1. Über die Wirkung von Zinkspänen auf den Ester des Trichlormethyl-o-tolylcarbinols in Alkohollösung. Es resultirt in guter Ausbeute (bis 80 Proc.) das o-Tolyl- α -dichloräthylen (Siedp. 223—225° unter 769 mm Druck). 2. Über die Reaction der mono-substituirten Acetylene mit zinkorganischen Verbindungen. Auf eine ätherische Lösung von Zinkmonoäthyl (die sich ganz ähnlich dem Grignard'schen Magnesiummonoäthyl verhält und sich ebenfalls an der Luft nicht entzündet) wirkt Phenylacetylen ganz so, wie auf die entsprechende Magnesiumverbindung, unter Bildung

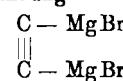
von Monozinkphenylacetylen



Dasselbe lieferte mit Methylhexanon denselben Alkohol vom Schmelzp. 98—99°, den der Verf. schon in der Februarsitzung beschrieben hat. Auch Zinkäthyl reagirt mit Phenylacetylen unter Bildung eines krystallinischen, in Äther fast unlöslichen, an der Luft sich nicht entzündenden Körpers der Formel



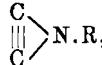
Derselbe gab mit Methylhexanon ebenfalls den Alkohol vom Schmelzp. bei 97—99°. 3. Über die Wirkung von Monomagnesiumphenylacetylen auf Chloral bez. Butylchloral in ätherischer Lösung. Es wurden die entsprechenden secundären Alkohole (Siedep. 165—166° unter 6 mm Druck, bez. 187—189° unter 6 mm Druck) erhalten. 4. Über die Reaction von Acetylen mit magnesium- und zinkorganischen Verbindungen. Acetylen bildet beim Einwirken auf Brommagnesiumäthyl in ätherischer Lösung eine Verbindung



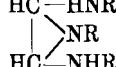
als eine zähe Flüssigkeit, die sich an der Luft nicht entzündet, durch Schlag nicht explodirt,

durch Wasser unter Rückbildung von Acetylen zersetzt wird und mit Kohlensäure die Acetylen-dicarbonsäure liefert. Mit Ketonen bildet diese Verbindung ditertiäre, mit Aldehyden disecundäre Glycole mit ternärer Bindung. Die Methode wurde auf Aceton, Pinakolin, Methylcyclohexanon, Menthol, Carvon, Chloral, Isobutyraldehyd und Zimtaldehyd ausgedehnt. In allen Fällen wurden kristallinische Glycole erhalten. Ganz analog verläuft die Reaction von Acetylen mit Jodzinkäthyl. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

In P. Kosanetzki's Namen wird über: 1. die Fluormolybdänverbindungen und 2. Wirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die Carbonate berichtet. — G. Petrenko hat die Wirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Na_3AsO_4 studirt. — In A. Sabanejeff's und M. Prosin's Namen wird über die Reaction von Ätzkali und Anilin mit Tetrabrom- oder Dibromacetylen oder Tribromäthylen berichtet. Es entsteht zuerst ein cyclisches Di-carbylamin



das sich mit den primären Aminen zu cyclischen Amidinen



vereinigt.

P. Muschinsky hat aus Bromisobuttersäure-ester und Piperonal in Gegenwart von Zink die α -Dimethyl- β -piperonyläthylensäure (Schmp. 156) synthetisch dargestellt.

N. Zelinsky hat durch Reduction der Jodide von optisch activen tertiären Alkoholen (Dimethyl-1,3-cyclopentanol, Methyl-1-Äthyl-3-cyclopentanol und Methyl-1-Äthyl-3-cyclohexanol) die entsprechenden, ebenfalls optisch activen Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} dargestellt.

N. Zelinsky und S. Nametkin haben aus Cyclopentanol und Magnesiumjodmethyl das Methyl-1-cyclopentanol (Sdp. 82° unter 100 mm Druck; Schmp. 36—37°) erhalten.

Von K. Charitschkoff ist eine Mittheilung über Naphta aus Fergan (Mittelasien) eingelaufen. Der Verf. erhielt 23,8 Proc. Kerosin, 2,6 Proc. Paraffin; es wurden 0,57 Proc. Schwefel gefunden. Weiter wird in Charitschkoff's Namen über die Winkler'sche Methode der Verbrennung des Wasserstoffs bei der Gasanalyse Mittheilung gemacht. Nach Verf. verbrennt nach dieser Methode nicht nur Wasserstoff, sondern auch Isopantan und möglicher Weise auch andere Kohlenwasserstoffe, so dass die Methode zur Analyse der natürlichen Gase nicht geeignet zu sein scheint.

Sk.

Patentbericht.

Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

Bleichen von thierischen Webfasern durch Wasserstoffsperoxyd und Bläuungsmittel. (No. 130 559. Vom 2. April 1901 ab. Chemische Fabrik Opladen vorm. Gebr. Flick, G. m. b. H. in Opladen.)

Beim Bleichen der thierischen Fasern, vermittelst Wasserstoffsperoxyd in wässriger Lösung ist es praktisch unmöglich, rein weisse Webfasern zu erhalten, weil diese nach der Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd stets noch einen Stich ins Gelbliche behalten. Um auch diesen zu beseitigen, pflegte man bisher die Fasern mit einer verdünnten Lösung eines wasserlöslichen blauen bez. bläulichen oder violetten Farbstoffes zu behandeln, welcher den gelblichen Schein verdeckte und als Complementärfarbe der Faser ein rein weisses Aussehen verlieh. Leider ist diese weisse Farbe nicht beständig, da die Faser, mit heissem Wasser behandelt, sehr schnell wieder den gelblichen Schein annimmt. Es wurde nun gefunden, dass, wenn man die an und für sich bekannten Maassnahmen in anderer Reihenfolge vornimmt, indem man vor der Behandlung der Faser mit Wasserstoffsperoxyd dieselbe mit einer verdünnten Lösung eines bläulichen Farbstoffes behandelt und darauf diese ganz schwach angebläute Faser in gleicher Weise der bleichenden Wirkung eines Wasserstoffsperoxydbades unterwirft, man eine keinen Stich ins Gelbliche zeigende Faser erhält, deren rein weisse Farbe auch bei der daranfolgenden Behandlung mit heissem Wasser beständig bleibt.

Patentanspruch: Verfahren beim Bleichen von thierischen Webfasern unter Anwendung von Wasserstoffsperoxyd und Bläuungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man das Bläuen dem Bleichen voraufgehen lässt, statt es diesem wie bisher folgen zu lassen.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Reduction der als „Psilomelane“ bekannten Bariummanganite zwecks Erzeugung von Bariumcarbid und metallischem Mangan. (No. 130 664. Vom 24. October 1900 ab. C. Limb in Lyon.)

Es war bisher nicht möglich, die „Psilomelane“ genannten 40 Proc. Erdalkali enthaltenden Manganerze gewerblich nutzbar zu machen. Nach vorliegender Erfindung geschieht die Aufschliessung und Verarbeitung dieser Erze in der Weise, dass man sie der bekannten Reductionswirkung der Kohle unterwirft. Dabei bildet sich ein Carbid des Erdalkalimetall, und freies Mangan, dem eine geringe Menge von Mangancarbid zugemengt sein kann. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich derart, dass man zweckmässigerweise das Erz zunächst röstet, um den Sauerstoff des Superoxyds zu gewinnen und weniger Kohle zur Reduction zu benötigen. Man mischt dann den Glührückstand mit Kohle, deren Menge sich nach dem Procentgehalt an Erdalkalimetall, das meist als Baryt vorhanden ist, richtet. Für 100 Theile Baryt (BaO) sind 23,5 Theile Kohle und für je 100 Theile Sauerstoff sind 75 Theile Kohle noth-