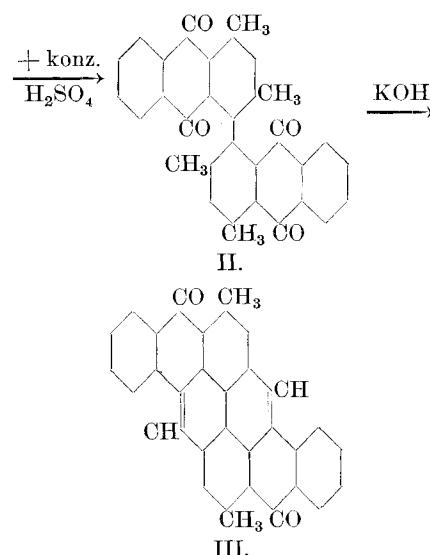
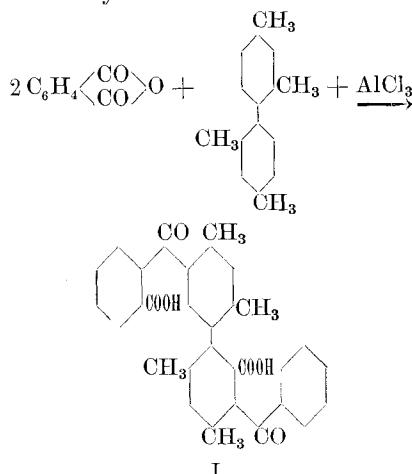


langen Nadeln sublimiert. Das Absorptionsspektrum des Dampfes zeigt fünf schmale Bänder in regelmäßigen Abständen im Grün und Blau.

R o l a n d S c h o l l - Karlsruhe, berichtet über die von ihm mit seinen Assistenten und Schülern ausgeführten Versuche über die Konstitution des Flavanthrens und über die Synthese neuer stickstofffreier Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, des Pyranthrens und Helianthrons. Bezüglich dieses Teils des Vortrages kann auf das Referat in dieser Z. 19, 1647 (1906) verwiesen werden. Besonders zu erwähnen ist eine neue Synthese des Dimethylpyranthrons, ausgehend von Di-m-xylyl und Phtalsäureanhydrid.



Die Dixylyldiphtaloylsäure I ist nicht das einzige Einwirkungsprodukt von Phtalsäureanhydrid auf Dixylyl. Daneben entstehen noch zwei Säuren, deren eine, mit der oben genannten isomer, die Phtaloylsäurereste in meta-Stellung zwischen dem Methylen enthält, deren andere ihrer Zusammensetzung nach noch unerforscht ist. Das Dimethylpyranthron ist bedeutend heller als der nicht methylierte Farbstoff, eine Erscheinung, die zwar nicht gerade häufig, aber doch in anderen Reihen schon beobachtet worden ist.

A. Klages.

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

P. Truchot. Nachweis von Molybdän. (Ann. Chim. anal. appl. 10, 254. 15./7. [1905].)

Man erhitzt die Molybdänsäure, welche durch Rösten des Molybdänits, des künstlichen Sulfids oder irgend eines anderen Minerals gewonnen wurde, in einer Porzellanschale mit konz. Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Anhydriddämpfe. Nach dem vollständigen Erkalten haucht man den Rückstand wiederholt an: Bei Gegenwart von Spuren Molybdänsäure entsteht sofort eine prächtige blaue Färbung, deren Intensität mit der Menge der vorhandenen Molybdänsäure zunimmt, und die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Vanadin in Grün übergeht.

V.

G. Auchy. Die Ätznatronmethode zur Bestimmung von Molybdän im Stahl. (J. Am. Chem. Soc. 27, 1240—1246. Oktober [15./8.] 1905.)

Der Verf. erwidert auf Angriffe, die von C r u g e r und M i l l e r (J. Am. Chem. Soc. 26, 675 [1904]) gegen seine Ätznatronmethode zur Bestimmung von Molybdän im Stahl gemacht worden sind. In folgender Ausführungsform gibt die Methode zuver-

lässige Resultate: 0,8 g Faktor-Gew. Stahl wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mit 25 ccm konz. Salzsäure gekocht und nach Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure 3 : 1 bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe eingedampft. Man nimmt mit 50 ccm Wasser auf, gießt die Lösung unter Umschwenken langsam in 100 ccm Natronlauge (ca. 453 g : 2100 ccm gelöst), verdünnt zu 200 ccm, schüttelt um und filtriert. 100 ccm des Filtrats versetzt man mit 15 ccm konz. Schwefelsäure, reduziert mit Zink und titriert mit Permanganat. — Bei Gegenwart von Vanadin und Wolfram sind einige Abänderungen notwendig.

V.

J. E. Clenell. Kolorimetrische Selenbestimmung. (Eng. Min. Journ. 80, 777. 28./10. 1905.)

Die Methode dient zur raschen, annähernden Bestimmung kleiner Quantitäten von Selen in Erzen, Hüttenprodukten, Zink-Goldniederschlägen, Cyanidlösungen usw. Um das Selen in Lösung zu bringen, versetzt man die Probe zuerst mit konz. Salpetersäure, setzt nachträglich HCl zu und verteilt das freie Chlor. Die siedende Flüssigkeit versetzt man mit einigen ccm 5%iger NaHSO₃-Lösung zur Fällung des Selens. Bei Cyanidlösungen tritt die Selenfällung schon beim Kochen von 100 ccm der Lösung mit 10 ccm Salzsäure auf. Das Selen bleibt längere Zeit

in der Flüssigkeit suspendiert, verleiht derselben eine hellorange- bis scharlachrote Farbe, die mit einer frisch hergestellten Vergleichslösung verglichen wird. Zur Herstellung der letzteren wird 0,1 g reines Selen mit überschüssigem Bromwasser in Lösung gebracht und so viel Bicarbonat zugesetzt, bis die Lösung farblos wird, die dann auf einen Liter aufgefüllt wird. Ein bestimmter Teil der erhaltenen Lösung wird mit einigen ccm NaHSO_3 -Lösung gekocht. Man kann noch 0,5 mg Se in 100 ccm auf diese Weise erkennen; eine Bestimmung dauert 15 Minuten. Bleibt bei der Lösung der Probe ein weißer Niederschlag, so erzeugt man einen solchen auch in der Vergleichslösung durch Fällung von K_4FeC_6 mit ZnCl_2 . Ein Gehalt an Kupfer wirkt wegen der ähnlichen Färbung des Niederschlags mit K_4FeC_6 störend.

Ditz.

H. E. Walters. Die Anwendung von Ammoniumpersulfat bei der Bestimmung von Chrom im Stahl. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1550—1553. Dezember [24./10.] 1905. Pittsburg, Pa.)

Man löst 1,25 g der zu untersuchenden Stahlprobe unter Erwärmung in 35 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 5), fügt Ammoniumpersulfat hinzu, bis alles Eisen und alle organische Substanz oxydiert ist, verdünnt zu 100 ccm, setzt 40 ccm Silbernitratlösung (4 g AgNO_3 in 1000 ccm) und dann noch 5—7 g Ammoniumpersulfat zu und erhitzt ca. 5 Minuten zum Sieden, um das überschüssige Persulfat zu zerstören; dann verdünnt man zu 500 ccm. 100 ccm dieser Lösung bringt man in eine Porzellanschale und titriert das Mangan mit einer Natriumarsenitlösung, bis die Lösung hellgelb gefärbt ist. Die Natriumarsenitlösung wird auf einen Chromstahl von bekanntem Mangangehalt oder auf Lösungen von reinem Chrom und Mangan gestellt. Die restierenden 400 ccm der Lösung versetzt man mit überschüssiger, titrierter Ferrosulfatlösung (22,5 g Ferroammoniumsulfat, 50 ccm konz. Schwefelsäure zu 1000 ccm verdünnt) und titriert den Überschuß mit Permanganat zurück. Aus dem Verbrauch an Ferroionen ergibt sich die Menge des vorhandenen Chroms und Mangans; nach Abzug der auf Grund der ersten Bestimmung berechneten Manganmenge erfährt man den Chromgehalt. — Enthält der Stahl erhebliche Mengen Vanadin, so muß das Mangan nach der Wismut- oder Ford'schen Methode bestimmt werden; bei Wolframstählen stört die in geringen Mengen sich ausscheidende Wolframsäure nicht.

V.

Ed. Donath. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans mittels Wasserstoffsuperoxyds. (Z. anal. Chem. **44**, 698—699. September [Juli] 1905. Brünn.)

Verf. nimmt für sich und R. Zeller die Priorität für die Trennung von Mangan und Zink mittels Wasserstoffsuperoxyds in Anspruch.

Wr.

F. Kietreiber. Über Manganbestimmung im Roh-eisen (Ferromangan, Spiegeleisen). (Österr. Chem.-Ztg. **8**, 563—566. 15./12. 1905. Wien, K. K. Generalprobieramt.)

Der Verf. empfiehlt folgende Ausführungsform der ursprünglich von Volhard angegebenen Titration des Mangans im Roheisen durch Permanganat. 2 g Spiegeleisen oder Ferromangan werden mit 30 ccm konz. Salzsäure und 100—150 ccm Wasser in ein hohes Becherglas gespült und mit 3 g Kalium-

chlorat so lange gekocht, bis der Chlorgeruch verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird dann mit 2 bis 3 ccm konz. Schwefelsäure eingedampft und bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt, vorsichtig in einen 1 Literkolben gespült, mit aufgeschlämmtem — von reduzierenden Substanzen freiem — Zinkoxyd zur Neutralisation und zur Fällung des Eisens versetzt und auf 1000 ccm gestellt. 250 ccm der filtrierten Lösung werden mit viel Wasser verdünnt und nach Zusatz von 20 ccm 10%ig. Zinksulfatlösung und 2 Tropfen Salpetersäure heiß mit Permanganat titriert. Weitere 250 ccm des Filtrats werden mit Schwefelsäure stark angeäuert und in der Kälte mit Permanganat geprüft.

Eine andere Abänderung ist von L. Schneidder angegeben: ca. 0,6 g des durch Müllergaze gebeutelten Roheisens werden mit 0,5 g Soda und 2 g Magnesiumcarbonat innig gemischt und eine Stunde im unglasierten Tiegel in der Muffel ge-glüht. Der Kuchen wird mit Wasser und 25 ccm Salzsäure gelöst, mit 25 ccm verd. Schwefelsäure versetzt und wie oben mit Zinkoxyd neutralisiert. Man verdünnt zu 1000 ccm und titriert 500 ccm der filtrierten Lösung mit Permanganat.

M. Gröger. Über die Bestimmung von Mangan neben Chrom. (Chem.-Ztg. **29**, 987—988. 20./9. 1905. Wien.)

Die Lösung von Mangan und Chrom wird bei Wasserbadtemperatur mit „Zinksulfat“schlamm (bereitet durch Mischen und Schütteln von 228 g reinem, kristallisiertem Zinksulfat und 28 g reinem Ätzkali in je 500 ccm Wasser gelöst) versetzt, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr grün, sondern grauviolett erscheint. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlage wird zur Marke aufgefüllt und durch ein Faltenfilter filtriert; ein aliquoter Teil wird mit Zinksulfatlösung versetzt, zum Sieden erhitzt und mit $1/10$ -n. Permanganatlösung titriert. Die Methode gibt ziemlich genaue Resultate, wenn nicht mehr wie 0,1 g Chrom vorhanden ist.

V.

G. Fennekes und A. A. Koch. Volumetrische Bestimmungsmethoden für Kupfer. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1224—1240. Oktober [9./7.] 1905.)

Die Verff. haben verschiedene bekannte Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit und Genauigkeit ge-prüft. Ohne auf die Ergebnisse im einzelnen näher einzugehen, sei hier nur erwähnt, daß bei einer vergleichenden Kupferbestimmung im Chalkopyrit die Jodkaliummethode Werte ergab, die am besten und fast genau mit dem Ergebnis der elektrolytischen Kupferbestimmung übereinstimmten. Bei einiger Übung ist die Jodkaliummethode schnell und sicher ausführbar.

V.

Earle B. Phelps. Die Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Wasser. (J. Am. Chem. Soc. **28**, 368 bis 372. [11./1. 1906].)

Das mitgeteilte Verfahren beruht darauf, daß etwa 1 l Wasser auf 75 ccm eingedampft, nach Ansäuern mit Schwefelsäure elektrolysiert, und das niedergeschlagene Kupfer nach dem Auflösen in Salpetersäure kolorimetrisch als Sulfid durch Vergleichen mit Lösungen von bekanntem Kupfergehalt be-stimmt wird. Als Anode dient eine Platinschale von 100 ccm, die in einem Metallschälchen steht, das etwas Quecksilber enthält und mit dem positiven Pol verbunden ist. Die Kathode besteht aus einer

Platindrahtspirale. Zur Abscheidung des Kupfersulfides wird eine Mischung gleicher Teile 10%iger Kalilauge und gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und als Vergleichslösung eine mit 1 ccm Schwefelsäure angesäuerte Lösung von etwa 0,8 g kristallisiertem Kupfersulfat im Liter angewendet.

C. Mai.

L. Archibutt. Die Bestimmung von Sauerstoff im Kupfer. (Analyst 30, 385—394. Dezember 1905.)

Bei der H a m p e schen Methode zur Bestimmung von Sauerstoff im Kupfer werden feine Kupferspäne erst im Kohlensäurestrom, dann im Wasserstoffstrom erhitzt usw. D i c k s o n empfahl (vgl. Ref. diese Z. 19, 484 [1906]), das Kupfer mit Zinn zu legieren und die Legierung zum Schmelzen zu erhitzen, um sicher allen Sauerstoff auszutreiben. Der Verf. weist durch eingehende Versuche nach, daß die Legierung mit Zinn unnötig ist, da eine besonders feine Zerteilung des Kupfers nicht notwendig ist. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom dehnt sich das Kupfer erheblich aus, und das Gefüge desselben wird gelockert, so daß der Wasserstoff bis in das Innere der einzelnen Kupferspäne eindringen kann; diese Veränderung des Kupfers im Wasserstoffstrom ist durch Mikrophotographie besonders deutlich veranschaulicht. Im übrigen geben die H a m p e sche und die D i c k s o n sche Methode übereinstimmende Resultate. V.

George A. Guess. Elektrolytische Bestimmung von

Blei und Kupfer. (Bi-monthly Bulletin Am. Inst. Mining Engineers. November 1905.)

Verf. beschreibt seine Methode, kleine Mengen von Blei und Kupfer in Erzen und Hüttenprodukten zu bestimmen. Zur Verbilligung hat er eine besondere Form einer Kathode konstruiert. Sie besteht in Platinfolie von 0,0025 cm Dicke und 12,5 cm Länge, die obere Hälfte ist 4 cm breit und setzt sich in eine schmale Zunge von 0,7 cm Breite fort. Die Immersionsoberfläche beträgt 50 qcm und das Gewicht 1,5 g. Die obere Hälfte wird erst im Sandgebläse behandelt und sodann der Länge nach gewellt. Die Anoden, von denen je 1 zwischen einem Paar Kathoden verwendet wird, bestehen gleichfalls in Streifen Platinfolie von 0,0025 cm Dicke, 12,5 cm Länge und 0,5 cm Breite. Die Elektroden sind an Aluminium-Pole angeschlossen. Gegenwärtig enthält das Laboratorium des Verf. 2 Sätze von je 30 Zellen, von denen der eine für Blei- und der andere für Kupferbestimmungen dient. Je 1 Voltmeter und Ampèremeter sind für alle Zellen hinreichend, und mit dieser Ausrüstung werden durchschnittlich 45 Blei- und 50 Kupferbestimmungen an 1 Tage ausgeführt.

Blei bestimmt Verf., indem er das Erz in einem großen Batteriebecher von 100 ccm Kapazität wägt und mit 10 ccm Salpetersäure digeriert. Das Bleisulfat löst sich rasch nach Zusatz von 10—20 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat, die 20% freies Ammoniak enthält, auf. Ist die Lösung vollkommen, so wird der Becher nahezu mit Wasser aufgefüllt, und es werden weitere 10—20 ccm Salpetersäure zugesetzt, worauf die Lösung mit einer Stromstärke von 1,5—2 Amp. elektrolysiert wird. Nach 2 Stunden ist sämtliches Blei auf der Anode als Peroxyd abgesetzt. Sie wird herausgenommen, in Wasser und Alkohol gewaschen, geglättet und gewogen. Der theoretische Faktor beträgt 0,866.

für den praktischen Gebrauch ist jedoch 0,855 genauer. Wie Verf. bemerkt, liefert diese Methode ebenso genaue Resultate, wie sorgfältig ausgeführte elektrolytische Kupferbestimmungen. Bei Gegenwart von Antimon oder Mangan ist es notwendig, in dem Elektrolyt einen großen Überschuß von freier Salpetersäure zu haben, in diesem Falle verursachen sie keine Störungen. Wismut wird teilweise als Wismutoxyd mit dem Blei, auch bei Anwesenheit einer erheblichen Menge freier Salpetersäure, abgesetzt; seine Gegenwart läßt sich an einer hellblauen Färbung erkennen, welche es der Peroxydabsetzung verleiht. Arsenik und Tellur müssen vor der Elektrolyse ausgeschieden werden, da sie, wenn sie in großen Mengen vorhanden sind, die Absetzung des Bleies verhindern. Zum Wägen des Bleies benutzt Verf. ein Gewicht von 855 mg.

Die Elektrolyse der Kupferlösung läßt sich, wie Verf. durch Zufall entdeckt hat, durch Zusatz einer geringen Menge Öl erheblich beschleunigen. Man kocht zu diesem Zweck hartes Öl mit starker Salpetersäure, worauf die Lösung abgekühlt und das Fett entfernt wird. Man erhält hierdurch eine tiefrote Lösung, nach deren Zusatz zu der Salpetersäurelösung des Kupferelektrolyts man hohe Stromdichten benutzen kann und trotzdem die Absetzung von sämtlichem Kupfer in reinem Zustande innerhalb 3 Stunden erzielt. Außerdem verursachen Arsenik und Antimon nach Zusatz dieses Präparats keine Störungen, wie bei der gewöhnlichen elektrolytischen Ausfällung von Kupfer. Das Erz wird, wie oben, in einem Becher von 100 ccm Gehalt gewogen und mit 7 ccm Salpetersäure digeriert, bis die Dämpfe aufhören. Hierauf werden etwa 2 ccm der oben erwähnten, mit Salpetersäure verd. Öllösung zugesetzt, worauf der Becher mit Wasser aufgefüllt und einen Augenblick stehen gelassen wird. Die Lösung wird sodann mit einem Strom von 1,5 Amp. 3 Stunden lang elektrolysiert. Während der Operation darf an der Kathode absolut keine Gasbildung eintreten. Dies geschieht häufig, wenn der Strom zuerst angedreht wird, muß aber aufhören, sobald er für eine Sekunde ab- und dann wieder angedreht wird. Der Verf. hat mit diesem Verfahren mehr als 3000 Bestimmungen von Kupfer ausgeführt und dasselbe auch für Schmelzereizugstaub angewendet. An Stelle der Öllösung hat Verf. verschiedene Nitro-Kohlenwasserstoffe probiert. Dinitro-Naphtalin liefert nahezu gleiche Resultate bei etwas größerer Sorgfalt.

Max Lefeldt. Die Löslichkeit von Chlorsilber in Höllensteinslösung. (Apothekerztg. 21, 643. 1./8. 1906. Berlin.)

Gelegentlich der Darstellung von Höllenstein aus Silberrückständen beobachtete Verf. eine Verunreinigung des Silbernitrates durch Chlorsilber. Die silberhaltige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt und das Chlorsilber durch Kochen in einer natriumcarbonathaltigen Traubenzuckerlösung zu metallischem Silber reduziert und letzteres durch Lösen in Salpetersäure, D. 1,18 — und Eindampfen dieser Lösung — ins Nitrat übergeführt. Das so gewonnene Silbernitrat war chlorsilberhaltig. Verf. ermittelte daraufhin, daß 8 g einer Lösung von 5 g Silbernitrat in 3 g Wasser in der Kälte ca. 0,009 g frisch gefälltes Silberchlorid, beim Erhitzen dagegen ca. 0,026 g Chloride auch älteren Datums

zu lösen vermag. Um ein tunlichst chloridfreies Nitrat nach dem obigen Verfahren zu erhalten, ist auf einen großen Überschuß von Soda zu achten. Als beste Reduktionsmethode empfiehlt Verf. das Schmelzen des Chlorsilbers mit gleichen Teilen eines Gemisches, bestehend aus 2 T. entwässertem Natriumcarbonat, 2 T. Kaliumcarbonat und 1 T. Kaliumnitrat in einem hessischen Tiegel. Der Regulus ist reines Silber. *Fr.*

P. Jannasch und O. von Mayer. Über die quantitative Trennung des Goldes von anderen Metallen durch Hydrazin- bzw. Hydroxylaminsalze. (Vorl. Mitteilg.) (Berl. Berichte **38**, 2129 f. 17./6. 1905. Heidelberg.)

Gold wird durch Hydrazinsalze quantitativ gefällt. Wo das Hydrazin infolge von Mitfällung fremder Substanzen versagt, ist Hydroxylaminchlorhydrat anwendbar; die Reduktion muß dann bei 80° durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt und das Filtrat nochmals mit dem Reduktionsmittel geprüft werden. Mit gutem Erfolge durchgeführt wurden mit Hydrazinchlorhydrat oder Hydroxylaminchlorhydrat die Trennung des Goldes von K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Cr, Zn, Mn, Fe, Ur, Ni, Co, Cd, Hg, Pb und Cu. Die Trennung von Gold und Zinn gelang dagegen nicht. *Sieverts.*

Dr. Karl Goldschmidt. Quantitative Bestimmung von Silber und Gold. (Z. anal. Chem. **45**, 87. März 1906.)

Silber fällt quantitativ aus, wenn man die Silberlösungen mit Kobaltblech kocht und läßt sich als ein schwarzes Pulver zur Wägung bringen. Gold fällt aus seinen Lösungen quantitativ aus, wenn man Nickelblech in siedende Goldsalzlösungen taucht und kann als schwarzes Pulver bestimmt werden. *Wr.*

T. K. Rose. Probieren von Gold. (Eng. Min. Journ. **80**, 492—493. 16./9. 1905.)

Verf. berichtet über einige Verbesserungen beim Probieren. Da die Edelmetallverluste je nach dem Luftzug an verschiedenen Stellen der Muffel verschieden sind, wird der Luftzug in der Muffel vom Zuge der Feuergase unabhängig gemacht. Zu diesem Behufe wird die Muffel bedeutend verlängert und die Kupellen so weit rückwärts eingesetzt, daß vorn noch durch einen Ziegel der direkte Luftzug abgehalten werden kann. Bei der Quartation nimmt man vorteilhaft das Verhältnis von Ag : Au wie 2 : 1. Das verwendete Probiergold war früher 916,68 Tausendstel fein und wurde aus 11 T. Gold und 1 T. Silber hergestellt. *Ditz.*

Julius Donau. Über eine neue Methode zur Bestimmung von Metallen (besonders Gold und Palladium) durch Leitfähigkeitsmessungen. (Wiener Monatshefte **27**, 59—70. Jan. [Dez. 05.] 1906. Graz.)

Die vorgenommenen Untersuchungen beschränken sich auf die Metalle Gold und Palladium. Es wurde festgestellt, daß die Größe der Leitfähigkeitserhöhung, die nach erfolgter Reduktion einer Goldchloridchlorwasserstofflösung durch Kohlenoxyd eintritt, mit dem Goldgehalt zwar nicht in Proportionalität, aber doch in einem verwertbaren Zusammenhang steht. Hingegen war beim Palladium, welches bekanntlich mit Kohlenoxyd in gleicher Weise reagiert wie Gold, die Leitfähigkeitserhöhung dem Metallgehalt der Lösung innerhalb ziemlich weiter Grenzen nahezu proportional.

Der Vorteil dieser Methode besteht vor allem darin, daß sie zur Bestimmung derartig geringer Metallmengen geeignet ist, daß dabei die gewichtsanalytischen Methoden versagen. *Wr.*

H. N. Stokes und J. R. Cain. Kolorimetrische Bestimmung von Eisen mit besonderer Berücksichtigung der Reinheit der Reagensmittel. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science **24**, 239.)

Die Verff. schlagen vor, um die störende Wirkung großer Mengen von Säuren oder Salzen zu beseitigen, das Eisen zu konzentrieren, entweder durch Verdampfung im Falle von sehr flüchtigen Stoffen oder durch Ausscheidung in Form von Hydroxyd mittels Mangandioxyd oder in Form von Sulfid mittels Kadmiumsulfid. Nach genügender Behandlung wird es in freier, mit Quecksilbercyanat gesättigter Schwefelcyansäure aufgelöst und nach Zusatz einer geringen Menge Persulfat mit Amylalkohol in dem Kolorimeterzylinder extrahiert. In dem anderen Zylinder ist die gleiche Menge Schwefelcyansäure und Amylalkohol enthalten. Angeblich läßt sich auf diese Weise weniger als 0,001 mg Eisen in 50 g eines nichtflüchtigen Salzes entdecken. *D.*

P. Jannasch und J. Schilling. Über die quantitative Trennung des Eisens und Thoriums von Uran in ammoniakalischer Lösung durch Hydroxylamin. (J. prakt. Chem. [2] **72**, 26—34. 1./7. [1905].)

Die Verff. beobachteten, daß Hydroxylaminverbindungen die analytisch äußerst wichtige und wertvolle Eigenschaft besitzen, die Uranfällung durch Ammoniak unter allen Umständen zu verhindern. Auf diese Tatsache gründen sie Methoden zur Trennung des Thoriums und Eisens von Uran. Zugleich werden Angaben gemacht über die Fällung des Thoriums bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat, über Verhalten und Bestimmung des Urans und über die Fällbarkeit von Thoriumnitratlösungen mittels organischer Säuren und deren Salze. *V.*

A. Christensen. Bestimmung von metallischem Eisen in Ferrum reductum. (Z. anal. Chem. **44**, 535—540. Juli 1905. Copenhagen.)

Von den bekannten Methoden dürfte wohl die von W il n e r (Farm. Tidskrift 1880, 225. Stockholm) als die beste anzusehen sein; die Jod-Jodkaliummethode des „Deutschen Arzneibuches IV.“ ist zwar leichter ausführbar, aber nicht genauer. Von den älteren Methoden gibt diejenige, bei welcher Eisenchlorid zur Verwendung kommt, gute Resultate, wenn man nach folgenden Angaben des Verf. verfährt. Die Reaktion verläuft dann vollständig im Sinne der Gleichung: $Fe + 2FeCl_3 = 3FeCl_2$. Ca. 0,5 g genau abgewogenes Ferrum reductum bringt man in einen vorher mit Kohlensäure gefüllten 100 ccm-Kolben, fügt 50 ccm einer s a u r e - f r e i e n Eisenchloridlösung (1 : 10) hinzu und schüttelt den verschlossenen Kolben während 15—20 Minuten wiederholt um. Dann füllt man mit ausgekochtem Wasser zur Marke auf und läßt bis zum folgenden Tage stehen. 10—20 ccm der geklärten Lösung läßt man in 50 ccm 10%iger, ausgekochter und im Kohlensäurestrom erkaltert Schwefelsäure einfließen und titriert sofort mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung. In einem M e r c k -

schen Präparate wurden nach dieser Methode im Mittel 91,75% metallisches Eisen gefunden; Willems Methode ergab 91,40%. Mit den Resultaten der gasvolumetrischen Methode können diese Resultate nicht direkt verglichen werden, da die vorhandenen höheren Oxyde des Eisens durch den nascierenden Wasserstoff reduziert werden; berücksichtigt man dieses aber, so stimmen die Resultate überein. V.

F. Barmwater. Physikalische Bestimmung von metallischem Eisen in Ferrum reductum. (Z. anal. Chem. **44**, 541—543. Juli 1905. Kopenhagen.)

Der Verf. beschreibt einen Apparat und die Ausführung zur gasvolumetrischen Bestimmung des metallischen Eisens in Ferrum reductum. Der beschriebene Apparat kann auch für die Untersuchung von Zinkstaub benutzt werden. V.

H. Cormimboeuf und L. Grosmann. Bestimmung von metallischem Eisen in Ferrum reductum. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 420—422. 15./11. 1905.)

Die Verf. haben die Methode zur Bestimmung von metallischem Eisen in Ferrum reductum des deutschen Arzneibuchs vereinfacht, indem sie eine größere Einwage machen und das jedesmalige Abwägen von Jod durch Anwendung einer entsprechend starken Jodlösung umgehen. Man behandelt 1 g Ferrum reductum 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln mit 25 cem 2-n. Jodlösung (254 g Jod + 360 g Jodkalium zu 1000 cem gelöst), verdünnt dann mit ca. 300 cem Wasser und titriert das überschüssige Jod mit 2-n. Thiosulfatlösung zurück.

V.

L. Brandt. Über die Anwendung von Diphenylcarbohydrazid als Indikator bei der Eisentitration nach der Bichromatmethode. (Z. anal. Chem. **45**, 95—99. März 1906. Vorläufige Mitteilung.)

Verf. schlägt vor, das Diphenylcarbohydrazid $[CO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2]$ beim Titrieren von Eisen mit Bichromat als Indikator zu verwenden und so das lästige Tüpfeln zu vermeiden. 0,1 g Diphenylcarbohydrazid wird in 35 cem konz. Essigsäure gelöst, und die Lösung auf 100 cem mit Wasser verdünnt. Hiervon werden jedesmal 5 cem angewendet. — Beim Titrieren entsteht zunächst eine lebhafte rotviolette Farbe, später eine Mischfarbe, bis zuletzt ein scharfer Umschlag in ein reines Grün erfolgt, der die Beendigung der Titration anzeigen. Unbedingt erforderlich ist die Anwesenheit von ca. 70 cem Salzsäure (1,12 spez. Gew.) und 100 cem einer phosphorsäurehaltigen Mangansulfatlösung (6 kg Mangansulfat, 33 l verd. Schwefelsäure [1 : 3], 3 l Phosphorsäure [1,7 spez. Gew.] zu 60 l aufgefüllt). Bei Eisenmengen unter 0,2 g ist die Mangansulfatlösung wegzulassen, bei weniger als 0,1 g ist noch ein besonderer Zusatz von Eisenchlorid erforderlich. Wr.

M. R. Namias. Zur Analyse der Eisenerze und Schlacken. (Moniteur Scient. (4) **20**, 266 [1906].)

Verf. verteidigt seine Methode zur Analyse eisenhaltiger Erze und Schlacken (Moniteur Scient. (4), **19**, 279 [1905]) gegen die Einwendungen Maeris.

Nn.

Gregory Paul Baxter und Harry Louis Frevert. Die Titration von Eisenoxydul mit Permanganat in Gegenwart von Salzsäure. (Am. Chem. J. **34**, 109—117. August [26./4.] 1905. Cambridge, Mass.)

Verf. haben ermittelt, daß bei Gegenwart von Salzsäure eine genaue Eisenbestimmung durch Titrieren mit Permanganat nur dann ausführbar ist, wenn, bei Eisenmengen bis zu 3 g, 1 g Manganchlorür oder 0,5 g Mangansulfat zugesetzt werden. Den Grund für den Fehler, der ohne Zusatz von Mangansalzen stets gemacht wird, finden sich in der Bildung von unterchloriger Säure. Wr.

V. Komar. Über die Anwendung des sauren schwefelsauren Salzes $FeH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ zur Trennung des Eisens vom Zink in der Laboratoriumspraxis. (Chem.-Ztg. **30**, 31—32. 13./1. 1905.)

Das vom Verf. gefundene Salz $FeH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ zerfällt schon bei mäßigem Glühen (nahe 100°) im Sinne der Gleichung:



während Zinkvitriol sich nur bei Temperaturen über 700° spalten läßt. Diese Tatsachen führen zu einer neuen Methode zur Trennung des Eisens von Zink. Man führt die betreffenden Zink- und Eisen-salze in die Sulfate über, löst sie in Schwefelsäure von ca. 1,3—1,4 spez. Gew. und oxydiert vollständig mit Salpetersäure. Man dampft die Lösung ein, trocknet den Rückstand vorsichtig auf dem Sandbade, überträgt ihn in einen Tiegel und glüht ihn bis zur Gewichtskonstanz. Nach 30—45 Minuten löst man das Zinksulfat und filtriert das Eisenoxyd ab. V.

L. L. de Koninek. Untersuchungen über die Reaktion der Eisensalze mit Schwefelnatrium. (Bll. Ass. Belg. **19**, 181—189. Juli [April] 1905. Lüttich.)

An Empfindlichkeit kommt die Reaktion der Eisensalze mit Alkalisulfiden derjenigen mit Ferrocyankalium gleich. Dabei tritt stets in der überschüssigen Lösung eine Grünfärbung auf; bei sehr verd. Lösungen wurde zunächst eine bräunliche Färbung beobachtet, die aber allmählich in Grün übergeht. Als Ursache dieses Farbenwechsels vermutet Verf. eine molekulare Umwandlung des FeS, analog dem Vorgang bei der Farbenveränderung der Sulfide des Mangans, Kadmiuns, Quecksilbers und Antimons unter bestimmten Bedingungen. Die Grünfärbung der Lösung erklärt sich nach seinen Versuchen am wahrscheinlichsten durch Annahme der Bildung einer kolloidalen Lösung von FeS. Wr.

H. Cormimboeuf. Bestimmung von Nickel. (Ann. chim. anal. appl. **11**, 6—8. 15./1. 1906.)

Die Bestimmung des Nickels als Sulfat erfordert sehr viel Zeit und Aufmerksamkeit; sie wird deshalb nur noch selten ausgeführt. Die elektrolytische Bestimmung des Nickels ist sehr genau und einfach ausführbar, sie erfordert aber das Vorhandensein einer entsprechenden elektrolytischen Einrichtung. Der Verf. empfiehlt daher, das Nickel als Sulfid zu fällen und als Oxyd zu wägen. Das Nickel — oder eine nickelhaltige Legierung — wird in Säuren gelöst; durch Schwefelwasserstoff werden alle durch dieses Reagens aus saurer Lösung fällbaren Metalle

entfernt, der überschüssige Schwefelwasserstoff wird weggekocht, und das Eisen wird durch zweimalige Ammoniakfällung entfernt; darauf wird das Nickel durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung gefällt. Der Niederschlag wird filtriert, wobei darauf zu achten ist, daß das Filter niemals leer läuft. Ebenso wäscht man den Niederschlag aus, zuerst mit destilliertem Wasser, dann mit 90%igem Alkohol. Man erhält so ein rein schwarzes Nickelsulfid. Filter und Niederschlag werden in einem Porzellantiegel vorsichtig eingäschert, bis ein gleichmäßig graues Pulver, ohne schwarze Flecken, entstanden ist. Dieses Pulver wird in einen Platintiegel gebracht und einige Minuten vor dem Gebläse geglüht. Man erhält so ein Nickeloxyd von schön grüner Farbe. Wenn die vom Verf. gegebene Vorschrift genau eingehalten wird, sind die Resultate gut.

V.
St. R. Benedict. Über den Nachweis von Nickel.
(J. Am. Chem. Soc. **27**, 1360—1361. Oktober 1905. Cincinnati.)

Die vollständige Entfernung des Kobalts durch Kaliumnitrit vor der Prüfung auf Nickel erfordert mindestens 24stündiges Stehenlassen. Schneller ausführbar ist folgende Abänderung der Methode, welche auf der bekannten Tatsache beruht, daß Kalium-kobaltnitrit in gesättigter Chlorkaliumlösung viel schwerer löslich ist als in Wasser. Einen Teil der zu prüfenden Lösung prüft man auf Kobalt. Ist Kobalt vorhanden, so neutralisiert man den Rest der Lösung, sättigt sie mit Chlorkalium, gibt noch einen Überschuß Chlorkalium hinzu und fällt dann durch Zusatz von festem Kaliumnitrit. Dann säuert man mit Essigsäure an und schüttelt $\frac{1}{2}$ Minute. Das Kobalt fällt sofort vollständig aus, durch etwas Nickel verunreinigt, wenn letzteres in großer Menge vorhanden ist; man filtriert und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium auf Nickel. Entsteht eine Fällung, so prüfe man diese noch durch die Perlenreaktion. Wenn der Kaliumkobaltnitritniederschlag durchs Filter geht, schüttle man ihn mit 5—6 g Baryumsulfat.

V.

L. Tschugaeff. Über ein neues empfindliches Reagens auf Nickel. (Berl. Berichte **38**, 2520—2522. 22./7. [6./7.] 1905. Moskau.)

Der Verf. hat in dem α -Dimethylglyoxim, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_3$, ein sehr empfindliches und charakteristisches Reagens auf Nickel gefunden. Die Lösung wird mit überschüssigem Ammoniak oder Natriumacetatlösung versetzt, etwas gepulvertes Dioxim zugegeben und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Bei Gegenwart von Nickel entsteht sofort ein scharlachroter Niederschlag: $[\text{NiD}\cdot\text{DH}_2(\text{DH}_2 = \text{Dioxim})]$. Bei sehr kleinen Mengen Ni scheidet sich die Verbindung erst nach wenigen Minuten aus. Die Reaktion ist bei einer Verdünnung von 1Ni auf 400 000 T. Wasser noch sehr deutlich. Ist viel Kobalt zugegen, so wird die zu prüfende Flüssigkeit mit einem großen Überschuß von NH_3 mehrmals geschüttelt. Die Kobaltverbindungen gehen dadurch in komplexe Kobalt-salze über. Nach dem Erhitzen mit dem Dioxim wird die Lösung filtriert, der auf dem Filter sich sammelnde Niederschlag wird durch Nickel rosa gefärbt; sonst ist er farblos. Es gelingt so 0,1 mg Ni neben 500 mg Co deutlich nachzuweisen. Zur Kontrolle kann der Niederschlag in Alkohol oder Chloro-

form gelöst und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch das Mikroskop identifiziert werden. Das Dimethylglyoxim wird auf Wunsch des Verf. von der Fa. Kahlbaum in den Handel gebracht. Die Vorschrift zur Darstellung wird vom Verf. in einer Fußnote gegeben.

Sieverts.

P. Jannasch und O. von Mayer. Über das Verhalten der Metalle der Platingruppe zu Hydrazin- und Hydroxylaminsalzen und einige quantitative Trennungen derselben von Gold. (Vorl. Mitteilg. (Berl. Berichte **38**, 2130 f. 17./6. 1905. Heidelberg.)

Hydroxylaminchlorhydrat fällt in salzsaurer Lösung das Gold quantitativ, Palladium bleibt in Lösung. Ebenso läßt sich die Trennung des Goldes von Platin, Iridium, Osmium, Ruthenium und von Rhodium ausführen. Hydrazin führt unter gleichen Bedingungen nicht zum Ziel. Von den Platinmetallen wird durch Hydrazin in saurer Lösung nur das Palladium gefällt, bei Gegenwart von Gold werden aber auch die übrigen Metalle mitgerissen. Aus demselben Grunde versagt die Trennung von Palladium und Rhodium.

Sieverts.

L. Quennessen. Trennung von Platin und Iridium. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 293—297. 15./8. 1905.)

Nach Besprechung verschiedener schon bekannter Methoden zur Trennung des Platins von Iridium empfiehlt der Verf. folgendes neue Verfahren: Die zu analysierende Legierung wird in Königswasser (1 T. Salpetersäure, D. 1,32 und 3 T. Salzsäure, D. 1,18) aufgelöst. Die erhaltene Lösung wird eingedampft und zur Entfernung der letzten Säurereste bei 120° getrocknet. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und fällt die Metalle durch Magnesium. Der Niederschlag wird getrocknet und im Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten löst man das überschüssige Magnesium durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) und behandelt den Rückstand mit verd. Königswasser (1 T. + 3 T. Wasser); hierbei geht nur das Platin in Lösung; es wird mit Chlorammonium gefällt und nach vorsichtigem Glühen des Niederschlags als Platin bestimmt. — Das durch Magnesium abgeschiedene Iridium ist in feuchtem Zustande und auch nach dem Trocknen bei 100° oder Erhitzen auf dunkle Rotglut in verd. Schwefelsäure und in Essigsäure löslich; es ist deshalb wahrscheinlich in Form eines Oxydes vorhanden. Bei 100° getrocknet, färbt dieses Oxyd verd. Schwefelsäure anfangs gelb, später violett, Essigsäure dagegen grün; das auf 440° erhitzte Oxyd färbt Schwefelsäure sofort violett, das auf 800° erhitzte färbt blau.

V.

C. Reichard. Eine neue Spezialreaktion des borsauren Natriums, Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$). (Pharm.-Ztg. **51**, 298. 31./3. 1906. Berlin.)

Einzig und allein Borax reagiert von allen borsauren Natrium- und Ammoniumsalzen mit α -Nitroso- β -Naphthol in der Kälte. Freie Borsäure gibt diese Reaktion nicht. Ausführung: Man verreibt Borax mit einer kleinen Menge Nitrosonaphthol, feuchtet das Gemisch mit kaltem Wasser an und verteilt es mittels Glasstabes auf eine größere Fläche. Sofort tritt eine deutliche hellgrüne bis intensiv grüne Färbung

ein. Selbst nicht direkt wägbare Boraxmengen rufen eine Reaktion hervor, Alkalilaugen, einschließlich Ammoniak, und Säuren sind fernzuhalten. Säuren können abgestumpft werden; Ammoniumsalze verhalten sich indifferent, desgleichen die substituierten, organischen Salze, wie z. B. Methylamin-chlorhydrat. Verf. betätigt sich weiter auf diesem Gebiete.

Fritzsche.

H. Theodor. Quantitative Kohlensäurebestimmung.

(Chem.-Ztg. 30, 17—18. 10./1. 1906. Breslau.)

Die Carbonate werden in üblicher Weise mit Säuren zerlegt; die entweichende Kohlensäure wird in zwei mit Normalnatronlauge beschickten Absorptionsgefäßern aufgefangen. Nach beendigter Entwicklung wird die Menge der Kohlensäure durch Titration der Lauge ermittelt, indem man nach Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum zuerst mit Phenolphthalein als Indikator das freie Natronhydrat, dann, nach Zusatz von Methylorange das Baryumcarbonat, und somit die Kohlensäure, titriert. Der Carbonatgehalt der angewandten Lauge muß bekannt sein. Die Methode hat folgende Vorteile: Die Kohlensäure braucht nicht getrocknet zu werden, und mitgerissene Salzsäure stört das Resultat nicht, da durch dieselbe nur die Gesamtalkalität, nicht der Carbonatgehalt der Lauge beeinflußt wird.

V.

G. Lunge. Über Gehaltsbestimmung von konz. Salpetersäure durch das spez. Gewicht. (Chem.-Ztg. 29, 933—934. 6./9. 1905.)

Die von F. Winteler über diesen Gegenstand gemachten Angaben (vgl. Ref. diese Z. 19, 486 [1905]) können nicht richtig sein. Die von Lunge und Rey angegebene Tabelle der spez. Gewichte konz. Salpetersäure stimmt bestens überein mit den Tabellen von Velej und Manley und den erst kürzlich veröffentlichten von Ferguson. Von diesen 3 Tabellen weicht die von Winteler stark ab.

V.

J. Meisenheimer und F. Heim. Zur Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure. (Berl. Berichte 38, 4136. 29./12. [14./12.] 1905.)

Auf die Bemerkungen Raschigs (vgl. folgenden Ref.) erwider die Verf., daß die von ihnen angegebene Methode vornehmlich die Bestimmung von Salpeter- und salpetriger Säure neben einander bezieht. Für diesen Zweck kann die bereits von Leeds (Z. anal. Chem. 18, 536 [1879]) und jetzt wieder von Raschig angegebene Titration mit Thiosulfat nicht in Betracht kommen.

V.

F. Raschig. Bestimmung der salpetrigen Säure. (Berl. Berichte 38, 3911—3914. 9./12. [28./11.] 1905. Ludwigshafen.)

Meisenheimer und Heim beschrieben ein neues Verfahren zur Bestimmung der salpetrigen Säure (Berl. Berichte 38, 3834 [1905]), bei welchem letztere mit Jodwasserstoffsaure in wässriger Lösung und bei Gegenwart von Kohlensäure in Jod und Stickoxyd umgesetzt und letzteres gemessen wurde. Der Verf. wandte schon gelegentlich die gleiche Reaktion an, titrierte aber das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Man bringt die zu untersuchende Lösung, welche ein Volumen von 100 ccm haben soll, in einen 200 ccm Erlenmeyer-Kolben, fügt 5—10 ccm 10%ige Jodkaliumlösung hinzu und leitet einen ziemlich kräftigen

Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit. Nach 2—3 Minuten — nicht eher — läßt man ein wenig Schwefelsäure an dem Gaseinleitungsrohr entlang einfließen und beginnt nach ferneren 2 Minuten mit der Titration, indem man die Thiosulfatlösung gleichfalls am Rohr entlang einfließen läßt. Dabei darf der Kolben nicht geschüttelt werden, damit keine Luft eindringt. Im übrigen wird nach dieser Methode nur selten ein Bedürfnis vorliegen, da die Sulfanilsäure- und die Permanganatmethode in den meisten Fällen genügen; letztere Methode kann auf folgende Weise vereinfacht werden, ohne an Genauigkeit zu verlieren: Man setzt ca. 20% Permanganat im Überschuß hinzu und bestimmt den Überschuß nach Volhard durch Zusatz von Jodkaliu und Titration mit Thiosulfat zurück. z. B.: 20 ccm $1/10\text{-n}$. Nitritlösung mit 50 ccm $1/10\text{-n}$. Permanganatlösung gemischt und mit 1 ccm 10-n. Schwefelsäure angesäuert. Nach 2 Minuten werden 5 ccm 10%ige Jodkaliulösung zugesetzt, und dann wird mit $1/10\text{-n}$. Thiosulfatlösung titriert. V.

E. Hintz und H. Weber. Über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten. (Z. anal. Chem. 45, 31

44. Februar 1906.)

Auf Grund eingehender Versuche kommen Verf. zu der folgenden Analysenvorschrift: Man übergießt 0,5 g Schefelkies mit 10 ccm einer Mischung von 3 T. Salpetersäure (1,42) und 1 T. Salzsäure (1,17), läßt die Einwirkung anfangs in der Kälte vor sich gehen und den Aufschluß zuletzt auf kochendem Wasserbade sich vollenden. Hierauf verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit 5 ccm konz. Salzsäure und dampft nochmals ein. Den Adbampfungsrückstand nimmt man mit 1 ccm Salzsäure (1,17) und 100 ccm heißem Wasser auf, filtriert den ungelöst bleibenden Rückstand ab und wäscht anfangs mit kaltem, zuletzt mit heißem Wasser aus. Das Filtrat (ca. 150 ccm) versetzt man in der Wärme mit 20 ccm Ammoniak (10%) und erhitzt etwa 5 Minuten auf ca. 70°. Der Eisenhydroxydniederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis ein Volumen von etwa 450 ccm erreicht ist. Filtrat und Waschwasser werden nach Zusatz von etwas Methylorange mit Salzsäure neutralisiert, mit 1 ccm Salzsäure (1,17) im Überschuß versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Man fällt nun mit 24 ccm einer 10%igen Chlorbaryumlösung, die man auf 100 ccm verdünnt und gleichfalls zum Sieden erhitzt hat; in dem man hierbei die Chlorbaryumlösung unter lebhaftem Umrühren möglichst rasch in einem Akt zugibt.

Der ausgewaschene Eisenniederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst, nochmals mit Ammoniak gefällt und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden durch Erhitzen vom Ammoniaküberschuß befreit, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit etwas Chlorbaryumlösung versetzt. Etwa noch ausfallendes Baryumsulfat wird mit der Hauptmenge des Niederschlags vereinigt.

Der Baryumsulfatniederschlag wird abfiltriert, zuerst durch 3 malige Dekantation mit siedendem Wasser, dann auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, gegläutet und gewogen.

Wr.

G. Hübener. Über Natriumthiosulfat. (Chem.-Ztg. 30, 58—60. 24./I. 1906.)

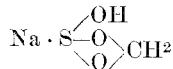
Um die Reinheit von Natriumthiosulfat festzustellen, kann man sich nicht der Titration mit Jod bedienen, da das Vorhandensein von Sulfit den Prozentgehalt an reinem Thiosulfat zu hoch erscheinen lassen würde. Zur Bestimmung des Gehaltes an Thiosulfat und Sulfat hat man daher einmal das neutrale Salz mit Jod zu titrieren, und zweitens wird aus dem Salz durch Zusatz von Schwefelsäure im Kohlensäurestrom Schwefeldioxyd entwickelt und in überschüssige Jodlösung geleitet, worauf der Jodüberschuß zurück titriert wird. Da Sulfit beide Male, ob direkt titriert oder durch Säure zersetzt, die gleiche Menge Jod verbraucht, Thiosulfat aber bei der Zersetzung mit Säure doppelt soviel, als bei direkter Titration, so ergibt sich durch Rechnung aus diesen beiden Bestimmungen der Gehalt an Thiosulfat und Sulfat. In einem reinsten Natriumthiosulfat wurden ca. 93% Thiosulfat und 3% Sulfat gefunden. Dieses Ergebnis wurde auf verschiedene Weise kontrolliert und richtig befunden.

V.

Max Bazlen. Zur Kenntnis der hydroeschwefeligen Säure. (Berl. Berichte 38, 1057—1068. 11./3. [6./2.] 1905. Ludwigshafen a. Rh.)

Verf. hat mehrere Abkömmlinge der hydroeschwefeligen Säure in mehr oder minder reiner Form dargestellt, so z. B. die Salze $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaS}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (schwer löslich); ZnS_2O_4 (leicht löslich), Zinkdoppelsalze mit den Metallen K, Na, (NH_4) , Ca. Beständiger als die wasserhaltigen Salze sind die entwässerten. Die Entwässerung läßt sich bewerkstelligen durch Alkohol ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) oder durch Aceton und Methylalkohol ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Verf. schließt aus alledem, daß die Hydrosulfite einheitliche Salze der zweibasischen hydroeschwefeligen Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sind. Durch die Einwirkung von 1 Mol. Formaldehyd + 1 Mol. Alkali auf 1 Mol. Hydrosulfit entsteht, nach der Gleichung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3$, die vom Verf. als „Formaldehyd-sulfoxylat“ bezeichnete Verbindung $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$, die mehrfach auch auf andere Weise erhalten worden ist. Ähnlich wie Form- reagiert auch Benzaldehyd. Mit Bisulfit entsteht aus der neuen Verbindung, nach der Gleichung: $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2\text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_2 \cdot \text{NaHSO}_3 + \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3$, Hydrosulfit und Formaldehydbisulfit.

Verf. hält die hydroeschwefelige Säure für das Anhydrid aus der schwefeligen und der hypothetischen „Sulfoxylsäure“ und schreibt dem Formaldehydsulfoxylat die Formel $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SONa}$ zu, neben der allerdings auch noch die Formel



in Erwägung zu ziehen sei.

Bucherer.

A. Bernthsen. Zur Formel der hydroeschwefeligen Säure. (Berl. Berichte 38, 1048—1056. 11./3. [6./2.] 1905. Ludwigshafen a. Rh.)

Die Darlegungen des Verf. wenden sich gegen die von Baumann, Thesmar und Frossard sowie von Prud'homme geäußerte Ansicht, daß der hydroeschwefelige Säure nicht die ihr von Bernthsen zugeschriebene Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sondern die alte Schützenberger'sche For-

mel H_2SO_2 zukomme. Verf. gelangt zu folgenden Schlussätzen:

1. Die Frage, ob das Natriumhydrosulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, ..., ein chemisches Individuum darstelle oder ein Doppelsalz $\text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, das in wässriger Lösung in seine Bestandteile zerfalle (oder gar ein Gemisch dieser Substanzen darstelle), ist zugunsten der erstgenannten Eventualität zu entscheiden.

2. Der Name „Hydrosulfite“, „hydroeschweflige Säure“ ist für die Verbindungen des Typus $\text{R}'_2\text{S}_2\text{O}_4$ bereits vergeben und kann daher nicht gleichfalls für andere Verbindungen gebraucht werden.

3. Speziell die zurzeit noch unbekannten Verbindungen des Typus $\text{R}'\text{HSO}_2$ (oder $\text{R}'_2\text{SO}_2$ usw.) sind nicht als Hydrosulfite zu benennen, sondern zweckmäßig als Salze der „Sulfoxylsäure“, die ersten bekannten organischen Derivate dieser Säure liegen in den „Formaldehydsulfoxylaten“ vor.

Für die Richtigkeit seines Standpunktes führt Verf. vor allem die Tatsache an, daß die Verbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ weder mit Zn-Staub reagiert, noch durch Alkali verändert wird, was der Fall sein müßte, wenn durch Zerfall von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ die Komponente NaHSO_3 entstanden wäre.

Bucherer.

Karl Reinking, Erich Dehnel und Hans Labhardt.

Zur Konstitution der aldehydschwefeligen Salze und der hydroeschwefeligen Säure. (Berl. Berichte 38, 1069—1080. 11./3. [6./2.] 1905. Ludwigshafen a. Rh.)

Der Unterschied im Verhalten des Formaldehydbisulfits einerseits und der Oxymethansulfonsäure andererseits veranlaßte die Verff. zu der Auffassung, daß die Aldehydbisulfite nicht als wirkliche Sulfonsäuren (direkte Bindung des S an den C), sondern als Ester der schwefeligen Säuren anzusehen sind. Sie stellten dann weiter fest, daß die wirklichen Sulfonsäuren gegen Metalle in saurer Lösung beständig sind, während die SO_2 -Ester bei der gleichen Behandlung ein Atom O abgeben und dabei nicht in Sulfinsäuren, sondern in Derivate der „Sulfoxylsäure“ übergehen. Die hierbei aus Formaldehydbisulfit entstehende Verbindung $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2$ ist identisch mit dem einen Spaltstück, das aus Hydrosulfit durch die Einwirkung von Formaldehyd entsteht (vgl. die vorstehenden Referate). Ähnlich wie Formaldehydbisulfit verhalten sich die aus ihm durch Kondensation mit Aminen entstehenden sogenannten ω -Sulfonsäuren der allgemeinen Formel $\text{R.NH.CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, die gleichfalls in die um 1 Atom O ärmeren Reduktionsprodukte übergehen. Letztere sind, nach Angaben der Verff., nicht mehr befähigt, mit CyK unter Bildung der ω -Cyanide zu reagieren. Hinsichtlich der Konstitution der hydroeschwefeligen Säure glauben die Verff., aus ihren Versuchen den Schluß ziehen zu können, daß sie eine unsymmetrische Zusammensetzung habe und ein gemischtes Anhydrid der Sulfoxylsäure, H_2SO_2 , und der schwefeligen Säure, H_2SO_3 , vorstelle.

Bucherer.

Ch. R. Mc. Cabe. Bemerkung über die gewichtsanalytische Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl. (J. Am. Chem. Soc. 27, 1203—1204. September 1905. Monessen, Pa.)

Bei der heftigen Einwirkung von Salpetersäure auf

Eisenspäne liegt bekanntlich die Gefahr nahe, daß Schwefel unoxydiert entweicht. Um dies zu vermeiden, verfährt der Verf. wie folgt: 5 g Eisenspäne bringt man in einen 1 Literkolben und verschließt letzteren mit einem doppelt durchbohrten Kork, dessen eine Bohrung einen Hahntrichter, dessen andere Bohrung ein zu einer Spitze ausgezogenes, 18 Zoll langes Glasrohr trägt. Durch den Trichter läßt man 50 ccm konz. Salpetersäure so eintropfen, daß in der Sekunde nicht mehr als zwei Tropfen einfallen. Dann schließt man den Hahn und bringt die Späne unter gehindem Erwärmen vollständig in Lösung. Die Lösung wird eingedampft, mit 40 ccm konz. Salzsäure versetzt und wieder eingedampft, verdünnt, filtriert, heiß mit Chlorbaryum gefällt und wieder eingedampft. Nach 6 Stunden löst man den Rückstand mit 175 ccm Wasser und filtriert das Baryumsulfat ab. *V.*

P. Jannasch und Fr. Zimmermann. Über die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds zur quantitativen Trennung der Halogene. (Berl. Beichte 39, 196—197. 27./1. 1906. Heidelberg.)

Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung ist ganz ausgezeichnet geeignet, das Jod genau und rasch von Brom und Chlor zu trennen. Zur Ausführung wurde der von Jannasch beschriebene Apparat benutzt (Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse II. Aufl. 1904, 393), und es wurde zur sicheren Absorption des Jods noch ein zweites Peligotrohr vorgelegt. Das Halogengemenge wird in dem Destillierkolben mit 120—150 ccm Wasser gelöst und mit 15 ccm reinem Eisessig und 3 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt; darauf destilliert man das Jod im Dampfstrom über, was etwa 20—25 Minuten erfordert. Zur Bindung des Jods enthält die Hauptvorlage 80—100 ccm Wasser, 10 g umkristallisiertes Hydrazinsulfat und 10 ccm höchst konz. Ammoniak, jedes Peligotrohr 25 ccm Wasser, 2 ccm konz. Ammoniak und 0,5 g Hydrazinsulfat. Nach beendigter Destillation wird der Inhalt der Vorlagen mit 30—40 ccm konz. chlorfreier Salpetersäure in der Kälte angesäuert, kalt mit Silbernitrat gefällt usw. — Bei diesem Verfahren geht allein das Jod quantitativ über; Chlor und Brom wird nicht in Freiheit gesetzt. Über die weitere Trennung des Chlors und Broms voneinander sollen später Mitteilungen erfolgen. *V.*

Fritz Weber. Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in chlor-, brom- und jodsauren Salzen. (Pharm. Ztg. 51, 364. 21./4. Berlin.)

Verf. verweist auf die Zuverlässigkeit der Chlor-, Brom- und Jodbestimmung in Alkalichloraten, -bromaten und -jodaten mittels Hydronyxylamin sulfat als Reduktionsmittel. Die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten nahezu überein. Weniger günstige Resultate werden durch die Reduktion mit Zinkstaub und Eisenoxydulsalz erzielt. *Fritzsche.*

G. P. Baxter. Eine Prüfung des Atomgewichts des Jods. (J. Am. Chem. Soc. 27, 876—887. Juli [15./5.] 1905. Cambridge, Mass.)

Nach den neuen Untersuchungen des Verf. wurde das Atomgewicht des Jods zu 126,985 (Silber = 107,930) gefunden, d. i. 0,01 höher als der bisher angenommene Wert. Nimmt man Silber = 107,920 und Sauerstoff = 16,000, so erhält man für Jod 126,973. Die Beobachtung von Köthner und

Aeuer, daß unter gewissen Bedingungen Silberjodid Silbernitrat einschließen kann, und daß dieses Salz dann nicht durch Auswaschen entfernt werden kann, wurde bestätigt gefunden. Der von Richards und Weiss für Chlor angegebene Wert 35,473 wurde für richtig befunden. Das von Stas ermittelte Atomgewicht des Broms 79,955 scheint sehr nahe richtig zu sein. *V.*

S. Metzl. Über eine neue Modifikation der Titerstellung von Jodlösungen. (Z. anorg. Chem. 48, 156—161. 2./1. 1906. [15./11. 1905]. Prag. Chem. Lab. d. deutschen techn. Hochschule.)

Zur Titerstellung von Jodlösungen benutzt der Verf. chemisch reinen Brechewinstein. Das abgewogene kristallwasserhaltige oder bei 100° getrocknete Salz wird unter Zusatz von Weinsäure in heißem Wasser gelöst, eine Spur festes Phenolphthalein zugesetzt, mit Soda alkalisch gemacht und Kohlensäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung eingeleitet. Dann wird mit Jod nach Zusatz von Stärke bis zur Blaufärbung titriert. Zur Kontrolle der Titerstellung diente reines Kaliumbichromat und Thiosulfat. Die Resultate stimmen gut.

Sieverts.

Hugo Hermann. Studien über die Elementaranalyse organischer Substanzen. (Z. anal. Chem. 44, 686—687. September 1905. Wien.)

Bei der Elementaranalyse im Verbrennungsofen wird der absorbierende Einfluß des Glases gegenüber Schwefelsäure sowie der Kontaktsubstanzen gegen Halogene zu wenig gewürdigt. Es können hierdurch beträchtliche Fehler entstehen. *Wr.*

A. Elliott Kimberly und M. G. Roberts. Eine Methode für die direkte Bestimmung von organischem Stickstoff nach dem Kjeldahlschen Prozeß. (Journal Infectious Diseases, Supplement 2, 109—122. Februar 1906. Columbus, Ohio.)

Nach einer kurzen Besprechung der früher vorgeschlagenen Methoden beschreiben Verff. ein Verfahren, welches sie auf der Columbus Sewage Testing Station ausgearbeitet haben, die „Columbus-Methode“. *D.*

S. S. Sadtler. Einsatztiegelmethode für die Bestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Substanzen. (J. Am. Chem. Soc. 27, 1188—1192. September [21./7.] 1905. Philadelphia.)

In einem konischen Platintiegel mit nicht ausgebauten Wänden paßt ein zweiter, innerer Tiegel so hinein, daß der Abstand zwischen beiden Tiegeln überall gleich groß ist. Das offene Ende des inneren Tiegels ruht auf dem Boden des äußeren; der innere Tiegel wird also vom Boden nach der Öffnung zu immer enger. Der äußere Tiegel kann durch einen gut schließenden Deckel verschlossen werden; der Boden desselben ist nach innen vertieft, um die Flammenhitze möglichst in das Innere des Tiegels zu leiten. — Die zu analysierende Substanz — nicht mehr, als durchaus nötig — wird in den inneren Tiegel eingewogen; dann wird der Tiegel bis fast an den Rand mit einem wasserfreien Gemisch aus gleichen Teilen Magnesia und Soda gefüllt; oben auf kommt eine Schicht Magnesia. In den äußeren Tiegel kommt auf den Boden eine dünne Asbestschicht; dann stülpt man den äußeren Tiegel über den inneren und kehrt beide Tiegel um. Man er-

hitzt den in den Ausschnitt einer Asbestplatte stehenden Tiegel zunächst mit einer sehr kleinen Flamme, die sich möglichst ganz in der Bodenvertiefung des äußeren Tiegels befinden soll. Wenn nach 3—4 Minuten keine Gase mehr entweichen, erhitzt man etwas stärker; schließlich wird die untere Hälfte des Tiegels 10 Minuten auf Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man die Tiegel auseinander, verbrennt vorhandene Kohle vollständig, oxydiert Sulfite mit Brom und bestimmt Schwefel resp. Halogene wie üblich. V.

H. Pringsheim und J. Gibson. Über den Gebrauch des Natriumsuperoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen. (2 Mitt.) (Berl. Berichte 38, 2459—2461. 22./7. [22./6.] 1905. Cambridge, Mass. [U. S. A.])

Die Verf. teilen die Resultate von zehn Halogenbestimmungen in organischen Körpern mit, die nach dem von Pringsheim (Berl. Berichte 36, 4244 [1903], s. auch diese Z. 18, 27 [1905]) angegebenen Verfahren mit Natriumsuperoxyd ausgeführt wurden. Die Methode liefert auch da gute Resultate, wo die bekannte Aufschlußmethode von Carius versagt. Die durch Na_2O_2 gebildeten Halogensäuren zerstören die Verff. neuerdings durch Natriumsulfit oder -bisulfit und Schwefelsäure. Durch Zusatz von 3 ccm konz. Salpetersäure wird der schädliche Einfluß der Schwefelsäure auf die Halogensilberfällung aufgehoben. Auf diese Weise werden große Flüssigkeitsmengen vermieden.

Sieverts.

J. J. Sudborough und Walter Thomas. Einfache Methode zur Bestimmung von Acetylgruppen. (J. chem. soc. 87, 1752—1756 [1906]. Aberystwyth.)

Die Verff. haben das bekannte Verfahren von Wenzel (Destillieren des mit H_2SO_4 gespaltenen Acetylkörpers, nach Zusatz von Natriumphosphat, mit Wasserdampf) dahin abgeändert, daß sie, um die Bildung von SO_2 zu vermeiden, starke, nicht-flüchtige organische Säuren in Anwendung brachten, wie Benzolsulfosäure, α - und β -Naphtalinsulfosäure. Die Säuren wurden in 10—20%iger wässriger Lösung, die vorher mit Wasserdampf ausdestilliert ist, angewandt; die Destillationsgeschwindigkeit betrug zwischen 150 und 450 ccm die Stunde, die Dauer 2—4 Stunden, je nachdem früher oder später neutrale Reaktion des Destillats eintrat; bei hoch halogenisierten Verbindungen, z. B. acetyliertem Tribromanilin, dauerte dies oft 10, ja 26 Stunden. O-Acetyl wird leichter abgespalten als N-Acetyl. Die angeführten zahlreichen Beleganalysen sprechen für die Brauchbarkeit dieser Methode. Rochussen.

H. G. Denham. Die Verbrennungstemperatur des Methans in Gegenwart von Palladiumasbest. (J. Soc. Chem. Ind. 24, 1202—1205. Dez. 1905. London.)

Die Verbrennung praktisch reinen Methans in Sauerstoff beginnt in Gegenwart von Palladiumasbest bei 514—546°. Das Verhältnis 1 Vol. Methan zu 2 Vol. Sauerstoff erscheint als das vorteilhafteste. Je schneller die Gase das Verbrennungsrohr passieren, desto höhere Temperatur ist zur Verbrennung erforderlich. Beimengung von Wasserstoff, selbst in großen Mengen, verursacht keine Erniedrigung der Verbrennungstemperatur, so daß also eine fraktionierte Verbrennung des

Wasserstoffs möglich ist, wenn die Temperatur von 500—550° nicht überschritten wird. Die katalytische Wirkung der Metalle bei der Verbrennung scheint nicht auf einer oberflächlichen Oxydation zu beruhen. Sorgfältig bereiterter Palladiumasbest gibt bei einer solchen Verbrennung übereinstimmende Resultate. Bei 580—595° verbrannten etwa 4% Methan. Wr.

H. Scudder. Der Nachweis von Methylalkohol. (J. Am. Chem. Soc. 27, 892—906. Juli [24./4.] 1905. Neu-York.)

Der Verf. bespricht eingehend die bekannten Methoden zum Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol; bezüglich der jeweils anzuwendenden Methode wird folgendes empfohlen: Wenn es sich nicht von vornherein um den Nachweis sehr kleiner Mengen handelt, wende man zunächst die Methode von Mulliken-Scudder (Am. Chem. J. 21, 266 [1899]) an, welche 8—10% Methylalkohol nachzuweisen gestattet und in wenigen Minuten ausführbar ist. Die Methode der „United States Pharmacopoeia“ zeigt noch 2% Methylalkohol an und erfordert ca. 15 Minuten Zeit. Geben diese beiden Methoden negative Resultate, so prüfe man noch durch die Trilliat-sche Probe (Ann. Chim. anal. appl. 4, 42 [1899]); durch dieselbe lassen sich noch 0,2% Methylalkohol nachweisen, doch sind zur Ausführung der Probe ca. 5 Stunden erforderlich. Schneller ausführbar ist folgendes Verfahren des Verf. 25 ccm des zu prüfenden Alkoholgemisches werden mit Hilfe eines Hempeischen Aufsatzes dreimal destilliert, wobei zuerst 15 ccm, dann $7\frac{1}{2}$ ccm und schließlich 2 ccm Destillat aufgefangen werden. 1 ccm des letzten Destillats wird verdünnt, mit einer heißen Kupferspirale oxydiert, zur Hälfte über freier Flamme eingekocht und dann mit Resorcin geprüft. Alle diese Operationen können in einer Stunde ausgeführt werden. V.

A. E. Leach und H. C. Lythgoe. Nachweis und Bestimmung von Äthylalkohol und Methylalkohol in Mischungen beider mit Hilfe des Eintauchrefraktometers. (J. Am. Chem. Soc. 27, 964 bis 972. August [14./6.] 1905.)

Die Verff. fanden, daß die Brechungsindizes von Äthylalkohol und Methylalkohol sehr verschieden sind, und gründeten auf diese Eigenschaft eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Methylalkohol in Äthylalkohol. Es wurde das bekannte Eintauchrefraktometer von Zeiß benutzt; alle Messungen wurden bei 20° ausgeführt. Reiner Äthylalkohol von 91% gab die Brechungszahl 98,3°, reiner Methylalkohol von 91% 14,9°; 50%iger Äthylalkohol ergab die Brechungszahl 90,3°, 50%iger Methylalkohol 39,8°. In einer Tabelle sind die dem jeweiligen Gewichtsprozentgehalt entsprechenden Brechungszahlen der beiden Alkohole zusammengestellt; aus mitgeteilten Schaulinien ist ersichtlich, daß die Brechungszahl nicht proportional dem Prozentgehalt zunimmt. Es wurde gefunden bei:

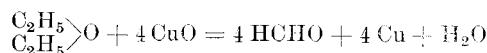
Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol
14,5°	50%—39,8° (Max.)	75%—101,0° (Max.)
100%—	2,0°	100%— 91,0°

Der Nachweis von Methylalkohol geschieht also einfach dadurch, daß man die Brechungszahl des in üblicher Weise aus Essensen usw. gewonnenen, wässrigen Destillats der Alkohole ermittelt; ergibt

diese denselben Prozentgehalt, wie er sich aus dem spez. Gewicht ergibt, so ist kein Methylalkohol vorhanden. Eine niedrigere Brechungszahl zeigt dagegen das Vorhandensein von Methylalkohol an. Unter Benutzung der beigegebenen Tabellen und Bestimmung des spez. Gew. und der Brechungszahl ist auch eine ziemlich genaue quantitative Bestimmung des Gehaltes an Methylalkohol möglich. V.

J. P. Atkinson und H. Durand. Bemerkung über die Wirkung von heißem Kupferoxyd auf Äthyläther. (Transact. Amer. Chem. Society. 29/12. 1905. Neu-Orleans.)

Bei der Prüfung ärztlicher ätherhaltiger Rezepte auf Methylalkohol erhielten Verff. stets eine starke Formaldehydreaktion, sowohl mit H e h n e r s Geruchsprüfung, wie der Morphinschwefelsäureprobe. Da unmöglich nicht alle Rezepte verfälscht sein konnten, wurden Proben von reinem Äther für sich untersucht: bei der Oxydation mit heißem Kupferoxyd erhielt man Formaldehyd. Weitere zahlreiche Untersuchungen von Äther, der aus den bestrenommierten Fabriken bezogen wurde, lieferten stets das gleiche Resultat. Die Reaktion lässt sich folgendermaßen ausdrücken:



Watts „Dictionary of Chemistry“ erwähnt Platin-schwarz als Reagens für diese Reaktion. Da aber gewöhnlich eine heiße Kupferspirale bei dem qualitativen Nachweis von Methylalkohol benutzt wird, machen Verff. auf obenstehende Reaktion aufmerksam.

D.

Otto Schmatolla. Zur Wertbestimmung des Glycerius. (Pharm.-Ztg. 51, 363. 21./4. 1906. Berlin.)

Dic absolute Geruchlosigkeit eines Glycerins bürgt zwar für dessen völlige Reinheit, jedoch nur dann, wenn die Sinnesprüfung an einem größeren Vorrat Glycerin bei nicht zu niedriger Temperatur ausgeführt wird. Zur Prüfung auf Neutra-lität genügt die Prüfung mit Lackmus nicht, vielmehr ist, wie folgt, zu verfahren: 5 ccm Glycerin sind mit ca. 5 ccm H_2O und ca. 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu vermischen, wonach 1 Tropfen Kalkwasser eine einige Minuten lang anhaltende Rötung hervorrufen muß. Ferner muß in einem Gemisch von Glycerin und Wasser aus gleichen Teilen, das mit einem Tropfen einer 1%iger Kongo-rotlösung versetzt ist, 1 Tropfen $1/10\text{-n}$. HCl einen vollständigen Farbenumschlag hervorrufen. Die Silberprobe ist mindestens mit den doppelten Mengen von Glycerin usw., wie sie das Deutsche Apothekerbuch IV. vorschreibt, bei 75° auszuführen. Die Schwermetallprüfung durch H_2S ist nur in folgender Weise zuverlässig: ca. 10 ccm Glycerin, die den Boden eines Becher-gläschen in ca. 0,5—1 ccm hoher Schicht bedecken, mit wenigen Tropfen H_2S -Wasser versetzt, dürfen, von der Seite betrachtet, keinerlei Veränderung hervorrufen. Statt H_2S kann eine schwache Tanninlösung verwendet werden. Raffiniertes Glycerin von destilliertem zu unterscheiden, gelingt durch die Bleiacetatprobe heute nicht mehr. Am sichersten ist für diese Zwecke die Bestimmung des Aschengehaltes, der bei Destillaten meist unter 0,1% liegt.

Fritzsche.

M. Nierenstein. Zum qualitativen Nachweis von Formaldehyd. (Collegium 1905, Nr. 157. 20./5. Universität Leeds.)

Die für die Lederindustrie wichtige Unterscheidung von Formaldehyd und Acrylaldehyd führt der Verf. mit Hilfe der Lebini schen Reaktion (Chem. Centralbl. 1896 II, 930) aus, doch verwendet er an Stelle von Resorcin eine $1/2\%$ ige Phloroglucinlösung. Formaldehyd gibt eine braunrote, Acrylaldehyd eine blaugrüne Färbung. Die Reaktion ermöglicht den Nachweis, ob fettiges oder durch Formaldehyd gegerbtes Leder vorliegt. — Eichenrinde, Dividivi, Myrobalanen und Sumach geben mit dem Schiffischen Reagens eine charakteristische Rotfärbung, was durch Reduktion der Gerbsäuren zu Aldehyden durch die vorhandene schweflige Säure zu erklären ist. Die viel empfindlichere, aber zeitraubendere Trilla sche Reaktion (Compt. r. d. Acad. d. sciences 127, 232 [1898]) soll mit einem zwischen 190 — 191° siedenden Dimethylaminolin angestellt werden, man erhält dann ein schönes Blau, bei unreinem Reagens eine Schmierfärbung.

Schröder.

C. Goldschmidt. Quantitative Bestimmung des Formaldehyds. (J. prakt. Chem. (2) 72, 343—344. Oktober 1905.)

Der Verf. erwähnt kurz verschiedene bekannte Reaktionen, welche als Grundlage von Methoden für die quantitative Formaldehydbestimmung benutzt wurden.

V.

J. K. Haywood und B. H. Smith. Studie über die Wasserstoffperoxydmethode der Formaldehydbestimmung. (J. Am. Chem. Soc. 27, 1183—1188. September [2/7.] 1905.)

Die Verff. haben die Methode der Formaldehydbestimmung mittels Wasserstoffperoxyd eingehend geprüft und empfohlen folgende Ausführungsform: 50 ccm $1/1\text{-n}$. Natronlauge bringt man in einen 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, gibt 50 ccm 3%iges, reines Wasserstoffperoxyd hinzu und lässt dann aus einer Pipette genau 3 ccm Formaldehyd einfliessen, indem man die Spitze der Pipette bis nahe an die Oberfläche der Flüssigkeit in den Kolben bringt. In den Hals des Kolbens setzt man einen Trichter, stellt den Kolben dann 5 Minuten auf ein Wasserbad und schwenkt denselben während dieser Zeit einige Male um. Darauf entfernt man den Kolben vom Wasserbade, spült den Trichter mit Wasser ab, kühlst den Kolbeninhalt auf Zimmer-temperatur ab und titriert die überschüssige Lauge mit $1/1\text{-n}$. Säure und Lackmus als Indikator zurück. Für die Berechnung auf Gew.% ist noch die Bestimmung des spez. Gew. des Formaldehyds erforderlich.

V.

M. E. Voisenet. Über eine sehr empfindliche Reaktion des Formaldehyds und der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, die zugleich eine Farbenreaktion auf Eiweißkörper ist. (Bll. Soc. chim. Paris (3) 33, 1198—1214. Nov. 1905.)

Behandelt man einen Eiweißkörper in wässriger Lösung oder Suspension mit schwach salpetrig-säurehaltiger Salz- oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Spuren Formaldehyd, so erhält man einen Farbstoff, der je nach der Menge des Formaldehyds schwach rotviolett bis dunkelblauviolett ist. Es werden folgende Lösungen als geeignet empfohlen:

1. Reine Kaliumnitritlösung von 3,6%, 2. reine konz. Salzsäure (1,18 spez. Gew.), die im Liter $\frac{1}{2}$ ccm der Lösung 1. enthält, 3. eine Lösung (1 : 20) von Handelsformal.

Es wurden jedesmal 2—3 ccm der Eiweißlösung oder Suspension mit 1 Tropfen der Formaldehydlösung und dann mit dem 3 fachen Volumen der nitrithaltigen Salzsäure versetzt.

Erwärmen auf 50° beschleunigt die Reaktion. Die entstehende Färbung hält sich wochenlang.

Mittels dieser Reaktion läßt sich Formaldehyd scharf und bequem nachweisen, jedoch bleibt sie aus, wenn das Formaldehyd in großem Überschuß vorhanden ist. Die meisten anderen Aldehyde geben diese Reaktion nicht. Die Reaktion ist ferner ein empfindliches Erkennungsmittel für Stickstoffoxyde, wird jedoch auch durch andere Oxydationsmittel wie Cl, Br, J, H₂O₂ usw. hervorgerufen.

Ebenso ist sie zur Ermittlung der Eiweißkörper, des Indols und Skatols sowie deren Muttersubstanzen vorzüglich brauchbar.

Reduktionsmittel verhindern die Reaktion.

Verf. gibt sodann weitere Einzelheiten über die Anwendung dieser Raktion zum Nachweis von Formal in der Milch, von Nitrose in Salz- und Schwefelsäure, von Nitraten in Wasser sowie von Eiweiß im Harn. Wr.

M. Kutschceroff. Über die sogenannte Vanillinreaktion der Ketone (Z. anal. Chem. 44, 622—625.

August [Mai] 1905. St. Petersburg.)

Es wurde gefunden, daß die Vanillinreaktion der Ketone an Empfindlichkeit und Sicherheit bedeutend gewinnt, wenn man sie, anstatt in Gegenwart starker Salzsäure (S o l o n i n a , J. der russischen physikal.-chem. Gesellsch. 1904, 1241) unter Verwendung konz. Schwefelsäure vornimmt. So geben 0,3 g Vanillin in 5 ccm reinem Alkohol gelöst, mit 1 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 bei Anwesenheit von Aceton eine intensive karminrote, mit den übrigen Ketonen eine kräftige blaue Färbung. Falls nicht ein Gemisch von Ketonen vorliegt, ist so eine kolorimetrische Bestimmung ausführbar. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die karminrote Acetonfarbe und geht in Zitronengelb über, die durch andere Ketone verursachte blaue Färbung bleibt bestehen. Setzt man zu der verdünnten Lösung Alkalilauge bis zur alkalischen Reaktion, so wird die gelb gefärbte Acetonlösung orangerot, während die Lösung der übrigen Ketone entfärbt wird. Auf dieses Verhalten gegen Wasser und Alkali gründet sich der qualitative Nachweis von Aceton neben anderen Ketonen. Zur Ausführung der Reaktion löst man 15 g Vanillin in 100 ccm hochgradigen reinen Alkohols. Von dieser Lösung setzt man 2 ccm zu 3 ccm der zu untersuchenden Lösung und fügt 1 ccm konz. Schwefelsäure zu. Die Vanillinreaktion kommt bei der Untersuchung von durch Ketone denaturiertem Spiritus in Frage. Aldehyd stört die Reaktion, wenn mehr als 0,1 g davon im Liter vorhanden sind. Wr.

J. M. Auld. Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Aceton. (J. Soc. Chem. Ind. 25, 100—101. Febr. 1906.)

Eine 0,1—0,2 g Aceton enthaltende Menge der zu untersuchenden Acetonlösung wird in einen 500 ccm fassenden Rundkolben gegeben, mit wenig Wasser

verdünnt und mit 20—30 ccm einer 10%igen Ätzkalilösung gemischt. Der Kolben wird mit einem langen Rückflußkühler versehen und außerdem mit einem Tropftrichter, der eine Lösung von Brom in Bromkalium (200 g Brom und 250 g Bromkalium im Liter) enthält. Nun läßt man die Bromlösung einfliessen, bis das Gemisch eine schwach gelbe Farbe annimmt und erwärmt auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang auf 70°. Dann wird tropfenweise noch etwas Bromlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung zugesetzt, der Überschuß von Brom verjagt und endlich destilliert, bis kein Bromoform mehr übergeht. Das Destillat wird nun mit 50 ccm Alkohol und so viel festem Ätzkalium versetzt, daß die Lösung ca. 10% Kali enthält und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler so lange erwärmt, bis das Bromoform vollständig zersetzt ist, was etwa $\frac{3}{4}$ Stunden dauert. Dann wird gekühlt, mit verd. Salpetersäure genau neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und Chromat als Indikator titriert. 240 T. Brom entsprechen 58 T. Aceton. — Holzgeist muß zur Analyse auf das 10 fache Volumen verdünnt werden. Wr.

J. Ziegler. Acetonnachweis in Spirituspräparaten.

(Apothekerztg. 21, 72. 27./1. [1906]. Borgholzhausen.)

Verf. hat den Acetonnachweis nach Eschbaum an verschiedenen gefärbten und nicht gefärbten Spirituspräparaten nachgeprüft. Die Eschbaum'sche Modifikation des Acetonnachweises besteht darin, die Reaktion mit dem Spirituspräparate direkt — ohne vorherige Destillation — anzustellen. Gefärbte Präparate werden mit einem Überschuß von Bleiessig versetzt. Zum Filtrate fügt man dann Natronlauge und, ohne auf den entstandenen Niederschlag zu achten, Nitroprussidnatrium und die hinreichende Menge Essigsäure. In schwefelhaltigen Flüssigkeiten, Spiritus Cochlear und -Sinapis, wird der Schwefel durch Kochen mit einem Überschuß von Natronlauge und Bleiessig und danach folgende Filtration entfernt. Bei allen gefärbten Spirituspräparaten, mit Ausnahme von Aloetinktur, erzielte Verf. farblose Filtrate. Stets gelang der Acetonnachweis zweifellos sicher. Auch Ameisenspiritus bildete keine Ausnahme, wie J. Gadaffi anfänglich versehentlich annahm. Verf. kommt zu dem Schluß, daß die Eschbaum'sche neue Methode des Nachweises von Aceton in spiritushaltigen Arzneimitteln der amtlichen entschieden vorzuziehen ist, weil dieselbe wesentlich einfacher, in kürzerer Zeit ausführbar und zuverlässig ist. Fritzsche.

D. Stavorinus. Zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Benzol. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 49, 8 [1906].)

J. Petersen (Fresenius, Z. anal. Chem. 44, 406 u. ff. [1903]) hat gezeigt, daß durch Behandlung von Kaliumxanthogenat mit starkem, säurefreien Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol Merck) der gesamte Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird. Verf. hat daraufhin folgende gerade für geringe Mengen Schwefelkohlenstoff geeignete Bestimmungsmethode von Schwefelkohlenstoff im Benzol in Vorschlag gebracht. 25 ccm Benzol und 70 ccm Alkohol (96%) werden in einem Becherglas gemischt und mit 10 ccm Alkalilauge (8%) versetzt,

Das Ganze wird etwa $\frac{1}{2}$ Stunde sich selbst überlassen. Nach Zusatz von 5 ccm Perhydrol-Merck entferne man Alkohol und Benzol durch Abdampfen auf dem Wasserbade. Nach Verdünnen mit 200 ccm Wasser säure man mit Salzsäure an und falle die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum ($\text{CS}_2 = 2\text{BaSO}_4$). Titrimetrisch läßt sich folgendermaßen verfahren. 25 ccm des schwefelkohlenstoffhaltigen Benzols werden mit 10 ccm Normalalauge versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde füge man 5 ccm Perhydrol hinzu und dampfe den Alkohol ab. Nach dem Verd. mit 100 ccm Wasser wird mit $\frac{1}{5}$ -n. Säure zurücktitriert (Indikator Methylorange). Jeder verbrauchte ccm Normalalkalilauge = 0,0190 g (CS_2). —g.

B. Glaßmann. Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs. (Berl. Berichte 39, 705—710. 24./2. [13./2.] 1906. Odessa.)

Das mitgeteilte Verfahren beruht darauf, daß der Harnstoff nach Liebig-Pflüger mit einer bekannten, überschüssigen Menge titrierter Merkuronitratlösung unter Neutralisation mit Natriumbicarbonat gefällt und in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat das überschüssige Quecksilber nach Rupp und Krauß mit Rhodanammonium und Eisenalaun titriert wird. Aus der Differenz ergibt sich die zur Fällung des Harnstoffs verwendete Quecksilbermenge, und aus dieser nach der Gleichung: $2\text{CON}_2\text{H}_4 + 4\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} = [2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{HgO}] + 6\text{HNO}_3$ der Harnstoffgehalt.

Die Vorbedingungen hinsichtlich der Beschaffenheit des Harnes sind die gleichen, wie bei dem Verfahren nach Liebig. C. Mai.

J. J. R. Macleod und H. D. Haskins. Beiträge zu unserer Kenntnis der Chemie der Carbamate. (Transact. Amer. Chem. Society 29./12. 1905. Neu-Orleans.)

Verff. beschreiben eine Methode für die quantitative Bestimmung von Carbamaten, selbst in Gegenwart von löslichen Carbonaten und Ammoniumsalzen. Im weiteren behandelt der Aufsatz die Bildung und Beständigkeit der Carbamate unter diesen Verhältnissen. D.

F. P. Lavalle. Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung. (Chem.-Ztg. 30, 17. 10./1. 1906. Buenos-Aires.)

Die Eigenschaft des Kupferoxyduls, in überschüssigem Alkali löslich zu sein, wird bei der Bestimmung des Zuckers mit Fehling'scher Lösung verwertet. In eine Porzellanschale von 200 ccm Inhalt bringt man 5 oder 10 ccm Fehling'sche Lösung, 30 ccm Natronlauge (1:3), 50 oder 60 ccm Wasser und erhitzt zum beginnenden Sieden. Dann läßt man nach und nach die Zuckerlösung einfließen, deren Gehalt bestimmt werden soll; die Operation ist beendet, sobald der letzte Tropfen die blaue Farbe der Lösung verschwinden läßt. Die Ausscheidung von Kupferoxydul wird so vermieden, und man erhält eine völlig farblose Flüssigkeit, die höchstens einen unbedeutenden Niederschlag enthält. Kontrollversuche fielen sehr zufriedenstellend aus. V.

D. Sidersky. Eine Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker. (Ann. chim. anal. appl. 11, 8. 15./1. 1906.)

Der Verf. macht auf die von Lavalle (vgl. vor-

stehendes Referat) angegebene Methode der Zuckertitration aufmerksam und empfiehlt dieselbe. V.

J. D. Riedel. Über Saccharum Laktis. (Riedels Beiträge 50. Aufl., 37—39 [1906]. Berlin.)

Als äußerst beachtenswert erscheint der erbrachte Beweis der Verf., daß es im Handel Milchzuckersorten gibt, die wohl den Anforderungen des Arzneibuches entsprechen, nämlich weiß ausschien, geruchlos, frei von Rohrzucker und unzulässigen Mineralbestandteilen sind, aber dennoch als unbrauchbar bezeichnet werden müssen, weil sie ungenügend gereinigt sind und ungehörige Milchbestandteile, Säure, Metalle, Schmutz und Pilzfäden enthalten.

Dieses wichtige Kinder nährrmittel „Saccharum Laktis“ verdient sonach ein ganz besonderes Augenmerk. (Der Ref.) Fritzsche.

Adolf Jolles. Über eine titrimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Pentosen. (Berl. Berichte 39, 96—97. 27./1. 1906 [28./12. 1905]. Wien.)

Verf. hat die übliche gewichtsanalytische Methode zur Pentosenbestimmung durch eine exakte Titrermethode ersetzt. Das durch die Einwirkung der Salzsäure gebildete Furfurol wird mit Wasserdampf übergetrieben und vom Destillat ein aliquoter Teil nach Neutralisation mit einer gemessenen Menge Bisulfit versetzt. Nach ca. 2 stündigem Stehen titriert man den Überschuß von Bisulfit mit Jodlösung zurück. 1 Mol. Furfurol verbraucht 1 Mol. Bisulfit, und 1 Mol. Bisulfit entspricht 1 Mol. Pentose oder 2 Mol. Jod. Je 1 ccm n-Bisulfit = 75,05 mg Pentose. pr.

Th. L. Osborne und J. F. Harris. Über die Proteinkörper des Weizenkornes. I. Das in Alkohol lösliche Protein und sein Glutaminsäuregehalt. (Z. anal. Chem. 44, 516—525. Juli 1905.)

Kutschers Bestimmungen der Glutaminsäure stehen weit hinter der wirklichen Menge dieser Substanz zurück, wie sie das alkohol-lösliche Weizenprotein liefert, und erbringen daher keinen Beweis, daß diese Substanz aus zwei verschiedenen Proteinkörpern besteht. Die fraktionierten Fällungen dieses alkohollöslichen Proteins liefern praktisch dieselbe große Menge Glutaminsäure, so daß die Verff. im Hinblick auf die genaue Übereinstimmung in Zusammensetzung und Eigenschaften, sowohl den physikalischen wie chemischen, annehmen, daß nur ein solches Protein vorhanden ist, dem man den Namen Gliadin belassen soll. Gliadin liefert eine bemerkenswerte Menge Glutaminsäure, mehr wie jedes andere bekannte Protein, und überhaupt eine größere Menge eines einzelnen Zersetzungspunktes, als man je im reinen Zustande von irgend einem echten Protein erhalten hat, die Protamine natürlich ausgenommen. Diese große Menge Glutaminsäure in einem so allgemein gebrauchten Nahrungsprotein ist von großer Wichtigkeit bezüglich des Nährwertes dieser Substanz und verdient ein weiteres sorgfältiges Studium. V.

C. Schwalbe. Kolorimetrische Bestimmung des Thiophens. (Chem.-Ztg. 29, 895—896. 26./8. 1905. Darmstadt.)

Die von Denigès angegebenen Methoden zur Bestimmung von Thiophen in Benzol (Bll. Soc. chim. Paris 21, 1064 [1902]; 28, 348 [1902]; 29,

1170 [1903]) geben auch bei thiophenfreien Benzolsorten Fällungen. Die Reaktion des Thiophens mit Isatinschweifelsäure ist zu kolorimetrischen Bestimmungen brauchbar; man kann Intervalle von 0,02% Thiophen gut erkennen, wobei 0,05% die untere, 0,5% die obere Grenze der Methode bezeichnet. Zur Ausführung sind Testlösungen aus thiophenfreiem Benzol und reinem Thiophen in den Konzentrationen 0,5, 0,25, 0,1, 0,075, 0,05, 0,025 und 0,01% erforderlich. Die Isatinlösung bereitet man durch Lösen von 0,5 g Isatin in 1000 g konz. reiner Schweifelsäure. 25 ccm Isatinschweifelsäure, 25 ccm reine Schweifelsäure und 1 ccm des zu prüfenden Benzols bringt man in einen 100 ccm-Kolben, verschließt mit Glasstopfen, schüttelt 5 Minuten und vergleicht nach 15 Minuten mit den in gleicher Weise behandelten Testlösungen. Stellt man die Reaktion im offenen Schälchen an, so erhält man stärkere Färbungen; bezüglich der Rolle, die der Sauerstoff hierbei spielt, vergleiche das Original.

V.

J. Aloy und F. Laprade. Über ein Reagens auf Körper mit Phenolfunktionen. (Bll. Soc. chim. Paris 33, 860—861. 20./7. [1905].)

Aloy fand, daß Morphinsalze mit einer neutralen Lösung von Uranylnitrat eine schöne rote Färbung geben. (Bll. Soc. chim. Paris 29, 610 [1903].) Diese Färbung ist charakteristisch für die Gegenwart einer Phenolgruppe, z. B. geben Codein und die Alkalioide ohne Phenolgruppe die Reaktion nicht. Man bereitet das Reagens auf folgende Weise: 10 g Uranylnitrat werden in ca. 60 ccm Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt, bis eben eine Fällung beginnt, filtriert und zu 100 ccm verdünnt. Um einen Körper mit Phenolgruppe nachzuweisen, neutralisiert man die Lösung desselben, bringt 2 ccm der Lösung in ein Reagensglas und fügt tropfenweise von dem Reagens hinzu, bis die Intensität der Färbung nicht mehr zunimmt. Die meisten einfachen oder zusammengesetzten Phenole geben eine rote Färbung; mehrere Phenolgruppen in einem Molekül erhöhen die Intensität der Färbung. Die Gegenwart einer COOH-, NH₂- oder NO₂-Gruppe hindert die Reaktion nicht; mehrere negative Gruppen können aber störend wirken. Mineralsäuren bringen die Färbung zum Verschwinden, ebenso Alkalien, welche das Uran ausfällen. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist je nach dem vorliegenden Phenol verschieden und schwankt von 1:1000 bis 1:10 000.

V.

E. Pinera Alvarez. Eine neue allgemeine Reaktion der mehrwertigen Phenole. (Gaz. chim. ital. 35, II, 432. 1905.)

Nach Verf. erhält man, wenn man in einer Porzellanschale 0,2 g von gelbem Natriumperoxyd, dann 0,04—0,05 g des Polyphenols und 5 ccm von absol. Alkohol vermischt und dann nach einigen Minuten 15 ccm Wasser hinzufügt, verschiedene, intensive Färbungen, d. h. bei Brenzcatechin: rosa, Resorcin: klares Gelb, Hydrochinon: rötlich Gelb, Pyrogallol: rot, Phloroglucin: blau, Chinhydrin rötlich Violett.

Bolis.

E. Knecht und Eva Hibbert. Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse. 2. Mitteilung. (Berl. Berichte 38, 3318—3326. 21./10. [1./10.] 1905. Manchester.)

Die Verff. haben das Titantrichlorid schon früher

(Berl. Berichte 36, 1549 [1903]) für die Maßanalyse nutzbar gemacht. Neuerdings wenden sie die Titanverbindung zur Titrierung von gefärbten organischen Verbindungen an, die bei der Reduktion farblose (Leuko-)Verbindungen geben. Das Verschwinden der Farbe zeigt das Ende der Reaktion an. Auf diese Weise bestimmten die Verff. mit großer Genauigkeit Indigo, Eosin A, Rhodamin B, Pararosanilinchlorhydrat, Pararosanilintrisulfonsäure, Malachitgrün, Kristallviolett, Tolusafranin, Indoin, Methylenblau. Dagegen wird Auramin und Thioflavin nicht reduziert. Die Titration muß in einer CO₂-Atmosphäre erfolgen, meist unter Zusatz von Seignettesalz. Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. Von anorganischen Körpern wurden Wasserstoffperoxyd, Ammoniumpersulfat und Zinn mit Titantrichlorid titriert.

Sieverts.

L. S. Munson. Untersuchung von Schreibtinten. (Transact. Amer. Chem. Society. 29./12. 1905. Neu-Orleans.)

Der Aufsatz enthält die Resultate von Untersuchungen zahlreicher Schreibtinten, die zu dem Zweck ausgeführt wurden, festzustellen, ob sich diese Tinten für Urkundenzwecke eignen. D.

M. A. W. K. de Jong. Analyse der Alkalioide der Javakoka. (Recueil trav. chim. Pays-Bas 25, 16 [1906]. Buitenzorg.)

Die Basen ja vanischer Kokablätter sind folgende: Kokain; n-, iso-, allo-Zinnamylkokain; γ , δ , ϵ -Isatropylkokain; Benzoylpseudotropaein und Hygrin; von den zwei letzterwähnten Basen ist nur wenig vorhanden. Der Wert des Javakokas besteht zur Hauptsache im Egonin. Bei Nichtberücksichtigung des Hygrins werden genannte Verbindungen durch Alkalien bzw. Säuren in die Basen Egonin und Pseudotropaein, bzw. in Benzoe-, n-, allo-, iso-Zimtsäure und γ , δ , ϵ -Isatropasäure gespalten. Als Alkali bevorzugt Verf. Barytlauge. Der Untersuchungsgang javanischen Rohkokains gestaltet sich wie folgt: 1. Wasser bestim-mung. Von 1 g Substanz im Wassertrockenschranken. 2. Bestimmung der Unreinheiten. Kochen der Rohsubstanz mit Barytlauge bis zum Verschwinden der Alkalioide am Rückflußkühler. Unreinheiten, Baryumcarbonat, δ -isatropasäures Baryum und eine geringe Menge nicht zersetzter Alkalioide bleiben zurück. Nach Behandlung mit verd. HCl wird der Rest aufs Filter gebracht, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 3. Bestimmung der δ -Isatropasäure: Die salzaure Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherrückstand ist δ -Isatropasäure. 4. Bestimmung der nicht zersetzen Alkalioide: Zur salzauren Lösung gibt man einen Überschuß von Ammoniak; im Rückstande der Ätherausschüttung befinden sich die nicht zersetzen Alkalioide. 5. Bestim-mung der Benzoe-, der n-, iso- und allo-Zimt- und der ϵ -Isatropasäure: Nach Vermischen der unter 2. erwähnten Barytlösung mit 1/1-n. H₂SO₄, sind die in Freiheit gesetzten Säuren mit Äther zu extrahieren und wiederum an Baryt zu binden. Aus der Baryumsalzlösung sind der Äther durch Verdunsten, der Barytüberschuß durch CO₂ und wiederum letztere durch Kochen am Rückflußkühler zu entfernen.

Der Eindampfungsrückstand der so behandelten Baryumsalzlösung wird bei 110—120° getrocknet. Er besteht aus den wasserfreien Salzen der Benzoe-, Zimt- und ε -Isatropasäure. Diese in H_2O löslichen Salze werden in der Kälte mit konz. HCl zersetzt, die drei erwähnten Säuren auf ein gewogenes Filter abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und der Filterrückstand getrocknet und gewogen. Zimtsäure geht in Lösung; ε -Isatropasäure, die durch eine Schmelzpunktbestimmung auf die Freiheit von Zimtsäure zu prüfen ist, bildet den Filterrückstand. Die Zimtsäurelösung wird mit Barytlauge alkalisch gemacht und eingedampft. Zum Rückstand fügt man konz. HCl und Brom in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff oder HCl. Die addierte Menge Brom zeigt den Zimtsäuregehalt an. Die Benzoesäure wird berechnet.

Bestimmung der Basen und der γ -Isatropasäure: Zur schwefelsauren, mit Äther ausgeschüttelten Lösung fügt man Barytlauge, leitet CO_2 hindurch, erhitzt und filtriert. Im eingeengten Filtrat wird die γ -Isatropasäure durch HCl ausgeschieden und gewichtsanalytisch bestimmt. Das Filtrat enthält noch die Chlorhydrate des Ecgonins, Pseudotropoeins und Baryums in Lösung. Zur Ermittlung der einzelnen Bestandteile wird zunächst der Trockenrückstand dieser salzsauren Lösung bestimmt, dann das Ba durch H_2SO_4 gefällt, danach das Pseudotropoein durch NaOH ausgeschieden, mit Chloroform extrahiert und im Destillationsrückstande gewogen. Der Ecgoningehalt wird berechnet, er wurde vom Verf. zu 54,73 bzw. 55,27% gefunden. Die Grundbedingung solcher Arbeiten ist die Reinheit der Reagenzien.

Fritzsche.

Dan Radulescu. Über eine charakteristische Farbenreaktion für das Morphinum. (Buletinul societății de științe Nr. 6, 602. Nov.-Dez. 1905.)

Spuren von Morphinum oder Morphinbasen lassen sich direkt in pflanzlichen Aufgüssen, bzw. Abkochungen, wie folgt nachweisen: „Zu einer geklärten, höchstens noch scheinbar gefärbten, wässrigen Flüssigkeit fügt man ein Körnchen Natriumnitrit und etwas Säure — Essigsäure oder eine andere — und macht die Lösung noch vor Beendigung der Gasentwicklung durch Kalium- oder Natriumcarbonat alkalisch, wonach je nach dem Morphingehalt der Flüssigkeit eine schwach rosa bis rubinrote Färbung auftritt“. Die Rötung verschwindet nach dem Ansäuern und stellt sich nach erneuter Alkalizugabe wieder ein. Die färbende Substanz geht nicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol über, sie verträgt das Kochen in alkalischer Lösung, hingegen nicht bei Anwesenheit von viel Alkohol, auch tritt der rote Farbenton nach dem Kochen in saurer Lösung und Alkalischmachen nicht wieder ein. Verf. hat diese Reaktion an mehr als 150 verschiedenen Stoffen nachgeprüft und gefunden, daß nur 3 davon eine analoge, jedoch zweifelhafte und kaum bemerkbare Reaktion hervorriefen. Hierzu gehören unter anderen ein Laktukariummuster zweifelhafter Reinheit, ferner Arten von Linum, besonders glandulosum und gallicum. Verf. bezeichnet diese Farbenreaktion als wirklich charakteristisch für Morphinum basen.

Der Ref. hält obige Reaktion für äußerst

beachtens- und nachprüfenswert. Er erhält sie bei reinen wie zuckerhaltigen Morphinlösungen verschiedener Konzentrationen deutlich positiv: A p o m o r p h i n gibt beim Ansäuern der wässrigen nitrithaltigen Lösung eine Rotfärbung, die aber beim Alkalischmachen nicht bestehen bleibt, sondern in grün umschlägt. Also auch A p o m o r p h i n ruft keine Pseudoreaktion hervor. Fritzsche.

C. Reichard. Über eine neue Reaktion des Kokains.

(Pharm.-Ztg. 51, 168. 21./2. 1905. Berlin.)

Verf. verwendet wasserfreies Nickel-sulfat zur Erkennung des Kokains und gibt folgende zwei Reaktionen an, von denen die erstere die schärfere ist:

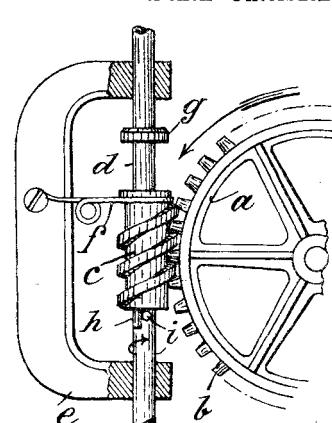
- Einen Tropfen einer dunkelgrünen Lösung von Nickelsulfat und α -Nitroso- β -naphtol in Salzsäure breitet man auf einer Porzellanplatte kreisförmig aus und bringt in die Mitte des grünen Fleckes einige Kristallchen salzsaurer Kokains. An der Aufnahmestelle des letzteren verschwindet zunächst die Grünfärbung. Einige Minuten danach erwärmt man die Masse, anfangs ganz gelinde, wobei das Innere des Kreises vorläufig feucht — infolge verharzten Kokains — bleibt, der Rand aber trocken und gelbgrün erscheint. Beim weiteren Erwärmen färbt sich die Kreismitte — worin die harzige Masse als glänzender Flüssigkeitstropfen erscheint — prächtig hellblau, während der Rand unverändert bleibt. Die hellblaue Färbung verschwindet nach dem Erkalten, wird aber durch erneutes Erwärmen sofort wieder regeneriert.

- Verdunstet man einen Tropfen einer konz. Nickelsulfatlösung mit Kokainchlorhydrat bei Anwesenheit etwas freier Salzsäure zur Trockne, so tritt wieder die unter 1. beschriebene hellblaue Färbung neben harziger Materie auf. Da nun Morphin keine dieser beiden Reaktionen gibt, ist die neue Nickelkokainreaktion auch gleichzeitig ein Unterscheidungsmittel beider Basen.

Fritzsche.

Antrieb für Laboratoriumszentrifugen mit einer auf der Schleuderwelle sitzenden und durch ein Antriebsrad getriebenen Schnecke. (Nr. 174 721. Kl. 42b. Gr. 6. Vom 14./2. 1905 ab. Firma Franz Hugershoff in Leipzig.)

Patentanspruch: Antrieb für Laboratoriumszentrifugen zu wissenschaftlichen Untersuchungen mit



einer auf der Schleuderwelle sitzenden und durch ein Antriebsrad getriebenen Schnecke, dadurch gekennzeichnet, daß die Schnecke lose, aber achsial

verschiebbar auf der Schleuderwelle sitzt und erst durch die beim Antrieb erfolgende Achsialverschiebung mit ihr gekuppelt wird. *Karsten.*

Verfahren zur Analyse von Gasgemischen. (Nr. 173 957. Kl. 42l. Vom 9./8. 1904 ab. Firma Carl Zeiß in Jena.)

1. Verfahren zur Analyse von Gasgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß die Ablenkung beobachtet oder photographisch registriert wird, die das Licht durch Brechung erfährt, indem es beim Übergang von dem zu prüfenden Gemisch zu einem Vergleichsmittel oder von dem Vergleichsmittel zum Gemisch oder abwechselnd von einem zum anderen in nicht senkrechter Richtung die gemeinsame Berührungsfläche oder die trennende Platte trifft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vergleichsmittel der eine durch Absorption des anderen isolierte Bestandteil des Gemisches benutzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 mit Verwendung eines gasförmigen Vergleichsmittels von demselben Druck wie das Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schwankungen, die der Druck im Gemisch oder im Vergleichsgase erfährt, gleichzeitig und in gleicher Stärke auch im Vergleichsgas oder im Genuß erzeugt, so daß das Nebenverfahren der Beobachtung oder Registrierung des veränderlichen Drucks und die ihm entsprechende Berichtigung des Ergebnisses des Hauptverfahrens fortfällt. —

Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft der Gemische aus Gasen von ungleichem Lichtbrechungsvermögen, je nach ihrem Zusammensetzungsvorhältnis das Licht verschieden stark zu brechen. Zur Erzeugung der Brechung ist ein Vergleichsmittel erforderlich, und das Licht muß auf die Berührungsfläche der beiden Mittel in nicht senkrechter Richtung treffen. Bei qualitativ gleichen Gemischen, deren verschiedene quantitative Zusammensetzung zu prüfen ist, ändert sich bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die Größe der Ablenkung, die das Licht erfährt, nur noch mit dem Verhältnis, in dem die beiden Bestandteile in dem Gemisch vertreten sind. Ein Apparat zur Ausführung des Verfahrens ist in der Patentschrift angegeben.

Wiegand.

II. 7. Mineralöle, Asphalt.

C. E. Coates. Einige Kohlenwasserstoffe in Louisiana-Petroleum. (Transact. Amer. Chem. Society. 29./12. 1905. Neu-Orleans.)

Die Untersuchung des auf dem Jennings-Ölfelde in Louisiana geförderten Petroleums hat ergeben, daß die leichteren Fraktionen aus den Verbindungen bestehen: C_8H_{14} , C_9H_{16} , $C_{10}H_{18}$, $C_{11}H_{20}$, $C_{12}H_{22}$ usw., alle der Reihe C_nH_{2n-2} angehörig. Das Petroleum hat eine Asphaltbasis, und die Stoffe $C_{12}H_{22}$, $C_{23}H_{24}$ usw. scheinen mit den früher aus Asphalt und Asphaltölen erhaltenen identisch zu sein. Man hat dieselben als Derivate von Dihexahydrodiphenyl angesehen, da $C_{12}H_{22}$ das niedrigste bekannte Glied war. Das Vorhandensein von noch niedrigeren Gliedern scheint gegen die Richtigkeit dieser Annahme zu sprechen. Die Reihe hat daher

eine bis jetzt noch nicht bestimmte Zusammensetzung. *D.*

Die Wertung von Schmieröl. (Chemical Engineer 3, 87—94 und 141—151. Dezember 1905 bzw. Januar 1906.)

Der Aufsatz behandelt das spez. Gew. der verschiedenen Arten Schmieröl, zu deren Feststellung sich die Westphälische Wage am besten eignet, ferner die Kälteprobe, sowie die Entflammungs- und Entzündungsproben. Der 2. Teil des Aufsatzes bespricht die Viskosität der Öle und die zur Bestimmung derselben benutzten Viskometer: Engler in Deutschland, Redwood in England, Scott in den Vereinigten Staaten von Amerika, Saybolt von der Standard Oil Co., Tagliabue's Viskometer stellt eine Verbesserung des vorigen dar; ein von dem ungenannten Verf. konstruiertes Viskometer und schließlich das Doolittle'sche Viskometer, welches als das wahrscheinlich beste Instrument bezeichnet wird. Der Aufsatz ist durch Zeichnungen aller erwähnter Viskometer illustriert.

D.

Verfahren zur Verarbeitung von deutschem Rohpetroleum. (Nr. 169 952. Kl. 23b. Vom 5./10. 1905 ab. Fr. Seidenstünir in Charlottenburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verarbeitung von deutschem Rohpetroleum, dadurch gekennzeichnet, daß nur kleine Mengen des zu verarbeitenden Rohmaterials in der Zeiteinheit in geeigneten hocherhitzten Apparaten, die einem hohen Vakuum ausgesetzt und von überhitzten Wasserdämpfen durchströmt werden, plötzlich möglichst vollständig in Dampf verwandelt werden, der in bekannter Weise isoliert und verarbeitet wird. —

Die Methoden zur Verhinderung einer Zersetzung, besonders der höchst siedenden Bestandteile, die darin bestanden, daß man unter Einleitung von Wasserdampf im Vakuum destillierte, um den Siedepunkt der hochsiedenden Bestandteile zu erniedrigen, oder daß man das Rohmaterial durch Verspritzen gegen die Wände eines hocherhitzten Gefäßes im Vakuum zur Verdampfung brachte, ergeben bei deutschem Rohpetroleum wegen dessen besonderer chemischer Zusammensetzung nur minderwertige Produkte. Die vorliegende Kombination ermöglicht es, auch aus dem deutschen Rohpetroleum wertvolle und sehr visköse Schmieröle mit hoher Ausbeute herzustellen. *Karsten.*

Verfahren zum Festmachen von Petroleum oder anderen Mineralölen. (Nr. 169 081. Kl. 10b. Vom 23./2. 1904 ab. Victor Joseph Kueess in Tunis.)

Patentanspruch: Verfahren zum Festmachen von Petroleum oder anderen Mineralölen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von Kolophonium oder einem anderen Harz der Terpenreihe, tierischem Fett und Mineralöl nacheinander mit Äznatron, Salzsäure und wieder mit Äznatron in zum Einwirkenlassen der einzelnen Zusätze auf die ganze Masse ausreichenden Zeitabschnitten und in solchen Mengen, daß die Masse stets alkalisch bleibt, versetzt wird, worauf die fest gewordene Masse für sich oder in an sich bekannter Weise in Mischung mit Sägespänen oder dgl. briktiert werden kann. —

Die bisher vorgeschlagenen Verfahren zum Festmachen von Petroleum und dgl. hatten ent-

weder überhaupt keinen Erfolg, oder das Mineralöl wurde zu leicht wieder abgeschieden. Die Produkte des vorliegenden Verfahrens halten das Mineralöl so fest, daß es auch bei Temperaturerhöhungen, sogar beim Umschmelzen und Verbrennen, nicht von den übrigen Bestandteilen getrennt wird.

Karsten.

Verfahren zum Festmachen von Petroleum und dgl.

(Nr. 174 712. Kl. 23c. Gr. 3. Vom 3./7. 1904 ab. Dr. C. Stiepel in Hilchenbach i. Westfalen.)

Patentanspruch: Verfahren zum Festmachen von Petroleum und dgl., dadurch gekennzeichnet, daß fettsaure Kalium- oder Natriumsalze (Seifen) mit Petroleum und solchen Mengen Salz versetzt werden, daß bei noch vollständiger gegenseitiger Lösung der Bestandteile der Zustand der Aussalzung nahezu erreicht ist. —

Die bisherigen Verfahren beruhen darauf, daß die Seife und der Kohlenwasserstoff durch ein drittes Agens gegenseitig in Lösung erhalten werden. Ein solcher Zusatz ist bei dem vorliegenden Verfahren nicht nötig. Ein derartiges Verfahren ist bisher nur für eine Magnesiaseife beschrieben, die den Nachteil hat, daß ein nicht homogenes, griesiges, schwer schmelzbares Produkt erhalten wird, bei dessen Schmelzung erhebliche Teile der Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigen. Im vorliegenden Verfahren wird dagegen Kali- oder Natronseife benutzt und sofort ein homogenes Endprodukt erzielt.

Karsten.

Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen und Mineralölrückständen enthaltenen asphalt- und harzartigen Stoffe. (Nr. 173 616. Kl. 23b Gr. 1. Vom 26./7. 1904 ab. Dr. Bernhard Diemann in Idarweiche [O.-S.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen und Mineralölrückständen enthaltenen asphalt- und harzartigen Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausfällung jener Stoffe ein Gemisch von Benzin und Amylalkohol benutzt wird.

Die gemeinsame Anwendung von Benzin und Amylalkohol gestattet die Verwendung sehr viel geringerer Mengen des Fällungsmittels, als wenn die beiden Körper entsprechend älteren Vorschlägen einzeln benutzt werden. Dadurch wird das Verfahren erheblich verbilligt und allgemein anwendbar. Durch die Abscheidung der asphalt- und harzartigen Stoffe werden die Öle als Schmieröle verwendbar.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung wässriger Emulsionen von Steinkohlenteerölen und Mineralölrückständen. (Nr. 169 493. Kl. 30i. Vom 16./11. 1904 ab. Dr. W. Spalteholz in Amsterdam.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung wässriger Emulsionen von Steinkohlenteerölen und Mineralölrückständen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Kaseinsalzlösungen als Emulgierungsmittel. —

Die Emulgierung kann durch kleine Zusätze von Harz unterstützt werden, besonders bei starker säurehaltigen Ölen. Man kann einen Carbolgehalt von 30—35% erzielen, was mittels Harzseife nicht möglich ist, da alsdann keine guten Emulsionen entstehen. Auch kann man der Emulsionsflüssigkeit

weitere Mengen Carbolöl zusetzen, wobei das Ganze dann wieder ein mit Wasser mischbares Produkt liefert. Auch findet keine Entemulgierung durch den natürlichen Salzgehalt des Wassers statt.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Pech aus Teer oder Teerölen durch Erhitzen mit Schwefelsäure.

(Nr. 170 932. Kl. 22h. Vom 2./5. 1905 ab. Martin Wendriner in Zabrze, O.-S.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Pech aus Teer oder Teerölen durch Erhitzen mit Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß das in bekannter Weise mit Schwefelsäure in der Hitze behandelte Ausgangsmaterial mit überhitztem, gespanntem Wasserdampf behandelt wird, bis die Sulfurationsprodukte hydrolytisch gespalten sind, und ein praktisch schwefelfreier, neutraler, wasserunlöslicher Rückstand hinterbleibt, der mit den durch den Wasserdampf abgetriebenen, eventuell fraktionierte aufzufangenden Kohlenwasserstoffen ganz oder teilweise innig verschmolzen wird. —

Die bisher aus Teer mittels Schwefelsäure erhaltenen Produkte enthalten erhebliche Mengen saurer Körper, die wasserlöslich sind und durch die Produkte außerdem für manche Zwecke, z. B. die Dachpappenfabrikation, durch die sauren Eigenschaften unbrauchbar werden. Diese Körper werden bei vorliegendem Verfahren zersetzt. Eine Behandlung mit Wasser und Wasserdampf ist zwar schon vorgeschlagen worden, aber nur zur Entfernung der mechanisch anhaftenden Schwefelsäure.

Karsten.

Verfahren zur Emulgierung von Asphalt und ähnlichen mit Wasser nicht mischbaren Stoffen.

(Nr. 170 133. Kl. 22g. Vom 3./6. 1904 ab. Dr. Karl Mann in Zürich.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Emulgierung von Asphalt und ähnlichen, mit Wasser nicht mischbaren Stoffen, wie Pech, Teer, Harz, Erdwachs, Paraffin usw., oder deren Gemenge mittels Seife, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffe in einem geeigneten flüchtigen Lösungsmittel gelöst und mit der Seife unter Zusatz einer Kolloidsubstanz und unter Wiedergewinnung des Lösungsmittels behandelt werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung der zu emulgierenden Stoffe in eine aus Kolloidsubstanz und Seife bereitete kolloidale Masse eingetragen wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung der zu emulgierenden Stoffe, in eine aus Stärkekleister und Seife bereitete Masse eingetragen wird.

4. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu emulgierenden Stoffe zunächst mit den zur Seifenbildung dienenden Fetten, Fettsäuren oder Harzen vereinigt werden, worauf die Verseifung der Masse beim Mischen mit der alkalischen Kolloidsubstanz erfolgt. —

Das Verfahren ermöglicht die Anwendung von Wärme und dabei eine weit feinere Verteilung der zu emulgierenden Stoffe. Die Emulsion ist weit länger haltbar, und es tritt auch nach Verdunsten

der Lösungsmittel keine Trennung der einzelnen Substanzen ein.
Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Asphaltzement-pflasterplatten. (Nr. 168 720. Kl. 80b. Vom 21./3. 1903 ab. *Ernst Roehmung* in Halle a. S. Zusatz zum Patente 146 289 vom 21./2. 1902.)

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von Asphaltzementpflasterplatten gemäß Patent 146 289, dadurch gekennzeichnet, daß die unter verschiedenem Druck gepreßten Platten-

teile ohne Anwendung eines Klebemittels vereinigt werden. —

Die Vereinigung der unter verschiedenem Druck getrennt gepreßten Plattenteile kann etwa in der Weise erfolgen, daß die frisch gepreßte, also noch erdfeuchte Zementplatte mit Steinchen bestreut, über diese die gleichfalls frisch gepreßte, noch nachgiebige, warme Asphaltplatte gelegt wird, und beide einem kräftigen Druck ausgesetzt werden, wobei die Steinchen zur Verbindung der beiden Platten beitragen.

Wiegand.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Seidenerzeugung der Welt im Jahre 1905¹⁾.

Nach einer vorläufigen Statistik des Syndikates der Lyoner Seidenhändler betrug die Seidenerzeugung der Welt im Jahre 1905 18 550 000 kg gegen 20 500 000 kg im Vorjahr. Die Produktion verteilte sich folgendermaßen :

Durchschnitt der Jahre	West- europa	Levante u. Osten: China, Mittelasiens Japan, Indien	Zusam- men
Mengen in 1000 kg			
1876—1880	2475	639	5740
1881—1885	3630	700	5108
1886—1890	4340	738	6522
1891—1895	5518	1107	8670
1896—1900	5220	1552	10 281
1901	5349	1874	11 986
1902	5437	2443	10 884
1903	4361	2530	11 244
1904	5917	2227	12 356
1905	5305	2435	10 810

Massot.

Die Produktion von Schwefel in den Vereinigten Staaten von Amerika hat sich nach einem Bericht des U. S. Geological Survey im vergangenen Jahre auf 1 816 677 t. t. (à 2240 Pfund = 1016,05 kg) im Werte von 3 706 560 Doll. belaufen.

Der Wert entspricht einem durchschnittlichen Preise von 20,40 Doll. für 1 t. Der größte Teil der Produkte kam aus Louisiana, geringere Mengen wurden in Nevada und Utah produziert. Der Verbrauch wird auf 589 578 t. t. angegeben. Aus Texas und Kolorado ist im letzten Jahre kein Schwefel in den Handel gekommen, doch erwartet man, daß sich diese Staaten an der Produktion des laufenden Jahres beteiligen werden. Die Am. Sulphur & Mining Co. hat kürzlich den Betrieb ihrer Minen an dem Rio Grande, der mehrere Jahre eingestellt gewesen war, wieder aufgenommen. *D.*

Für die **Firnisindustrie der Vereinigten Staaten** stellt sich die Statistik der Zensusbureauus folgendermaßen: Die Zahl der Etablissements ist von 181 auf 190, das heißt um 5% gestiegen, das investierte Kapital von 17 550 892 Doll. auf 19 702 955 Doll. oder um 12,3%. An 1364 Beamte, Clerks usw. im Jahre 1904 kamen an Gehältern im ganzen 2 023 162 Doll. zur Auszahlung, während im Jahre 1900

1198 Beamte usw. 1 939 333 Doll. erhielten. Die Zahl der durchschnittlich beschäftigten Arbeiter ist von 1546 auf 1861, das heißt um 20,4% gestiegen, der Gesamtbetrag der ihnen ausgezahlten Löhne von 995 803 Doll. auf 1 200 431 Doll., das heißt um 20,5%, so daß also der durchschnittliche Arbeitslohn in diesem Industriezweige sich nahezu gleich geblieben ist. Die Gesamtausgaben beliefen sich im Jahre 1904 auf 20 340 054 Doll. gegenüber 15 490 909 Doll. im Jahre 1900, was einer Zunahme von 30,43% entspricht. Dem gegenüber ist der Gesamtwert der Fabrikate von 18 687 240 Doll. auf 23 561 699 Doll., das heißt um 26,1% gestiegen, so daß die Rentabilität dieses Industriezweiges abgenommen zu haben scheint. Von dem letztjährigen Produktionswerte entfielen auf 7 209 028 Pfd. trockene Farben 317 410 Doll. (gegenüber 6 600 000 Pfd. = 304 000 Doll.), 6 992 059 Pfd. Ölfarben in Teigform 414 700 Doll. (2 950 370 Pfd. = 195 637 Doll.), zum Gebrauch fertig gemachte Farben 556 265 Gallons = 363 963 Doll. (287 850 Gallons = 245 849 Doll.), 14 926 695 Gallons Öl- und Terpentinfirnisse 14 001 846 Doll. (12 909 248 Gallons = 13 096 63 Doll.), 1 467 887 Gallons Alkoholfirnisse 2 046 492 Doll. (503 442 Gallons = 833 522 Doll.), 144 428 Gallons Pyroxylinfirnisse 158 160 Doll. (143 836 Gallons = 162 601 Doll.), flüssige Trockner, Japane und Lacke 2 846 944 Doll. (2 781 115 Doll.), alle anderen Firnisse und Japane 1 249 244 Doll. (745 657 Doll.), alle anderen Erzeugnisse 2 162 940 Doll. (322 166 Doll.). Außerdem wurden noch Firniwaren im Werte von 312 418 Doll. in Etablissements hergestellt, die sich nicht hauptsächlich mit diesem Fabrikationszweige befassen. *D.*

Chicago. In Texas ist es einem Farmer gelungen, Baumwollsamen zu züchten, der einen enormen Ertrag liefern soll. Angeblich stellt sich die Zahl der Kapseln an einer Staude auf 50; 55 derselben liefern ein Pfund Samen.

Ein- und Ausfuhr der wichtigsten Wareu in Australien mit Deutschlands Anteil. In der nachstehenden Tabelle sind Waren aufgeführt, deren Einfuhr oder Ausfuhr in Australien für eines der letzten zwei Jahre ein und mehr Prozent des Gesamtwertes ausmachte, und ferner solche Waren berücksichtigt, deren Einfuhr aus oder Ausfuhr nach Deutschland in demselben Zeitraum dem Werte nach ein oder mehr Prozent der Gesamteinfuhr aus oder Gesamtausfuhr nach diesem Lande erreichte.

¹⁾ Seite 11, 534 (1906).