

Schwefelsäure (spez. Gew. 1,18) und 50 ccm Ammoniumpersulfat (120 g im Liter) versetzt. Nach halbstündigem starken Kochen — vom Beginn des deutlichen Siedens an gerechnet — wurde die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt, und zu der erkalteten Lösung 15 ccm einer Wasserstoffsuperoxydlösung gesetzt, von der 10 ccm 9,4 ccm der Kaliumpermanganatlösung entsprechen. Diese Einstellung der Wasserstoffsuperoxydlösung durch Kaliumpermanganat muß täglich wiederholt werden, da die Wasserstoffsuperoxydlösung nicht titerbeständig ist.

Nach vollständiger Auflösung des Mangan-superoxydniederschlags wurde der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat zurücktitriert und hierzu 5,2 ccm einer Lösung verbraucht, von der 1 ccm 0,00577 g Eisen anzeigt. Dieser Titer wurde mit reinem Eisenammoniumsulfat festgestellt, und der Mangantiter berechnet sich danach zu

$$0,00577 \times \frac{55}{112} = 0,00577 \times 0,491 = 0,002833.$$

15 ccm  $H_2O_2$  entsprechen 14,1 ccm Kaliumpermanganat.

Der Überschuß an  $H_2O_2$   
entspricht . . . . . 5,2 " " "

Dem  $MnO_2$  entsprechen 8,9 ccm Kaliumpermanganat.

Der Mangangehalt der Eisenprobe beträgt also, da 4 g angewandt wurden, in Prozenten:

$$\frac{8,9 \cdot 0,002833 \cdot 100}{4} = 0,62 \%$$

Nach demselben Verfahren und unter denselben Lösungsbedingungen wurden noch eine Reihe von Untersuchungen in verschiedenen Eisensorten unter Anwendung des berechneten Mangantiters unternommen, von deren Ergebnissen ich einige als Beleganalysen folgen lasse:

Kohlenstoff in %	Mangan als $MnS$ gefunden in %	Mangan nach dem Persulfatverfahren in %
0,73	0,59	0,61
0,75	0,62	0,63
0,40	0,97	0,98
0,40	0,84	0,88
0,90	1,42	1,45
0,07	0,05	0,04
0,06	0,27	0,28
1,14	0,51	0,53
0,73	0,58	0,62
0,62	0,62	0,65
0,71	0,61	0,64
0,40	0,81	0,83
0,74	0,40	0,43
0,27	0,85	0,88
0,11	0,48	0,50
0,10	0,50	0,51
0,15	0,46	0,48
0,14	0,47	0,49
1,20	0,20	0,20

Gegenüber der Hampeschen und Volhardschen Methode hat die von Knorresche Methode folgende Vorzüge:

1. Die belästigende Chlorentwicklung bei der Hampeschen Methode wird vermieden.
2. Die ganze Bestimmung erfolgt in demselben Gefäße; es werden mithin Fehler, die beim Umgießen und Filtrieren entstehen, vermieden.

3. Der Endpunkt der Titration ist scharf und deutlich zu erkennen, was bei der Volhardschen Methode nicht immer leicht ist.

4. Die Ausführung der Methode erfordert wenig Zeit und wenig Aufsicht.

Aus allen diesen Gründen ist die Methode für die Technik sehr zu empfehlen.

Eine Einschränkung muß für den Fall gemacht werden, daß Wolfram im Eisen enthalten ist. Versuche nach dieser Richtung haben bisher noch nicht zu befriedigenden Resultaten geführt, werden aber fortgesetzt.

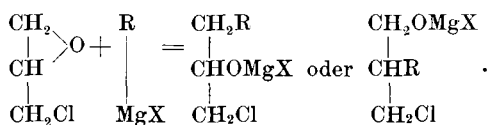
## Sitzungsbericht.

Russische Physikalisch-chemische Gesellschaft  
zu St. Petersburg.

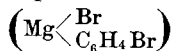
Sitzung den 8./21. 1. 1904.

J. Kablukoff macht Mitteilung über die Schmelzpunkte der Gemische von Aluminiumbromid und Zinntetrabromid und über die Wirkung von Bromkalium auf Aluminiumbromid: wenn man das letztere schmilzt und dann vorsichtig trockenes Bromkalium zugibt, entsteht ein Körper  $Al_2Br_6 \cdot KBr$  (F. 22°). Der Verf. spricht weiter über die Reaktion zwischen Aluminium und Zinntetrabromid, bezw. -jodid; nach kurzem Erwärmen wird Zinn vollständig durch Aluminium ersetzt. — G. Antonoff studierte die Elektrolyse von Kaliumacetat in einer wasserfreien Essigsäurelösung; es entstehen dieselben Produkte wie in der wäs-

serigen Lösung, nur lösen sich Kohlensäure und Äthan an der Anode viel stärker und diffundieren in das Kathodengas herein, so daß die Volumina der Gase an den Elektroden nicht den theoretischen gleich sind. — Sch. Joicitsch berichtet über die Fortsetzung seiner Studien der Synthesen mittels magnesiumorganischen Verbindungen. Die Reaktion zwischen Magnesiumbromäthyl, bezw. -phenyl und Epichlorhydrin, bezw. Epibromhydrin verläuft, wie es auch Grignard bei Äthylenoxyd fand, nach den Gleichungen:

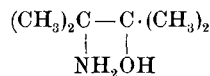


Beim Zersetzen dieser Produkte mit Wasser entstehen die entsprechenden Alkohole. Weiter spricht der Verf. über die Wirkung der von ihm schon beschriebenen Verbindung aus Magnesium und p-Dibrombenzol

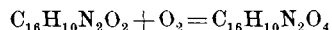


auf Aceton, Chloral und Essigester. In allen Fällen wurden kristallinische Alkohole erhalten, deren Eigenschaften studiert wurden. Aus Magnesium und m-Dibrom(4,6)xylol in ätherischer Lösung wurde eine Verbindung erhalten, die mit Kohlensäure leicht Bromdimethylbenzoesäure bildet (Ausbeute ca. 70%). — A. Luniak berichtet über die Fortsetzung seiner Studien der Kondensation von Fettaldehyden und Phenolen<sup>1)</sup>. Es wurden der Dimethyläther (flüssig spez. Gew. 1,02496) und Benzoylderivat (F. 106°) des Diphenylheptans dargestellt. Der Dimethyläther von Diphenyläthan liefert bei Oxydation mit Chromsäure den Dimethyläther des p-Dioxybenzophenons, Anissäure und p-Acetylanisol, der von Diphenylheptan die zwei ersten Produkte. — In M. Konowaloffs Namen wird über die Wirkung von verdünnter Salpetersäure auf Halogenderivate berichtet. Die Derivate der Grenzkohlenwasserstoffe reagieren leichter als diese selbst. Dabei liefern die primären und sekundären Halogenderivate teils Nitro-, teils halogenhaltige Oxydationsprodukte. Die tertiären Verbindungen reagieren sehr leicht unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die sich dann nitrieren lassen. In Gemeinschaft mit Manewsky hat Verf. die Reaktion zwischen verdünnter Salpetersäure und Dimethylbenzylcarbinol studiert; wie auch andere tertiären Alkohole, spaltet es Wasser ab, unter Bildung von Oxydationsprodukten und Nitroderivaten der entstandenen ungesättigten Körper. — M. Konowaloff berichtet weiter über die Synthese von Dimethylbenzyl, Diäthylbenzyl, Methyläthylbenzyl, Methyläthylisoamyl- und Äthylhexylcarbinol mittels magnesium-organischen Verbindungen. — Derselbe Forscher hat die Wirkung von Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) auf Menthon untersucht; am reichlichsten entsteht die tertiäre Nitroverbindung, wobei die Gruppe CH<sub>3</sub>, die mit zwei Methylgruppen verbunden ist, am schnellsten angegriffen zu sein scheint. — In Gemeinschaft mit Orloff hat der Verf. aus Tertiärbutylxylol und verdünnter Salpetersäure die Tertiärbutyltoluylsäure (1,3,5; F. 158 bis 159°) dargestellt. — N. Zelinsky teilt mit über die Wirkung von Brom und Jod auf Magnesiumchlorocyclohexyl: es bildet sich Bromcyclohexan (F. 164–165°), und Jodcyclohexan (F. gegen 180°). — Derselbe Forscher hat aus Benzin (Kp. 70–72°) bei Chlorieren Monochlormethylecyclopentan (Kp. 134–137°), das mit Magnesium und dann mit Sauerstoff behandelt einen Alkohol C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O (Kp. 155–156°) lieferte, erhalten. Die Fraktion von Benzin

vom Kp. 90–92° ergab ein Chlorid C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Cl (Kp. 145–146°) und einen Alkohol C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O (Kp. 157–159°), der zu den Derivaten des Dimethylpentamethylens gehört. — Über Trimethyltrimethylen 1,1,2 ist eine Mitteilung von J. Zelikoff eingelaufen. — A. Demianoff berichtet über Tetramethyläthylendiamin, das neben dem Amin



bei Reduktion des Produktes C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (aus Tetramethyläthylen und Stickstoffdioxid erhalten) entsteht. Wegen kleiner Ausbeute wurden nur die Salze (Chlorwasserstoffsalt, Chloroplatinat und Chloraurat) des Diamins dargestellt. — A. Saitzeff macht Mitteilung über die Bildung von tertiären Alkoholen mit zwei Allylgruppen aus Jodzinkallyl und Säureanhydriden; die Reaktion verläuft glatter wie mit Estern und wird vom Verf. eingehend studiert werden. — Über die Zersetzung einiger Salze der Trichloressigsäure in wässriger Lösung berichten Timofeeff und Koboseff. Wie bekannt zerfällt die Säure selbst beim Erwärmen mit Wasser in Chloroform und Kohlensäure. Auch die Salze zersetzen sich in Wasser und dabei desto schneller, je verdünnter die Lösung ist. Die Reaktion erwies sich als eine unimolekulare, und die Konstante der Geschwindigkeit wird stark durch Zusatz von Salzsäure, wie auch Pottasche, herabgedrückt. Tribromessigsäure zersetzt sich ebenfalls und noch mit viel größerer Geschwindigkeit beim Erwärmen mit Wasser. Koboseff untersuchte die Zersetzung der Salze (CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>HK und (CB<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>KH in Acetonlösung; das erstere Salz zerfällt in der Kälte nur langsam, beim Erwärmen rasch, das zweite reagiert stürmisch schon bei gewöhnlicher Temperatur. In den Produkten der Reaktion wurden außer Chloro-, bzw. Bromoform und Kaliumbicarbonat auch Acetonchloro-, bzw. -bromoform aufgefunden. — O. Miller berichtet über Oxydation des Indigotins (in Form von Disulfosäure) mit Kaliumpermanganat; die Reaktion verläuft streng nach Mohr<sup>2)</sup>, ergibt also Zahlen, die auf 12,6% niedriger ausfallen, als die theoretischen der Reaktion:



entsprechenden Werte. — Th. Rudakoff und A. Alexandroff haben das Fuselöl, welches beim Branntweinbrennen aus Eicheln erhalten wird, der Untersuchung unterworfen; sie fanden 2,7% norm.-Propyl-, 9,8% Isobutyl-, 87,4% Gärungsamylalkohol, das auf ein Viertel aus dem aktiven Amylalkohol bestand, sehr wenig Methylalkohol (norm.), Acetaldehyd, Ester und Furfurol. — K. Charitschkoff schlägt vor, bei der Gasanalyse die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Permanganat, anstatt rauch. Schwefelsäure oder Bromwasser, in einer Hempelschen Bürette zu absorbieren. Die Methode ergibt gute Resultate und ist bequem; bei Gegenwart von Wasserstoff muß nicht mehr

<sup>1)</sup> Diese Z. 1903, 1035.

<sup>2)</sup> Mohr, Titrimethoden, 4. Aufl., S. 712.

wie fünf Minuten mit Permanganat geschüttelt werden. — Derselbe Forscher untersuchte das Erdöl und das es begleitende Gas aus Berekei (Dagestangebiet); das Öl gibt 36% Kerosin, wenig Zwischenprodukte und nicht zu zähe Rückstände, die kein Paraffin enthalten. Das Gas enthält 12,82% Kohlensäure, 65,84% Methan und 19,92% Äthan. — Einige analytische Notizen sind von B. Glasman eingelaufen. Zur Bestimmung des p-Nitrotoluols im rohen Toluol reduziert der Verf. das Gemisch zu Toluidin, fällt das p-Nitrotoluidin mit einer 5% ätherischen Lösung von Oxalsäure, wäscht den Niederschlag, gibt dann warmes Wasser zu und titriert mit Natronlauge (ab-

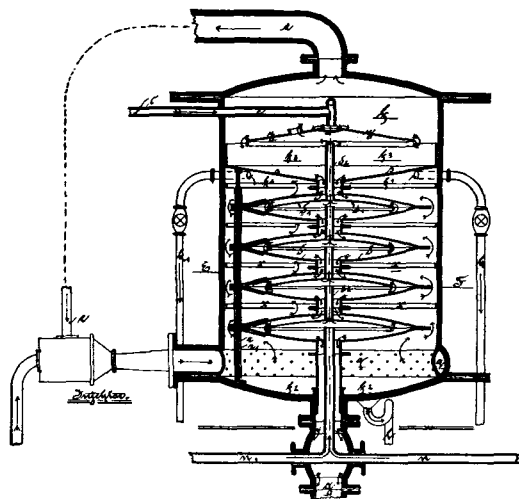
geänderte Methode von Rosenstiel). Weiter, zur Bestimmung von Vanadium in Gegenwart von Eisen und Aluminium, werden die letzten nach Behandeln mit KJ und  $H_2SO_4$  mit einem Gemisch von Jod- und jodsaurem Kalium gefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure, dann mit Salpetersäure und mit schwefliger Säure behandelt und endlich das Vanadium mit Permanganat titriert. — Zur Bestimmung von Uran in seinen Oxydsalzen gibt der Verf. zur neutralen oder schwach sauren Lösung Jod- und jodsaures Kalium zu, destilliert das ausgeschiedene Jod in eine Lösung von Jodkalium ab und titriert. G. Tscherniak berichtet über seine Analysen eines amerikanischen Gadolinites.

## Referate.

### I. 9. Apparate und Maschinen.

**Vakuumeindampfapparat, insbesondere für sich leicht verändernde Flüssigkeiten.** (Nr. 147777. Kl. 12a. Vom 16./1. 1902 ab. Heinrich Deininger in Bernau und Hermann André in Buch.)

In der Zeichnung ist der Richtungslauf der



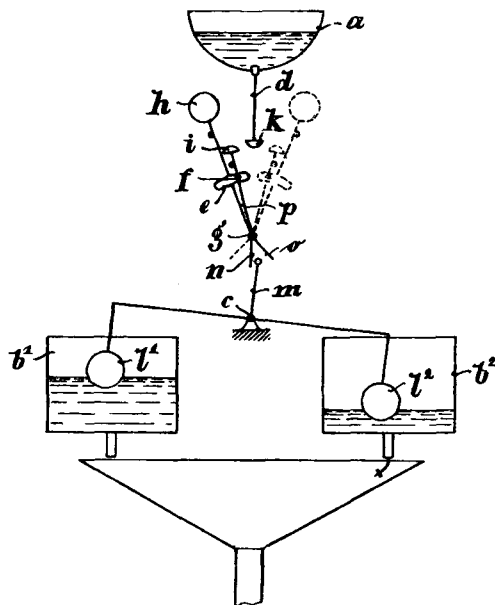
Flüssigkeit und Dämpfe wie folgt bezeichnet:

← Abdampf, ← Vollampf, ← zu verdampfende Flüssigkeit, ← Kondenswasser.

**Patentanspruch:** Vakuumeindampfapparat, insbesondere für sich leicht verändernde Flüssigkeiten, bei welchem die einzudampfende Flüssigkeit eine Anzahl innen unter Vakuum stehender, übereinander angeordneter, von außen durch heiße Dämpfe beheizter Pistoriuscher Becken durchfließt, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks gleichzeitiger innerer Beheizung genannter Becken die im Inneren derselben angeordneten Prellplatten ( $d^1$ ) mit Rohrstützen ( $d^2$ ) ausgestattet sind, welche bis nahe an die Prellplatte des nächst höher gelegenen Beckens reichen. Wiegand.

**Meßvorrichtung.** (Nr. 148194. Kl. 85b. Vom 21./6. 1902 ab. Otto Walter in Halle a. S.) Die Erfindung bezieht sich auf solche Meßvor-

richtungen, bei denen bestimmten Wassermengen flüssige Zusätze, z. B. Kalkmilch, in kleinen bestimmten Mengen zugeführt werden.  $a$  enthält den Zusatz;  $b^1$  und  $b^2$  sind die Meßgefäße, die abwechselnd gefüllt und entleert werden und durch Schwimmer  $1^1$  und  $1^2$  den



Zeiger  $m$  in pendelnde Bewegung setzen, wodurch die Gabel  $ngo$  abwechselnd nach rechts und nach links mitgenommen wird. Hierdurch wird das Kippgewicht  $h$  abwechselnd von links nach rechts bewegt, und der mitgenommene Stift  $p$ , der einen Kopf  $i$  trägt, veranlaßt, in regelmäßigen Zwischenräumen die Ventilstange  $d$  bei  $k$  für kurze Zeit anzuheben und den Auslauf der Zusatzflüssigkeit zu gestatten.

**Patentanspruch:** Eine Meßvorrichtung mit nicht kippendem Meßgefäße, gekennzeichnet durch ein durch die allmählich erfolgende Bewegung des Meßgefäßes oder des im Meßgefäße schwankenden Flüssigkeitsspiegels ausgelöstes Spannwerk, das die Austrittsvorrichtung des Behälters für die Zusatzflüssigkeit, die Auslaßvorrichtung des Meßgefäßes oder die Wasser-