

fernt ist. Der Heizapparat wird mit Wasser als Siedeflüssigkeit beschickt und das Wasser mittels eines Bunsen- oder Spiritusbrenners zum Sieden erhitzt, der durch einen Mantel aus Schwarzblech so umschlossen ist, daß möglichst wenig Licht nach außen dringen kann. Eine zylindrische Hülse aus dünnem Schwarzblech, welche den Heizapparat nebst Brenner umgibt, sowie eine schirmartige Hülle, gleichfalls aus dünnem Schwarzblech, welche auf die erstgenannte Hülse aufgesetzt wird, dienen zum Abblenden der seitlichen und nach oben gerichteten Strahlen der Flamme. (Vgl. vorstehende Zeichnung.)

Beim Aufsetzen des Korkes auf das Glasrohr ist darauf zu achten, daß weder der mit der Benzollösung getränkte Papierstreifen die Glaswandung berührt, noch daß diese von der Benzollösung benetzt wird. Damit die notwendige Luftbewegung in dem Glasrohr stattfinden kann, ist der Kork, der zum Festhalten des Thermometers und des Papierstreifens dient, mit vier seitlichen Einschnitten zu versehen. Die Temperatur des Luftstromes in dem Glasrohr soll während des Versuches 45—50° betragen. Dies wird in der Weise erzielt und geregelt, daß man das Glasrohr mehr oder weniger tief in den Innenraum des Heizapparates hineinragen läßt. In keinem Fall darf die Temperatur im Glasrohr über 55° steigen.

Die Untersuchung ist in einem Raum auszuführen, der vollkommen verdunkelt werden kann, und es ist darauf zu achten, daß weder von außen noch von der Flamme des Brenners aus ein Lichtschimmer in das Auge des Beobachters gelangen kann. Ferner ist es nötig, das Auge vor Beginn der Untersuchung durch einiges Verweilen in dem verdunkelten Raume an die Dunkelheit zu gewöhnen, da sonst die Leuchterscheinungen nicht mit der erforderlichen Sicherheit wahrgenommen werden. Die vor der eigentlichen Beobachtung notwendigen Handgriffe werden am besten bei einer schwachen, nach der Seite des Beobachters hin abgeblendeten künstlichen Beleuchtung ausgeführt. Auf die Einhaltung dieser Maßregel ist besonderer Wert zu legen.

Vor Ausführung der Untersuchung selbst ist der Apparat durch einen Vorversuch mittels einer Benzollösung, welche in 10 ccm 1 mg weißen Phosphor enthält, auf seine Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen; hierbei ist namentlich darauf zu achten, daß die Temperatur des Luftstromes in dem Glasrohr die angegebenen Grenzen nicht übersteigt.

Nach sorgfältiger Reinigung des Apparates wird nunmehr zur eigentlichen Prüfung geschritten.

Tritt bei dieser nach etwa 2—3 Minuten ein Leuchten des Papierstreifens ein, so ist die An-

wesenheit von weißem oder gelbem Phosphor nachgewiesen. Die Leuchterscheinung selbst beginnt meist mit einem schwachen Leuchten des Papierstreifens an seinem unteren und oberen Ende und verbreitet sich nach der Mitte zu. Sind größere Mengen Phosphor — entsprechend etwa 1 mg Phosphor in 10 ccm Benzol oder mehr — zugegen, so nimmt das Leuchten an Stärke zu, und nach kurzer Zeit beginnen charakteristische Leuchtwolken von dem Streifen aus in dem Glasrohr emporzusteigen. Bisweilen erscheinen auch auf dem Papierstreifen, von unten und oben oder von den Rändern beginnend und nach der Mitte zu fortschreitend, schlangenförmig gewundene Leuchtlinien, und erst später kommt es auf kürzere Zeit zu einer flächenförmigen Lichterscheinung auf dem Papierstreifen. Das Auftreten der Leuchtwolken ist in diesem Falle auch etwas später, aber sonst in der gleichen Weise zu beobachten.

Tritt nach 2—3 Minuten eine Leuchterscheinung nicht auf, so ist der Versuch noch 2—3 Minuten fortzusetzen; erst nach Ablauf dieser Beobachtungsdauer darf beim Ausbleiben der Leuchterscheinung auf Abwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor geschlossen werden. Nach Beendigung des Versuches ist jedesmal festzustellen, ob die Temperatur nicht über 55° gestiegen ist; bejahenden Falles ist, wenn die Leuchterscheinung eintrat, der Versuch zu wiederholen. Ebenso ist zu verfahren, wenn das Ergebnis des Versuches zweifelhaft war, sei es, daß die Leuchterscheinung undeutlich, sei es, daß sie zu spät eintrat.

#### V. Prüfung auf die Anwesenheit von Schwefelphosphorverbindungen.

War mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion eingetreten, und liegt, gleichviel zu welchem Ergebnis die Leuchtprobe geführt hatte, ein Anlaß vor, festzustellen, ob Schwefelphosphorverbindungen vorhanden sind, so ist noch die folgende Prüfung auszuführen:

1 ccm der ursprünglichen Benzollösung wird mit 1 ccm einer zweifach normalen wässrigen Bleinitratlösung versetzt und das Gemisch gut durchgeschüttelt. Entsteht nach dem Absetzen der Flüssigkeitsschichten eine braune Färbung an der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten oder ein schwarzer oder schwarzbrauner Niederschlag von Schwefelblei, so ist das Vorhandensein von Schwefelphosphorverbindungen nachgewiesen.

#### VI. Schlussbemerkung.

War mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion eingetreten, verliefen dagegen die Leuchtprobe und die Reaktion mit Bleinitratlösung ergebnislos, so ist die Anwesenheit von hellrotem Phosphor anzunehmen.

## Referate.

### I. 1. Allgemeines.

C. Zenghelis. Das periodische System und die methodische Einteilung der Elemente. (Chem.-Ztg 30, 294 f. und 316 f. 4./4. und 7./4. 1906. Athen.)

Bei der Abfassung eines Lehrbuches der anorganischen Chemie ist der Verf. bestrebt gewesen, das periodische System der Elemente so zu gestalten, daß es sich besser als bisher als Grundlage für die methodische Einteilung der Elemente verwenden ließe. Er

bespricht die neueren Vorschläge von Werner, Abegg, Biltz u. a. zur Änderung des Mendeleeffschen Systems und gibt zum Schluß die von ihm gewählte Form des Systems in einer Tabelle wieder. Er schließt sich besonders der von Biltz (Berl. Berichte **35**, 562 [1902]) vorgeschlagenen Anordnung an, nach der mehrere Elemente einen und denselben Platz im System ausfüllen können. Die Tabelle des Verf. zeigt 8 senkrechte Kolumnen, deren jede eine Haupt- und eine Nebengruppe enthält, „wobei die ersten, die Grundelemente in der Mitte zwischen beiden am Kopf stehen“; das Quecksilber steht unter dem Silber und Kupfer in der Untergruppe der einwertigen Metalle. Die seltenen Erden sind in zwei Gruppen zusammengefaßt: La, Ce, Pr, Nd und: Sa, Gd, Tb, Er, Tu, Yb. Diese beiden Gruppen stehen untereinander in der Hauptgruppe der dreiwertigen Elemente und füllen zwei Plätze der Kolumne aus. Ähnlich werden zu Gruppen zusammengefaßt die Metalle Mn, Fe, Co, Ni, ferner Ru, Rh, Pd und endlich Os, Ir, Pd, Au. Sie füllen in der 8. Kolumne 3 Plätze aus, neben ihnen stehen die Halogene als Untergruppe derselben Kolumne. Auf Grund dieser Tabelle gelangt der Verf. zu einer methodischen Einteilung der Metalle in 16 Gruppen, die den allgemeinen und analytischen Eigenschaften der Metalle gut entsprechen. Die Nichtmetalle werden in üblicher Weise angeordnet. *Sieverts.*

**G. Tammann.** Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden: (Z. anorg. Chem. **49**, 113—121. 31./3. [3./3.] 1906. Göttingen. Institut f. anorg. Chemie d. Universität.)

Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden, ist bis jetzt wenig bekannt. Einen Beitrag zur Lösung der Frage liefert die thermische Analyse. Sie gestattet, die Anzahl der kristallisierten Phasen zu ermitteln, doch hat man zu berücksichtigen, daß bei hoher Temperatur sich möglicherweise noch andere Verbindungen bilden, die bei dem üblichen Gange der thermischen Analyse übersehen werden. Der Fall liegt z. B. vor beim Aluminium und Antimon (vgl. Z. anorg. Chem. **48**, 53 (1905); ref. diese Z. **20**, 148 [1907]). Aus den bisher vorliegenden Forschungen von Le Chatelier, Heycock und Neville, Roberts Austen, Roozeboom, Kurnakoff, Tammann und deren Mitarbeitern lassen sich bisher zwei Regelmäßigkeiten für die Verbindungsfähigkeit der Elemente ableiten. 1. „Die aufeinanderfolgenden Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne bilden untereinander keine Verbindungen“. Als solche natürliche Gruppen sind anzusehen:

Cu	Zn	(Ge)	(As)
Ag	Cd	Sn	Sb
Au	Hg	Pb	Bi

Die Metalle der Eisengruppe geben untereinander nur eine Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Fe}$ , doch zeigen sie hohen Isomorphismus. Mit den Elementen der Platingruppe, mit denen sie eine natürliche Gruppe bilden, gehen sie wahrscheinlich keine Verbindung ein. — Ob sich die Regel dahin erweitern läßt, daß alle Elemente einer natürlichen Gruppe keine Verbindungen

miteinander eingehen, läßt sich fürs erste noch nicht entscheiden, für die analogen Elemente der beiden ersten Perioden F und Cl, O und S, C und Si, B und Al gilt die Regel nicht. Ebenso bilden die Halogene Br und J eine Ausnahme, vgl. Terwogt; Z. anorg. Chem. **47**, 202 [1905]. 2. Ein beliebiges Element bildet entweder mit allen Gliedern einer „natürlichen Gruppe im engeren Sinne“ Verbindungen oder mit keinem. Bei den Metallen sind 43 Fälle untersucht und 8 Ausnahmen gefunden. Zählt man die Metalloide mit, so tritt die Regelmäßigkeit noch viel deutlicher hervor. (Beispiel: Tl und Bi bilden mit Cu, Ag, Au keine Verbindung; Zn (ebenso Cd, Al, Sn, Sb) bildet mit Cu, Ag und Au Verbindungen.) Zum Schluß folgen theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang der Verbindungsfähigkeit der Elemente und den Aufbau der Atome. Der Verf. knüpft an die von Kaiser und Runge und Rydberg aufgefundenen Regeln über die Spektren der Glieder einer natürlichen Gruppe an. *Sieverts.*

**W. Lash Miller.** Harcourt und Essons Methode chemischer Mechanik. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science **24**, 194.)

Da die Schnelligkeit einer chemischen Umwandlung in einer homogenen Lösung von der Temperatur und der Konzentrierung der aufgelösten Stoffe abhängt, so werden Messungen dieser Schnelligkeit am besten in Lösungen vorgenommen, deren Temperaturen mit Hilfe eines Thermostaten und in denen die Konzentrierungen dadurch konstant erhalten werden, daß man Mengen auflöst, die im Verhältnis zu den während der Reaktion erzeugten oder zerstörten Mengen einen großen Umfang haben. Im Jahre 1866 maßen Harcourt und Esson Umwandlungsschnelligkeiten in Lösungen, welche einen großen Überschuß von allen Reagenzien bis auf eins enthielten. Obwohl sie auf die Vorteile ihrer Methode hingewiesen haben, ist man ihrem Beispiel nicht gefolgt. 1878 führte Hood Messungen aus mit einem Überschuß von allen Reagenzien bis auf zwei. Van't Hoff („Etudes“, 1884) verwendete äquivalente Mengen und verglich die Versuchsergebnisse mit verschiedenen anfänglichen Konzentrierungen. Von 1885—1895 war es üblich, mit mehr oder weniger äquivalenten Konzentrierungen zu arbeiten und den Verlauf der Reaktion von einer Analysenserie abzuleiten. Die Methode von Harcourt und Esson war inzwischen vergessen worden. 1895 erweckte A. A. Noyes die Van't Hoff'sche Methode zu neuem Leben. 1901 schlug Ostwald eine der Harcourt'schen ähnliche Methode vor. Im gleichen Jahre hat Verf. das Verfahren von Harcourt und Esson in seinem Laboratorium wieder aufgenommen und seitdem die Grundsätze dieser Methode erweitert („method of constant rates“) und auf die Untersuchung des chemischen Gleichgewichts (Arsen und Jod) ausgedehnt. Der Wert der Methode für chemische Forschungen ist durch eine Reihe von Beispielen veranschaulicht. *D.*

**Erving Langmuir.** Die Theorie der Dissoziation von Gasen in der Nähe stark erhitzter Drähte. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science **24**, 203.)

Der Verf. hat die Dissoziation von Wasserdampf und Kohlendioxyd untersucht, indem er die Gase über glühende Platindrähte leitete. Unter gewöhnlichen Verhältnissen treten Dissoziationserscheinungen so dicht an der Oberfläche des Drahtes auf, daß Korrektionsströme die Dissoziation nicht beeinflussen. Weitere Mitteilungen betreffen Dissoziationsberechnungen für verschiedene Temperaturen.

D.

**Richard Böhm.** Die Geschichte der Entdeckung der seltenen Erden. (Chem. Industr. 29, 172, 189 [1906].)

Eine umfassende Literaturangabe über die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnisse von den seltenen Erden. Es sind getrennt behandelt: die Ceritelemente, die Ytteritelemente, das Thorium und Zirkonium.

Nn.

**A. Finkelstein.** Die Dissoziation des Baryumcarbonats. (Berl. Berichte 39, 1585—1593. 12./5. [10./4.] 1906. Leipzig. Physik. chem. Institut.)

Reines, bei 1000° im Kohlensäurestrom entwässertes Baryumcarbonat wurde in einem Platinschiffchen erhitzt und der Druck bestimmt, indem ein gemessenes Gasvolumen darüber geleitet und das mitgeführte Kohlendioxyd gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Es wurde Stickstoff benutzt, weil sich zeigte, daß Baryumcarbonat bei Ausschluß von Sauerstoff das Platin nicht angriff. Die Heizung geschah unter 1200° durch eine Heraeus'sche Platinspirale, über 1200° durch einen Kohlenwiderstand nach Hempel. Waren  $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrucke,  $T_1$  und  $T_2$  die zugehörigen absoluten Temperaturen, so ließen sich die Messungen sehr gut durch die Formel:

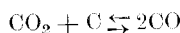
$$\log \frac{p_1}{p_2} = 1,43 \cdot 10^4 \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

wiedergeben. Der Zersetzungspunkt des Baryumcarbonats bei Atmosphärendruck wurde durch Extrapolation und direkte Versuche bei 1352° gefunden. Das unzersetzte Carbonat schmilzt bei 1350° nicht. Bei der Zersetzung entsteht aber ein leichter schmelzendes basisches Carbonat, wahrscheinlich von der Formel:  $\text{BaO} \cdot \text{BaCO}_3$ . Das basische Carbonat löst bei höheren Temperaturen (1300°) sowohl  $\text{BaO}$  wie  $\text{BaCO}_3$ . Vielleicht ist es selbst nur ein eutektisches Gemenge. Die Druckwerte, die seiner Zersetzung in Oxyd und Kohlendioxyd entsprechen, folgen der Formel:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = 1,335 \cdot 10^4 \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

Der Zersetzungspunkt liegt für 750 mm (durch Extrapolation berechnet) bei 1454°, der Wert stimmt fast genau mit der von Herzfeld und Stiepel (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1898, 830) und Brill (Z. anorg. 45, 275 [1905]; Ref. diese Z. 19, 340 [1906]) für das Carbonat gefundenen Zahl (1450°). Der Verf. berechnet sodann die Reaktionswärmen, und spricht über die spezifische Wärme der beteiligten Stoffe. In der Technik wird zur Darstellung des Oxyds Baryumcarbonat mit der äquivalenten Menge Kohle auf 1100° erhitzt. (Bauer, Z. f. anorg. Ch. 47, 401 [1906]; Ref. diese Z. 19, 761 [1906]). Dadurch wird das Kohlendioxyd z. T. reduziert und sein Druck erniedrigt. Aus den Angaben von Boudouard (Compt.

r. d. Acad. d. sciences 130, 132 [1900]) für das Gleichgewicht



und den Zahlen des Verf. ergaben sich die Temperaturen, bei denen der Druck von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  gleich 750 mm wird für  $\text{BaCO}_3 = 1020^\circ$ , für  $\text{BaO} \cdot \text{BaCO}_3 = 1040^\circ$ .

Sieverts.

**L. F. Haley.** Experimente betreffend die Radiumemanation. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 239.)

Der Verf. hat versucht, festzustellen, ob die Atmosphäre die Radiumemanation in irgend einer Hinsicht beeinflusst. Die Veranlassung zu den Untersuchungen gab der Gedanke, daß die seltenen atmosphärischen Gase die „activizing agents of radioactive bodies“ sein könnten. Eine Wasserlösung von Radiumchlorid wurde in eine von den atmosphärischen Gasen vollkommen freie Wasserstoffatmosphäre gebracht, und die während mehrerer dreitägiger Perioden produzierten Emanationen wurden gemessen, indem man den reinen Wasserstoff durch die Lösung sprudeln ließ, und den Wasserstoff und die Emanation in eine mit einem Elektrometer verbundene Meßröhre leitete. Sodann wurden ähnliche Messungen unter genau denselben Verhältnissen ausgeführt, nur daß an Stelle des Wasserstoffs Luft verwendet wurde. Es ließ sich dabei kein Unterschied beobachten, abgesehen von der verschiedenen Absorbierung der Ausstrahlungen durch den Wasserstoff beziehungsweise die Luft.

D.

**W. P. Jorissen und W. E. Ringer.** Einfluß von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas (und auf gewöhnliches Knallgas). (Berl. Berichte 39, 2093—2099. 28./5. 1906. Helder.)

Feuchtes Chlorknallgas wird durch Radiumstrahlen bei 25° allmählich in Chlorwasserstoff übergeführt. Das Radiumbromid war dabei durch eine dünne Glaswand von dem Gas getrennt und außerdem in schwarzes Papier gewickelt. Unter denselben Bedingungen war bei Verwendung von gewöhnlichem Knallgas auch nach 71stündiger Einwirkung keinerlei Reaktion zu beobachten, während nach Berge-Davis und C. W. Edwards bei direkter Berührung des Knallgases mit dem Radiumbromid ziemlich energische Wirkung stattfindet. Dieser Unterschied ist durch die Tatsache zu erklären, daß die x-Strahlen, die das größte ionisierende Vermögen der vom Radium ausgesandten Strahlen besitzen, ein sehr geringes Durchdringungsvermögen haben.

Dr—

**Nasini, Anderlini, Salvatori.** Untersuchungen über die italienischen Erdemanationen. (Gaz. chim. ital. 36, 429. [1906].)

Die Verff. haben sich der Aufgabe gewidmet, gründlich die Gase, welche sich in allen vulkanischen Gebieten Italiens entwickeln, zu studieren. Es werden hier die Gase des Vesuv, der Solfatara in Pozzuoli, der Bulicame di Viterbo und der Acque albule von Tivoli, studiert. Die eudiometrische Analyse des aus dem Krater des Vesuv gewonnenen Gases lieferte folgende Resultate:

Kohlensäure	2,08%
Sauerstoff	19,34%
Rest	78,08%

Die Tumarola grande lieferte dagegen folgende Mengen:

Kohlensäure .....	0,42%
Sauerstoff .....	19,70%
Rest .....	79,88%
Solfatara Pozzuoli:	
Schwefelwasserstoff ...	0,60%
Kohlensäure .....	98,43%
Sauerstoff .....	0,15%
Rest .....	0,82%
Bulicame di Viterbo:	
Schwefelwasserstoff ...	0,75%
Kohlensäure .....	98,05%
Sauerstoff .....	0,03%
Rest .....	1,17%
Acque albule von Tivoli:	
Kohlensäure .....	83,55%
Sauerstoff .....	0,80%
Rest .....	15,65%

Es wurden auch die Gasen aus Salsomaggiore einer Analyse unterworfen:

Methan .....	67,86%
Äthan .....	21,29%
Unges. Kohlenwasserstoffe	0,85%
Kohlensäure .....	0,93%
Sauerstoff .....	0,42%
Rest .....	8,65%

Es wurde beobachtet, daß in dem Spektrum des aus der Solfatara von Pozzuoli gewonnenen Gases eine Linie  $\lambda = 531,5$  hervortritt, welche mit der Linie des hypothetischen Elementes Coronium in der Sonne identisch ist. *Bolis.*

**Th. Svodberg.** Über die elektrische Darstellung kolloidaler Lösungen. 2. Mitteilung. (Berl. Berichte **39**, 1705—1714. 12./5. [21./4.] 1906.)

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß bei dem von dem Verf. in seiner ersten Abhandlung (Berl. Berichte **38**, 3616 [1905]) als „zweite Methode“ bezeichneten Verfahren (Ref. diese Z. **19**, 1589 [1906]) der Bogenstrom bei weitem am wirksamsten ist, während der Glimmstrom nur geringe Zerstäubung gibt. Die Anordnung des Verf. mit einer losen Schicht von Metallteilen zwischen den Elektroden ist deshalb besonders praktisch, weil sie ein System von zahlreichen Bogenströmen darstellt. Die in der ersten Arbeit beschriebenen Äthylätherosole sind meist recht instabil, besser eignen sich höhere Alkohole, besonders *n*-Propylalkohol und Isobutylalkohol. Auch wasserfreies Aceton und Paraldehyd geben stabile Lösungen. Bei aromatischen Körpern und den Alkoholen vom Amylalkohol aufwärts findet bei der Zerstäubung Kohlenstoffabscheidung statt. Die niederen Alkohole führen leicht zu Alkoholatbildung. Man kann die Lösungen ferner stabil machen durch Hinzufügen eines wenig dissoziierten Elektrolyten mit großem positiven Ion (z. B. Monobrombenzol) oder durch Temperaturerniedrigung. So ist z. B. das Magnesiumäthylätherosol bei Zimmertemperatur ganz unbeständig, bei  $-10$  bis  $-20^\circ$  viel beständiger, bei  $-84^\circ$  (festes  $\text{CO}_2$  und Aceton) durchaus stabil. Die kolloidalen Lösungen der Alkalimetalle wurden in ganz trockenem und reinem Äthyläther in einer Atmosphäre von elektrolytischem Wasserstoff dargestellt. Die Stabilität sinkt vom Natrium zum Cäsium. Die Farbe ist von der Art des Metalls und

von der Größe der Teile abhängig. Auch scheint ein Zusammenhang mit der Farbe der vergasteten Metalle zu bestehen:

Metall	Farbe des Äthylätherosols		Farbe des Gases
	Kleine Teilchen	Große Teilchen	
Li	Braun	Braun	—
Na	Purpur-violett	Blau	Purpur
K	Blau	Blaugrün	Blaugrau
Rb	Grünlichblau	Grünlich	Grünlichblau
Cs	Blaugrün	Grünlichgrau	—

Mit steigendem Atomgewicht und wachsender Teilchengröße wandert die Farbe von kleineren zu größeren Wellenlängen. Die Erdalkalimetalle wurden in Isobutylalkohol kolloidal erhalten. Die Lösungen sind sehr stabil. Ähnlich verhalten sich alle anderen untersuchten Metalle. Die Farbe und relative Stabilität von 20 Metallen wird einer Tabelle wiedergegeben. Quecksilber gibt eine bei Zimmertemperatur 1—2 Stunden haltbare rehbraune Lösung. Ähnlich wie die Metalle lassen sich auch einige Metalloide (C, Si, Se, Fe) Oxyde und Sulfide in den kolloidalen Zustand überführen (Magneisenstein, Kupferglanz, Molybdänglanz). Durch Verwendung von Substanzen in Pulverform gelingt es auch, Körper von sehr geringem Leitvermögen als Sole zu erhalten (z. B. S, roter P,  $\text{HgO}$ ,  $\text{CuO}$ , Berlinerblau). Salze geben oft die Sole der Hydroxyde (z. B.  $\text{KMnO}_4$  kolloidales Manganoxydhydrat). Der Verf. stellt weitere Untersuchungen in Aussicht. *Sieverts.*

**C. Paal und W. Lenze.** Über kolloidales Kupferoxyd. (Berl. Berichte **39**, 1545—1549. 12./5. [9./4.] 1906. Pharm. chem. Inst. d. Univers. Erlangen.)

Im Anschluß an die Arbeiten über das kolloidale Silberoxyd und Quecksilberoxyd (Berl. Berichte **35**, 2206 u. 2219 [1902]) haben die Verf. kolloidales Kupferoxyd durch Einwirkung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium auf Kupfersulfat dargestellt. Die gefällte Kupferverbindung wurde in verd. Natronlauge gelöst und gegen Wasser bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion dialysiert; dabei diffundierte auch eine Spur Kupfer. Die tiefblaue Farbe des Hydrosols ging bei der Diffusion in ein unreines Blau über. Durch Eindampfen und Trocken in vacuo über Schwefelsäure wurden spröde glänzende, schwarze bis schwarzblaue Lamellen erhalten, die sich leicht wieder in Wasser lösten. Die gereinigten Hydrosole sind sehr beständig gegen Wärme und Elektrolyte, beim Aufbewahren sind sie unbegrenzt haltbar. Ammoniak führt das Kupfer rasch in eine echte Lösung von Kupferoxydammoniak über. Vorsichtiger Zusatz von Säuren fällt die Adsorptionsverbindungen des festen Kupferoxydhydrosols. Reduktionsmittel führen das flüssige Hydrosol in kolloidales Kupferoxydul (Hydroxylamin) oder kolloidales Kupfer (Hydrazinhydrat) über. *Sieverts.*

**C. Paal und W. Lenze.** Über die rote und blaue Modifikation des kolloidalen Kupfers. (Berl. Berichte **39**, 1550—1557. 12./5. [9./4.] 1906. Pharm. chem. Inst. d. Univers. Erlangen.)

Durch Reduktion des von ihnen dargestellten kolloidalen Kupferoxyds (s. d. vorige Ref.) mit Hydrazinhydrat erhielten die Verf. kolloidales Kupfer. Aus

konz. Lösungen von kolloidalem Kupferoxyd bildet sich eine blaue, sehr unbeständige Modifikation<sup>1)</sup>, aus verdünnten Lösungen eine neue stabile rote Modifikation. Als Zwischenprodukt entsteht jedesmal kolloidales Kupferoxydul. Das rote Hydrosol läßt sich in die feste Form (höchstens mit 25% Cu) überführen, es ist dann jahrelang haltbar, wenn es vor Oxydation geschützt wird. Das blaue Hydrosol läßt sich nur schwer in festem Zustande gewinnen. Die rote Modifikation läßt sich auch auf trockenem Wege darstellen durch Reduktion von kolloidalem Kupferoxyd oder von protalbin- und lysalbinsaurem Kupferoxyd im Wasserstoffstrom bei 190—200°. Die organische Komponente wird dabei nur unerheblich zersetzt. Die Verf. nehmen an, daß auch im Kupferrubinglas und im Hämatinon (Porporino) die rote Modifikation des kolloidalen Kupfers enthalten ist. Das gelöste Hydrosol ist „braunstichig“, wie die mit Kupfer gefärbten Rubingläser, während das kolloidale Gold in Wasser wie im Glas mehr „blautichig“ erscheint. *Sieverts.*

**F. Krafft.** Über die Bedeutung des Wassers für die Bildung kolloidaler Hohlkörper aus Seife. (Z. physiol. Chem. **47**, 5—14. 10./2. 1906. [30./12. 1905.] Heidelberg.)

In zwei früheren Mitteilungen hat der Verf. über Quellungserscheinungen — sogen. Myelinformen — bei Heptylaminseifen berichtet (Z. physiol. Chem. **35**, 364—385 [1902]), wobei besonders das Verhalten der Seifenteilechen betrachtet wurde; in der vorliegenden Arbeit wird dagegen das Verhalten des Wassers bei den in Rede stehenden Erscheinungen besprochen. Die Strömungen und Bewegungen in und um den Zellen werden wenigstens zum Teil auf den flüssigen Zustand des Wassers und die fortdauernden regelmäßigen Molekularbewegungen desselben zurückgeführt. *V.*

**C. Mc C. Gordon und Friend E. Clark.** Die Elektrodenkapazität von Eisen und ihr Verhältnis zur Passivität. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science **24**, 204—205.)

Die älteste und meistverbreitete Erklärung der Passivität von Eisen geht von dem Gedanken aus, daß sie auf einer sehr dünnen Oxydschicht beruht. In späteren Jahren sind einige andere Hypothesen aufgestellt worden, die vielleicht zwar besser geeignet sind, viele der auftretenden Erscheinungen zu erklären, indessen die Oxydtheorie nicht ganz haben verdrängen können. Schließen wir uns dieser an, so dürfen wir erwarten, daß das sogenannte passive Eisen sich gleich einem elektrischen Kondensator verhält: Das leitende Eisen und die leitende Lösung sind durch das isolierende Oxyd voneinander geschieden, ähnlich wie Aluminiumanoden durch Films. Die Verf. haben diese Kapazität durch Vergleichen auf der Wheatstone'schen Brücke mit einem metallischen Kondensator von bekannter Kapazität für Eisenelektroden in verschiedenartigen Lösungen gemessen und folgende Resultate erhalten: 1. Passives Eisen benimmt sich, als ob es von einer Oxydschicht bedeckt ist, wie aus folgenden Tatsachen hervorgeht:

a) Die Elektroden besitzen eine leicht meßbare Kapazität, während aktive Elektroden (das heißt, Eisen in verd. Salpetersäure oder frisch gefälltes elektrolytisches Eisen) keine Zeichen derartiger Kapazität zeigen. b) Die Kapazitätswerte haben ungefähr die gleiche Größe wie diejenigen von Aluminium, das, wie wir bestimmt wissen, eine derartige Kapazität besitzt. c) In einer Bunsenbrennerflamme oxydierte Elektroden liefern eine ähnliche Kapazität. Die auf diesem Wege gebildete Oxydationsschicht ist fünf- bis sechsmal so dick wie diejenige von Elektroden, welche durch konz. Salpetersäure passiv gemacht sind. Sie unterscheidet sich auch merklich dadurch, daß sie einen geringen Widerstand besitzt. Sie verhält sich wie ein verdickter Kondensator. 2. Eisen, welches aus der Luft in neutrale Lösungen gebracht worden ist, verhält sich in qualitativer Hinsicht genau wie in der Flamme oxydiertes Eisen. Seine Kapazität ist indessen etwas größer als diejenige von passivem Eisen, was auf einen dünnen Überzug hindeutet. Der Widerstand dieses Überzuges ist verhältnismäßig kleiner, was nach Ansicht der Verf. auf kleine Löcher oder Risse in dem Überzug zurückzuführen ist. *D.*

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

**S. F. Acree.** Einige neue Apparate. (Am. Chem. J. **35**, 4, 309—316. 1./1 1906.)

Neue Form des Kaliapparates. Infolge der Beimischung von Luft und Sauerstoff zu den Verbrennungsprodukten wird bei Benutzung der gewöhnlichen Öfen die CO<sub>2</sub> nur bei sehr langsamer Verbrennung annähernd vollkommen absorbiert. Verf. hat jedoch für die Absorption mit bestem Erfolg den Soxhlet'schen Kaliapparat benutzt unter Verwendung von Glaswolle, die mit Kalilauge gesättigt war, und zwar wurden die Kolben des Apparates innen wie außen mit derselben gefüllt bzw. umgeben. Infolge der ausgezeichneten Absorptionswirkung der Glaswolle erfolgte praktisch vollkommene Absorption der CO<sub>2</sub>, und zwar schon so vollständig in dem ersten Kolben, daß der zweite nur noch sehr geringe Gewichtszunahme zeigte, so daß der Apparat selbst bei schnellster Verbrennung zuverlässig funktioniert. — Mit Porzellan ausgekleidete Bombe für allgemeinen Laboratoriumsgebrauch. Die Bombe, welche Verf. vielfach bewährt gefunden hat, ist aus weichem Stahl von 10 mm Wandstärke hergestellt und auf 250 Atm. Wasserdruck probiert. Die Auskleidung ist etwa 1,5 mm stark und je nach Bedarf säure- oder alkalibeständig. Verschluß der Bombe am Hals mittels eingeschraubten Bronzestopfens, der auch das Ablassventil trägt. Gewöhnliche Größe für Laboratoriumszwecke ca. 250 mm ganze Höhe bei ca. 75 mm äußerem Durchmesser, Inhalt 430 ccm. — Apparat für schnelles Fällen bei elektrolytischen Zerglegungen. Der Apparat ist vom Verf. zuerst 1901 verwendet worden und hat sich seither bestens bewährt. Über dem Boden eines Becherglases wird

<sup>1)</sup> Vgl. Gutbier, Z. anorg. Chem. **32**, 355 (1902); **44**, 227 (1905).

an einem Platinhalter befestigt als — Elektrode ein rundes Sieb aus Platindraht Nr. 30 mit 20 Maschen pro qcm gehalten. Der Halter ist über dem Becherglas am Stativ festgeklemmt und trägt daselbst die negative Stromzuführung. An dem Sieb ist er seitlich befestigt, um Raum für einen Glaszylinder zu geben, welcher auf dem Sieb steht. Die Höhe dieses Zylinders ist so bemessen, daß die Flüssigkeit im Becherglas noch über seinen äußeren Rand hinausreicht. In dem Zylinder rotiert in geeignetem Abstand über dem Sieb as + Elektrode eine propellerähnliche Rührschraube aus Platinfolie, deren Platinachse an ihrem oberen Ende mittels Glasfassung gelagert und durch eine Rolle angetrieben wird. An der Achse schleift ein Platinkontakt. Der Rührer treibt nun die Flüssigkeit durch das Sieb hinunter. Dieselbe steigt zwischen Zylinder und Becherglas wieder auf und gelangt über den oberen Zylinderrand wieder an das Sieb, so daß eine vollkommene Zirkulation stattfindet. Nach Abstellen des Rührers wird unter Fortdauer des Stromes die Flüssigkeit von außerhalb des Zylinders abgehoben, während in den Zylinder destilliertes Wasser oder andere geeignete Flüssigkeit nachgefüllt wird, so daß ein Verlust an Niederschlag völlig vermieden bleibt. Verf. hebt speziell den guten Kontakt der rotierenden Elektrode und die vollkommene Zirkulation hervor, demzufolge schneller Niederschlag des Metalls, ferner die Billigkeit, namentlich bei verdünnten Lösungen, welche hier nicht erst eingedampft zu werden brauchen.

Fw.

**Barth, Vakuumfiltriertrockenapparat.** (Chem.-Ztg. 30, 907 [1906].)

Die bestehend abgebildeten Apparate haben den Zweck, abfiltrierte Massen direkt auf dem Filter im Vakuum zu trocknen. Sie vereinigen in sich ein Saugfilter mit einem Vakuumexsikkator, so

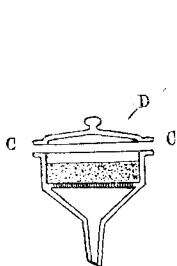


Fig. 1.

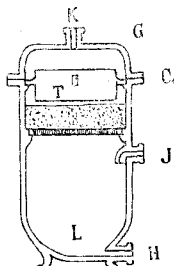


Fig. 2.

daß das lästige Überführen des feuchten Filtergutes vom Filter ins Vakuum fortfällt. Fig. 1 stellt den Apparat in Form eines Büchner'schen Trichters dar, auf den ein Deckel D aufgeschliffen ist. Der Apparat Fig. 2 soll zur Behandlung größerer Mengen

dienen. T ist ein herausnehmbares Gefäß, das behufs schnellerer Trocknung mit einem Trocknungsmittel gefüllt werden kann. Der Tubus K dient zum Einsaugen von Luft oder anderen Gasen, J zur Verbindung mit der Vakuumpumpe und H zum Ablassen der Mutterlauge.

Die Apparate sind durch D. R. G. M. 280 556 und 285 230 geschützt. Liesche.

**M. C. Schuyten. Über Temperaturschwankungen im Innern eines Trockenschrankes.** (Chem.-Ztg. 30, 369—370. 21./4. 1906. Antwerpen.)

Die Versuche des Verf. zeigen, daß die Temperatur im Innern eines Trockenschrankes an verschiedenen Stellen sehr verschieden ist. Im allgemeinen haben die Wandungen und Horden des Trockenschrankes eine höhere Temperatur als die umgebende Luft; es wurden Unterschiede bis zu 25° beobachtet. Die jetzt gebräuchliche Methode zur Bestimmung der Temperatur im Innern eines Trockenschrankes ist demnach nicht richtig. V.

**Dr. H. Göckel. Zur Behandlung der Meßgeräte auf dem VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom 1906.** (Zeitschr. für chem. App.-Kunde 12, 305 [1906].)

Verf. kritisiert den Entwurf der „Kommission zum Studium von Meßgeräten“, die auf seine Anregung ins Leben gerufen war, und macht dazu folgende Vorschläge:

I. **Büretten.** a) Büretten sind mit einer Wartezeit von fünf Minuten zu justieren und zu prüfen. Die Wartezeit hat nach Beendigung der Titrierung zu beginnen. Ausflußzeiten sind zweckwidrig. b) An Stelle des jetzigen Schemas für die Fehlergrenzen ist zu setzen: Es sind Teilungen von  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{50}$  und  $\frac{1}{100}$  zulässig. Die kleinsten Teilstriche müssen mindestens 1 mm voneinander entfernt sein. Die Fehlergrenzen dürfen bei Flüssigkeitsentnahme von über der Hälfte des Gesamthaltens höchstens die Hälfte des kleinsten Teilabschnittes betragen, bei Entnahme von Mengen unter der Hälfte höchstens  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$ . c) Der Eichung der Büretten ist für ganz genaue Titrierungen die Prüfung mit Korrektionsangabe vorzuziehen. Die Korrekturen werden auf  $\frac{1}{10}$  des kleinsten Teilabschnittes abgerundet.

II. **Vollpipetten.** a) Vollpipetten sind mit einer Wartezeit von  $\frac{1}{4}$  Minute zu justieren und zu prüfen. Die Wartezeit beginnt erst nach Aufhören des zusammenhängenden Ausflusses bei vollständig geöffnetem Ansaugerohr. Die Entleerung hat nie frei, sondern an der Gefäßwandung zu erfolgen, da nur auf diese Weise volle Garantie für den erforderlichen, gleichmäßig genauen Abstrich an benetzter Wandung geboten wird. Bestimmte Auslaufzeiten haben als hinderlich fortzufallen. b) Vollpipetten dürfen Fehlergrenzen wie folgt haben:

Inhalt	1—2	3—4	5	10—15	20—30	40—50	100—125	150	200	ccm
Fehlergrenze	0,005	0,008	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,04	0,05	ccm

III. **Meßpipetten.** a) Meßpipetten sind erst  $\frac{1}{4}$  Minute nach Entnahme der Flüssigkeit abzulesen. Auslaufzeiten haben wegzufallen. b) An

Stelle des jetzigen Schemas für die Fehlergrenzen ist zu setzen: Bei den Meßpipetten sind Teilungen von  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{50}$  und  $\frac{1}{100}$  ccm zulässig. Die Feh-

lergrenzen dürfen für sämtliche Raumgehalte um  $\frac{2}{3}$  oder  $\frac{1}{2}$  des kleinsten Teilabschnittes differieren.

Inhalt	10—25	50	100—125	150—200	250—300	500	1000	2000	5000	ccm
Fehlergrenze	0,02	0,03	0,05	0,08	0,1	0,12	0,18	0,3	0,8	ccm

V. Meß- und Mischzylinder. Bei Meß- und Mischzylindern muß der kleinste Teilabschnitt 1 mm betragen, die Fehler dürfen bei Einguß der Hälfte bis  $\frac{2}{3}$  des kleinsten Teilabschnittes, bei Ausguß einem ganzen Abschnitte gleichkommen.

VI. Pyknometer. a) Pyknometer sind ausschließlich aus Jenaer Normalglas 16III oder Stützerbacher Resistensglas zu fertigen. b) Die Aichung hat als zweckwidrig fortzufallen, deshalb ist auch eine Tabelle für Fehlergrenzen hinfällig. c) Die Pyknometer werden ausschließlich mit Prüfungsschein versehen, der den wirklichen Inhalt möglichst genau angibt. d) Die Prüfung erfolgt im allgemeinen nach folgenden 4 Systemen:

$$\frac{17,5^\circ}{17,5^\circ} (76); \quad \frac{15^\circ}{15^\circ} (76); \quad \frac{15^\circ}{4^\circ} (0) \quad \frac{20^\circ}{4^\circ} (0)$$

auf besonderen Wunsch auch nach jedem anderen Systeme. Die Systeme sind auf die Pyknometer aufzuschreiben. e) Der Inhalt kann ein ganz beliebiger, z. B. 8,937 oder 48,437 g Wasser oder ccm, oder ein möglichst genauer, z. B. 10,001 oder 50,002 sein. f) Pyknometer mit eingeschliffenem Stopfen, Thermometer, Kapillarstopfen oder seitlicher Kapillare, die nicht mehr als 1—2 mg von z. B. 10, 25 oder 50 g abweichen, sowie Pyknometer nach Reischauer, die nicht mehr als 5 mg von z. B. 25 oder 50 g abweichen, erhalten als Auszeichnung den Stempel: C. I. = Commission Internationale.

VII. Meßgeräte für Gasanalyse. a) Gasmeßröhren sind nach folgender Aufstellung zu klassifizieren: A. nach wahren ccm geteilt für verschiedene Gebrauchstemperaturen bei gasvolumetrischen absoluten Messungen: 1. Ohne Meniskuskorrektur: Azotometer nach Knop-Wagner, Calcimeter nach Scheibler usw., und zwar je nach der Natur der Sperrflüssigkeit für benetzte oder trockne Wand; 2. mit Meniskuskorrektur ( $H_2O$  oder Hg): Gasmeßröhren, Eudiometer, Nitrometer nach Lunge, Schellbach, Gasvolumeter, Dampfdruckbestimmungsröhren, Azotometer nach Schiff, Thörner usw. B. Nach willkürlichen Einheiten geteilt, wofür man, wo zugänglich, natürliche wahre ccm setzen kann, bei gasanalytischen relativen Messungen: 1. entweder nach willkürlichen Prozentsen oder wahren ccm: Büretten nach Bunte, Hempel, de Koninck, Röhren nach Stammer, Rauchgasmeßröhren usw. sämtlich mit Meniskuskorrektur ( $H_2O$  oder Hg); 2. ausschließlich nach Prozentsen: Winkler für  $H_2O$  korrigiert; 3. nach Millimetern: Gasmeßröhren nach Bunsen, Eudiometer usw. b) Die Teilung kann nach wahren ccm oder willkürlichen Einheiten erfolgen je nachdem es sich um absolute oder relative Messungen handelt. c) Bei mit Wasser oder wässrigen Lösungen beschickten Gasmeßröhren muß unbedingt der konstante Zusammenfluß bei

IV. Meßkolben auf Einguß. Meßkolben auf Einguß dürfen Fehlergrenzen wie folgt haben:

der Justierung und Prüfung abgewartet werden. d) Die Gasmeßröhren können in  $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{50}$  und  $\frac{1}{100}$  ccm geteilt sein; der kleinste Zeitabschnitt muß mindestens 1 mm betragen. e) Bei wässrigen Sperrflüssigkeiten beträgt die zulässige Fehlergrenze die Hälfte des kleinsten Teilabschnittes bei Quecksilber  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ . f) Der Aichung der Gasbüretten ist, namentlich wenn sie mit Quecksilber gebraucht werden, die Prüfung mit Korrektionsangabe vorzuziehen. Diese Korrekturen werden auf  $\frac{1}{10}$  des kleinsten Teilabschnittes abgerundet.

VIII. Aräometer. a) Sämtliche Aräometer sollen die Bezeichnung „Ni v“ tragen. (Ablesung im Niveau.) b) Aräometer nach Dichtangaben sind mit dem Vermerk

$$\frac{15^\circ}{4^\circ} (0)$$

zu versehen. c) Aräometer nach Gewichtsprozenten sind mit dem Vermerke g/g zu versehen. d) Die allzuschaffen Bestimmungen über die Dimensionierung sind zu mildern. e) Bei Thermoaräometern darf das Instrument mit einer besonderen Belastungskammer zur Aufnahme des Ballastes versehen sein.

Rd.

D. Holde. Erfahrungen mit einigen der neueren Apparate zur Elementaranalyse (Dennstedt- und Heraeusöfen). (Berl. Berichte 39, 1615 bis 1622. 12./5. [7./4.] 1906. Kgl. Materialprüfungsamt Gr. Lichterfelde-West.)

Der Verf. hat mit dem elektrischen Ofen von Heraeus nach einigen Abänderungen gute Erfahrungen gemacht. Der von Heraeus gelieferte Ofen hat nur einen gemeinsamen Regulierwiderstand für den großen Heizkörper. Es wurde für den kleineren Heizkörper noch ein zweiter Widerstand eingeschaltet und so das Durchbrennen der Platinfolie vermieden. Ferner wurden die Schienen, auf denen die Heizkörper rollen, nach den Waschflaschen zu verlängert, um den kleinen Ofen ganz von dem Verbrennungsrohr entfernen und dieses für eine neue Analyse schnell abkühlen zu können. Gegen das Verfahren von Dennstedt hat der Verf. mancherlei Bedenken. Die Methode erfordert besondere Übung und sei selbst unter Befolgung aller Vorschriften nicht für alle Fälle anwendbar. Die Einzelheiten lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben.

Sieverts.

Holde gibt an, daß sich der Heraeus'sche Ofen bis auf  $1500^\circ$  erhitzen lasse. Für einen Ofen zur Elementaranalyse wäre es zweckmäßiger, wenn die erreichbare Maximaltemperatur bei etwa  $700$ — $800^\circ$  läge. Höhere Temperaturen vertragen auch die besten Verbrennungsröhren nicht, ohne zu entglasen oder weich zu werden.

Der Ref.

M. Dennstedt. Vereinfachte Elementaranalyse. (Berl. Berichte 39, 1623—1627. 12./5. [18./4.] 1906. Chem. Staatslabor. in Hamburg.)

Gegen die Bedenken *Holdes* (s. das vorige Ref.) verteidigt der Verf. die Zuverlässigkeit und allgemeine Anwendbarkeit seiner Methode (vgl. auch diese *Z.* **18**, 1137 [1905]). Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. In der demnächst erscheinenden 2. Auflage der „Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse“ wird der Verf. genaue und allen Möglichkeiten gerecht werdende Anweisungen für die Ausführung seiner Methode geben.

*Sieverts.*

**J. Marek.** Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblichen langen Kupferoxyd-, bzw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen Elementaranalyse (*J. prakt. Chem.* **73**, 359—373. Mai [14./3.] 1906. Agram.)

Bei mäßigem Einleiten von Sauerstoff in das Verbrennungrohr (30—35 ccm pro Minute), wodurch die Sicherheit der Analysen erhöht wird, genügt es, eine nur 4—5 cm lange, rotglühende Kupferdrahtnetzrolle zu benutzen. Diese muß aber mit so viel Asbestwolle umwickelt sein, daß die Gase nicht wie früher den Raum zwischen Glasrand und Kupfer unoxydiert passieren können. So wird auch das Anbacken von Kupferoxyd verhindert, also die Lebensdauer des Rohres bedeutend erhöht. Auch Kupferoxydasbest ist bei entsprechenden Vorrichtungen anwendbar. Die Länge des ganzen Rohres wird auf 45 bzw. 30 cm reduziert, indem für N-, S- und halogenhaltige Substanzen vor dem CuO 6 cm von Tressensilber, 9 cm von PbO<sub>2</sub>, der vorderste, konische Teil wiederum von Tressensilber (zur Wärmeleitung) ausgefüllt ist. Bei Substanzen, welche nur C, H und O enthalten, fallen hintere Silber- und PbO<sub>2</sub>-Schicht fort. Die eigentliche Verbrennung ist in 10—30 Minuten beendet. Mit Vorteil hat Verf. das etwas verkürzte *Dennstedtsche* Einsatzrohr verwendet, aber mit einer Vorrichtung zum Verschieben, für leicht flüchtige und explosible Flüssigkeiten den etwas modifizierten Apparat von *Dimroth* und *Wislicenus*<sup>1)</sup>, dessen Anwendung er genau beschreibt. Aus den zahlreichen Beleganalysen erhält die Genauigkeit der Methode. Der Brennstoffverbrauch ist geringer als bei anderen Verfahren und sicher nicht größer als bei *Dennstedt*. Gleichzeitige Bestimmung von C, H und S und Halogen (wie bei *Dennstedt*s Schnellmethode) ist nicht möglich, doch glaubt Verf., daß man infolge der neuesten Methoden zur Bestimmung der letzteren beiden darauf verzichten kann, um das wohlfeilere Kupferoxyd an Stelle von Platin zu verwenden.

*Bucky.*

**M. Dennstedt.** Über *Mareks* Vorschlag zur Verwendung einer nur 5 cm langen Kupferoxyddrahtnetzrolle bei der Elementaranalyse. (*J. prakt. Chem.* **73**, 570—574. Juni 1906. Hamburg.)

Die Verwendung des Kupferoxyds statt Platin nach dem *Marek* sehen Vorschlag (vgl. vorstehendes Ref.) bedeutet einen Rückschritt. Platin ist Katalysator im eigentlichen Sinne und erniedrigt gleichzeitig die Entzündungstemperatur; seine Wirkung wird durch Vergrößerung der Oberfläche gesteigert. Kupferoxyd kann dagegen vielmehr nur als Sauerstoffüberträger angesehen werden; seine Wirkung wird nur durch Vermehrung der Masse erhöht. Kupferoxydasbest stellt demnach gewisser-

maßen eine durch Asbest verdünnte Kupferoxydschicht dar und enthält in gleich langer Schicht viel weniger disponiblen Sauerstoff. — Daß man selbst mit 1—2 cm CuO bei richtigem Abstimmen von O<sub>2</sub>-Strom und Vergasung der Substanz aufeinander auskommt, hat Verf. schon auf dem Internationalen Kongreß in Berlin betont. Aber man muß eben dabei alle die Nachteile des CuO wieder mit in den Kauf nehmen, z. B. Erschwerung der Verbrennung halogen- und S-haltiger Körper, Unmöglichkeit, diese Elemente in derselben Substanzmenge zu bestimmen. Auch den Vorschlägen *Mareks*, das Einsatzrohr kürzer zu machen und eine Vorrichtung zum Herausziehen des Schiffchens aus diesem Rohr anzubringen (an Stelle der doppelten O<sub>2</sub>-Zuführung) tritt Verf. entgegen. Den modifizierten *Dimroth* und *Wislicenus* schen Apparat bezeichnet er als eine, bei oberhalb 40° siedenden Substanzen unnötige Komplikation. Alle die Schwierigkeiten, die *Marek* in so scharfsinniger Weise zu überwinden sucht, seien entweder gar nicht vorhanden oder schon auf einfacherem Wege beseitigt.

*Bucky.*

**Fr. v. Konek.** Über elektrische Elementaranalyse. (*Berl. Berichte* **39**, 2263—2265. 7./7. [11./6.] 1906. Budapest.)

Der Verf. benutzt für Elementaranalysen seit 3 Jahren ausschließlich den elektrischen Verbrennungsofen von *Heraeus*. Den von *Holdes* (vgl. *Berl. Berichte* **39**, 1615 [1906], vgl. obiges Ref.) empfohlenen zweiten Widerstand hält der Verf. für überflüssig, er benutzt den kürzeren Heizkörper nur im Anfang der Analyse und führt sie mit dem größeren zu Ende. Sehr schwer und sehr leicht verbrennende Substanzen lassen sich gleich sicher mit dem Ofen verbrennen. Ausgezeichnet hat sich das von dem Verf. früher (*Chem.-Ztg.* **28**, 1126 [1904], ref. diese *Z.* **18**, 1268 [1905]) empfohlene *Koppersche* Bleisuperoxyd-Luftbad bewährt, selbst ein so bromreicher Körper wie das Bromphosgen (6,39% C, 85,1% Br) lieferte bei Anwendung von 0,5 g Substanz richtige Zahlen für den Kohlenstoffgehalt. Bei sehr flüchtigen Substanzen wird der kürzere Heizkörper nur ganz vorübergehend eingeschaltet, nachdem das Kupferoxyd schon vorher zum Glühen gebracht ist. In einer Fußnote lenkt der Verf. die Aufmerksamkeit auf die Darstellung wasserfreien Alkohols mit Magnesiumamalgam. Gewöhnlicher absoluter oder 96%iger Alkohol werden mit 2—10%igem Magnesiumamalgam 1—2 Stunden gekocht und dann abdestilliert. Das von dem Verf. erhaltene Produkt hatte dieselben physikalischen Konstanten wie das von *Winkler* (*Berl. Berichte* **38**, 3612 [1905], ref. diese *Z.* **19**, [1906]) mit metallischem Calcium dargestellte Präparat.

*Sieverts.*

**F. Eckhardt.** Aufhängung von Aräometern nach *Cardanischem* Prinzip. (*Z. ges. Brauwesen* **29**, 265—267 [1906].)

Verf. protestiert dagegen, daß die Aufhängung von Aräometern nach *Cardanischem* Prinzip wie sie nach *Hayck*, *Wilmersdorf-Berlin* unter D. R. G. M. 245 712 in der *Destill.-Ztg.* **25**, [1905] angeführt wird, eine neue Erfindung sei. Schon Dr. *Heim* beschreibt in dieser *Z.* **15**, 1118 [1902] diesen Apparat. Ebenso findet sich derselbe resp. ein ähnlicher Apparat in der *Z. ges. Brau-*

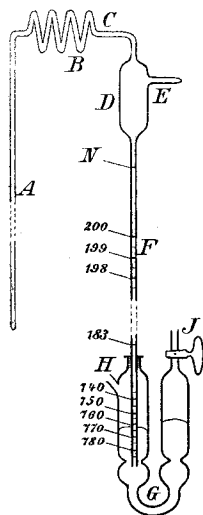
<sup>1)</sup> Vgl. *Berl. Berichte* **38**, 1575 (1905).



wesen 26, 285 [1903] und Z. Unters. Nahr- und Genußm. 4, [1901]. Verf. beschreibt dann einen Apparat, wie ihn Aug. P s c h o r r schon lange in München mit Vorteil eingeführt hat. W.

**Alfred Stock und Carl Nielsen. Ein einfaches und empfindliches Thermometer für tiefe Temperaturen.** (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2066 bis 2069 [1906].)

Das Prinzip des Thermometers besteht darin, daß die Tension bestimmt wird, welche eine kleine Menge eines verflüssigten Gases bei der zu messenden Temperatur besitzt. Die Brauchbarkeit des Apparates ist von den Verff. zunächst für Temperaturen von  $-183^{\circ}$  bis  $-200^{\circ}$  erprobt worden, und zwar unter Benutzung von Sauerstoff. In der beistehend abgebildeten Figur ( $\frac{1}{6}$  nat. Größe) bedeutet A das eigentliche



Thermometergefäß, welches in das zu messende Bad eingetaucht wird. B ist eine Glasfeder, C eine kapillare Verengung. Der Sauerstoff wird in den Behälter D durch den Ansatz E eingelassen, und letzterer dann zugeschmolzen. Das Manometerrohr F enthält die Temperaturskala von  $-200^{\circ}$  bis  $-183^{\circ}$ , welche einem Druckintervall von 75 mm bis 687 mm entspricht. Der untere Teil des Rohres F trägt eine Millimetereinteilung (740 bis 780) und taucht in das mit Quecksilber gefüllte U-Rohr G ein. Durch H ist die Verbindung mit der Atmosphäre hergestellt. Der

Hahn I dient dazu, durch Blasen oder Saugen den Quecksilbermeniskus im linken Schenkel auf den dem Atmosphärendruck entsprechenden Millimeterstrich einzustellen. Man ist dann bei geschlossenem I unabhängig von etwaigen Schwankungen des Luftdruckes. Die Temperaturmessung gestaltet sich nun sehr einfach. Nachdem sich in A der Sauerstoff verflüssigt hat, gibt der Stand des in F emporgestiegenen Quecksilbers direkt die zu messende Temperatur an. Es können so bequem Temperaturdifferenzen von  $0,01^{\circ}$  beobachtet werden. Natürlich kann der Apparat durch Füllung mit anderen Gasen auch für andere Temperaturgebiete nutzbar gemacht werden. Ebenso ist es durch Verwendung eines längeren Manometers möglich, die Gase unter größerem Druck einzufüllen und dann Temperaturen zu messen, welche über dem Siedepunkt des betreffenden Gases bei Atmosphärendruck liegen. Wegen der großen Empfindlichkeit dürften sich derartige Apparate besonders gut für Molekulargewichtsbestimmungen eignen, bei welchen niedrigsiedende verflüssigte Gase als Lösungsmittel dienen.

Liesche.

**H. Matthes. Über quantitative Bestimmungen mit Hilfe des Eintauchrefraktometers.** (Chem.-Ztg. 30, 101—102. 3./2. 1906. Jena.)

Der Anwendbarkeit des Eintauchrefraktometers für quantitative Bestimmungen sind gewisse Gren-

zen gezogen. Wenn genügend große Substanzmengen zur Verfügung stehen, so daß man in nicht zu verdünnten, etwa 10—20%igen Lösungen arbeiten kann, wenn man genau die Herstellungsweise komplizierter Präparate wie Bier, Wein usw. kennt, oder wenn man die Haltbarkeit von Lösungen kontrollieren will, so ist das Eintauchrefraktometer gut zu verwenden. Zur quantitativen Bestimmung von Niederschlägen usw. ist es dagegen weniger geeignet, da ein zu peinliches Arbeiten erforderlich ist, und schon durch kleine Schwankungen im Reinheitsgrad und in der Temperatur sehr erhebliche Fehler zustande kommen. Aus diesem Grunde ist die von W a g n e r (Z. öff. Chem. 11, 404 [1905]) angegebene Methode zur Zuckerbestimmung nicht empfehlenswert. V.

**Thomas Gray. Eine verbesserte Form des Thomsonkalorimeters.** (J. Soc. Chem. Ind. 25, 9, 409 bis 411. 27./3. 1906.)

Als Ersatz für die kostspieligen Bomben für Verwendung von komprimiertem Sauerstoff hatte Verf. schon 1904 einen vereinfachten Apparat benutzt, in welchem die Verbrennung in einem Strom von feuchtem Sauerstoff unter nur geringem Überdruck vorgenommen wird, und welcher für den täglichen Gebrauch ausreichend genaue Resultate lieferte. Dieser Apparat ist weiter verbessert worden durch Verwendung einer geraden Glasröhre von ca. 50 mm Durchm. bei 165 mm Länge als Verbrennungskammer, Ersatz der ursprünglichen Siebe aus Drahtgewebe durch dünne, gelochte Messingscheiben und die Einrichtung für elektrische Zündung. Die Verbrennungsröhre steht vertikal in dem mit Wasser gefüllten Becherglas und trägt am oberen Ende die Sauerstoffzuleitung. Am unteren Ende sind die Leitungsdrähte eingeführt, deren einer auf einer Schleife den Tiegel trägt. Dicht über dem Tiegel sind die Leitungsenden durch einen Platindraht verbunden, welcher mittels Akkumulator oder einer mit Widerstand versehenen Lichtleitung zum Glühen gebracht wird. 1 g der zu untersuchenden Kohle wird gepulvert, zum Kugelförmigen geformt und mit einem Baumwollfaden umwickelt, dessen loses Ende im Tiegel über den genannten Platindraht geschlungen wird und als Zünder dient. Die Verbrennungsgase treten aus und steigen im Becherglas auf, dabei hintereinander die gelochten Messingscheiben passierend und sich zerteilend. Nach vollendeter Verbrennung und Abstellen des Sauerstoffs steigt das Wasser im Verbrennungsraum hoch und die Temperatur wird durch Rühren (Lufrührung mittels Sauerstoff) ausgeglichen. Das Thermometer erlaubt mittels Lupe die Schätzung von hundertstel Grad. Die Resultate haben gegen früher nicht an Genauigkeit gewonnen, aber das Arbeiten mit dem verbesserten Apparat ist bequemer. Fw.

**Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Ulm a. D.** Für die Zeit vom 1./4. 1904 bis 31./3. 1906, erstattet vom Laboratoriumsvorstand Hofrat Dr. W a c k e r. (8. 28 S. Ulm im Juni 1906.)

Das Untersuchungsamt erledigte in der Berichtszeit die Prüfung von 2323 Gegenständen, von denen sich 994 auf Lebensmittel, 220 technische, 432 pathologisch-chemische, 159 bakteriologische, 199 hygienische und 319 gerichtlich chemische, mikrosko-

pische und photographische Gegenstände beziehen. Ferner wurde eine Reihe von größeren Gutachten abgegeben und in 112 Fällen Auskunft an Fabrikanten, Gewerbetreibende usw. erteilt. *C. Mai.*

**Dr. G. Bruhns.** Eine neue Art, Analyseergebnisse zusammenzustellen — gleichzeitig zur Abwehr eines unpraktischen Vorschlages. (Z. anal. Chem. 45, 204—216. April 1906. Charlottenburg.)

Verf. kritisiert die Veröffentlichung *Emil Petersens* (Z. anal. Chem. 45, 14 [1906]): „Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Maßanalyse“, und verwirft die darin gebrachten Vorschläge als unpraktisch. Er selbst teilt eine von ihm ausgedachte Methode zur Darstellung der Resultate zunächst titrimetrischer Ermittlungen mit, die darin besteht, daß als Resultat nicht die auf Gewichtsverhältnissen beruhenden Prozentzahlen oder überhaupt Gewichtsmengen angegeben werden, sondern nur „Wertmengen“, also Äquivalentmengen, zweckmäßig ausgedrückt durch Raumteile von Normallösung. Von einem Zuckersaft z. B., welcher eine Alkalität, entsprechend 0,028% CaO aufweist, wurden 100 ccm durch 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -N.-Säure neutralisiert; der Saft enthält dann nach der von ihm vorgeschlagenen Ausdrucksweise „1 Prozentnormal Alkalität“.

Wr.

**P. Jahnasch u. W. Gottschalk.** Über die Anwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen. (J. prakt. Chem. 73, 497—518. 9./6. [April] 1906. Heidelberg.)

Die Verf. haben sich die Aufgabe gestellt, die Anwendbarkeit des Ozons in der quantitativen Analyse zu studieren. Eingangs wird der zur Darstellung des Ozons dienende Apparat beschrieben; die Darstellung geschieht mit Hilfe elektrischer Entladungen. Der Gleichstrom von ca. 70 Volt Spannung und 8—10 Amp. Stärke geht durch einen Vorschaltwiderstand, durch die primäre Wicklung eines relativ kleinen Induktoriums ohne Kondensation und durch einen *Wehnelt*-schen Unterbrecher. Der Sekundärstrom geht vom Induktor zum Ozonapparat. Dieser besteht aus einer beliebigen Anzahl — etwa acht — *Berthelotscher* Röhren, die hintereinander geschaltet in einem großen Zylinder hängen. Der sorgfältig getrocknete Sauerstoff- oder Luftstrom durchstreicht die Röhren der Reihe nach. Hinter der letzten Röhre endigt der Apparat in einer Schliffstelle, auf welche Schliffrohre zum Einleiten des Ozons in die Lösungen passen; Gummiverbindungen sind nicht zu gebrauchen. Ein solcher Apparat mit 6 *Berthelotschen* Röhren lieferte ein Gas mit 8% Ozon. Es wurden dann zunächst eine Reihe orientierender qualitativer Versuche angestellt, deren Resultate im wesentlichen mit den älteren Angaben übereinstimmten. Dann wurde eingehend die Bestimmung des Mangans durch Ozon und die Trennung des Mangans von Natrium, Magnesium, Calcium, Nickel, Zink, Cadmium und Kupfer studiert. Die Versuche, deren Einzelheiten hier nicht mitgeteilt werden können, führten zu guten Resultaten, doch dürfte die Methode vorläufig wenig praktische Bedeutung haben.

V.

**H. Gillot und A. Grosjean.** Anwendung der pyknometrischen Methode auf die Bestimmung des Gewichts und des Volumens von in den Fällungs-

flüssigkeiten suspendierten Niederschlägen. (Bll. Ass. Belg. 19, 181—211 [1905].)

Ist

P das Gewicht des Reaktionsgemisches (inkl. Niederschlag)

D die Dichte des Reaktionsgemisches

V das Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches

p das Gewicht des gebildeten Niederschlags

p' das Gewicht des Filtrats

v das Volumen des Niederschlags

v' das Volumen des Filtrats

d die Dichte des Niederschlags

d' die Dichte des (frei ablaufenden) Filtrates

so ist 1.  $p = (D - d')V.K$

oder 2.  $\frac{p}{(D - d')V} = K$  (Konstante)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{in besonderem} \\ \text{Versuch zu} \\ \text{bestimmen.} \end{array} \right.$

3.  $v = V - \frac{p - p'}{d'}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{für den Fall, daß die} \\ \text{Dichte des Nieder-} \\ \text{schlags unbekannt ist.} \end{array} \right.$

4.  $d = \frac{P}{V - \frac{P - p}{d'}}$

Unter der Voraussetzung, daß der Niederschlag nichts von der umgebenden Lösung einschließt, lassen sich mit Hilfe dieser Gleichungen durch einfache pyknometrische Messungen Gewicht (p) und Volumen (v) von Niederschlägen im Zustande des Entstehens bestimmen. An einer Reihe von Beispielen haben Verf. diese Bestimmungen ausgeführt [an  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{COO})_2\text{Ca}$  und  $\text{PbSO}_4$ ] und gefunden, daß die Resultate mit Ausnahme der Werte für Calciumoxalat befriedigend ausfallen.

Wr.

**S. P. L. Sørensen und A. C. Andersen.** Über die Anwendung von Natriumcarbonat und Natriumoxalat als Ursubstanz in der Acidimetrie. (Z. anal. Chem. 45, 217—231. April 1906. [Dez. 1905] Kopenhagen.)

Es kann als festgestellt betrachtet werden, daß das Natriumcarbonat (nach *Lunge* getrocknet) und das Natriumoxalat (nach *Sørensen*) als Ursubstanzen für die Azidimetrie praktisch gleich gute Dienste leisten, selbst wenn eine möglichst große Genauigkeit angestrebt wird; nur muß man bei der Zersetzung des Natriumoxalats darauf achten, daß es nicht mit den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases in Berührung kommt. Das Natriumoxalat kann jahrelang aufbewahrt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Die anhaftende Feuchtigkeit beträgt etwa 0,01% und kann für gewöhnlich vernachlässigt werden. In dieser Arbeit wird auch die Indikatorfrage berührt und dahin entschieden, daß bei gewöhnlichen Analysen die allgemein brauchbare Methyloxyangetitrierung wegen ihrer großen Einfachheit vorzügliche Dienste leistet, während bei Analysen, wo eine möglichst große Genauigkeit angestrebt wird, am besten die Phenolphthaleintitrierung angewendet wird.

Wr.

**P. V. Dupré.** Eine neue Methode zur Bestimmung von Feuchtigkeit, besonders in Cordit und solchen Substanzen, welche außer Wasser noch andere, flüchtige Bestandteile enthalten. (Analyst 31, 213—214. Juli. [4./4.] 1906.)

Eine geeignete Menge der zu prüfenden Substanz, Ammoniumoxalat, Cordit usw. wird in einem 1 ccm

weiten und 12 cm langen Röhrechen zuerst mit einer Schicht Sand und dann mit einer 5 cm hohen Schicht von Calciumcarbid überdeckt. Dann verbindet man das Röhrechen mit einem mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Nitrometer und erwärmt es im Wasserbade auf 100°. Aus der Feuchtigkeit und dem Calciumcarbid entwickelt sich Acetylen, welches gemessen wird. Unter Berücksichtigung des von dem Kalk gebundenen Wassers entspricht 1 ccm Acetylen 0,001725 g Wasser. Der Verf. zeigt an vielen Beispielen die Genauigkeit der Methode.

V.

**R. Lascker. Zur Analyse von Natriumsuperoxyd.** (Österr. Chem.-Ztg. 9, 164—166. 15./6. 1906. Brünn.)

Bei der Beurteilung von Natriumsuperoxyd kommt es fast immer nur darauf an, welche Sauerstoffmenge überhaupt abgegeben wird, einerlei ob der Sauerstoff aus  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oder höheren Oxyden stammt. Für die Bestimmung des „aktiven“ Sauerstoffs im Natriumsuperoxyd kommt nur das gasvolumetrische Verfahren von Archbutt-Großmann in Betracht, dessen große Vorzüge einmal in der leichten, einfachen, raschen und eleganten Ausführung und, was wichtiger ist, in der Konstanz der erhaltenen Resultate liegen. Der Verf. beschreibt das bekannte Verfahren dann im einzelnen. Außer der Gehaltsbestimmung wurden auch Gesamtalkalinität, Tonerde und Eisen und das spez. Gew. — Ausführung unter Benzol — bestimmt. Für die Wertbestimmung des Natriumsuperoxyds sind die Methoden, welche auf Titration mit Permanganat beruhen, direkt unbrauchbar. Die jodometrische Methode von Rupp gibt nur annähernd richtige Resultate.

V.

**H. F. Lewis. Die Wirkung von Aceton auf die Überföhrungszahlen von Natrium- und Kaliumchloriden.** (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 204.)

Im allgemeinen hat man beobachtet, daß eine Veränderung des Lösungsmittels geringen oder gar keinen Einfluß auf die Überföhrungszahl eines Salzes hat, indessen sind bisher keine Mitteilungen über Versuche mit Aceton veröffentlicht worden. Der Verf. hat bei seinen diesbezüglichen Untersuchungen eine große umgekehrte U-Röhre benutzt, deren Schenkel in großen Probierröhren steckten. Mittels einer kleinen, in die Biegung der U-Röhre eingeblasenen Röhre ließ sich eine Probe der in der Mitte befindlichen Flüssigkeit zwecks Analyse herausnehmen. Obwohl der Apparat sich nicht für sehr genaue Arbeiten eignet, so bewiesen vergleichende Messungen mit Indikatoren, daß die Methode die Gewähr dafür leistete, daß die damit gefundenen großen Unterschiede nicht auf Irrtümern beruhten. Zum Messen der Gesamtzersetzung wurde ein Silbervoltameter verwendet. Die Kathodenteile wurden durch Titrieren mit dezinormalem Silbernitrat analysiert. Der mittlere Teil veränderte sich in nahezu allen Fällen um weniger als 1%.

D.

**Chas. L. Parsons und Stuart R. Barnes. Die Ausscheidung und Schätzung von Beryllium.** (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 240.)

Beryllium wird von Aluminium und Eisen geschieden, indem man sein Hydroxyd sich in einer heißen

gesättigten Lösung von saurem Natriumcarbonat vollständig auflösen läßt, da Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd in dieser Lösung vollkommen unlöslich sind. Doppelte Fällung ist wesentlich. Das Berylliumhydroxyd muß mit Wasser gewaschen werden, das einen Elektrolyten in Lösung enthält, da es in reinem Zustande in kolloidaler Form schnell durch das Filter geht. Die Verf. haben mit Natriumacetat ausgezeichnete Resultate erzielt. D.

**Chas. L. Parsons und W. O. Robinson. Die basischen Lösungen von Berylliumsulfat.** (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 202.)

Lösungen der normalen Berylliumsalze besitzen in hohem Grade die Eigenschaft, große Mengen ihres eigenen Hydroxyds oder Carbonats aufzulösen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit solchen basischen Lösungen des Sulfats. Die Bestimmungen des Gefrierpunktes sowohl von verd. wie von konz. Lösungen zeigen, daß der Gefrierpunkt mit zunehmendem basischen Gehalt steigt. Der osmotische Einfluß des Sulfats wird daher dadurch, daß man darin sein eigenes Hydroxyd auflöst, vermindert. Die elektrische Leitungsfähigkeit der basischen Lösungen ist geringer als diejenige von normalen Lösungen, welche die gleiche Menge  $\text{SO}_3$  enthalten. Migrationsexperimente haben ergeben, daß Beryllium keinen Teil des Anions bildet. Die basischen Lösungen werden durch Kristalloide nicht gefällt; bei der Dialyse bleibt jedoch Hydroxyd auf der Membran zurück, und die dialysierte Lösung hat ein kleineres basisches Verhältnis. D.

**Chas. L. Parsons und Chas. T. Fuller. Weitere Untersuchung von Berylliumsulfaten.** (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 202—203.)

Bei früheren Arbeiten ist es den Verf. nicht möglich gewesen, Kristalle aus Sulfatlösungen zu erhalten, die ein größeres basisches Verhältnis als  $\text{BeO}/\text{SO}_3$  hatten. Es ist ihnen nunmehr gelungen, Kristalle aus Lösungen von dem Verhältnis  $3\text{BeO}/2\text{SO}_3$  zu erzielen. Diese Kristalle sind in jedem Falle das normale Tetrahydrat, und durch ihre Ausscheidung werden die Mutterlaugen mehr basisch. Wiederholte Versuche, das von Levi-Malvano beschriebene Hexahydrat darzustellen, sind fehlgeschlagen; trotzdem die von jenem angegebenen Anweisungen genau befolgt worden sind, so schied sich regelmäßig das Tetrahydrat aus. D.

**Dr. Ernst Murmann. Über die Titrierung des Zinks durch Kaliumferrocyanid.** (Z. anal. Chem. 45, 174—181. April 1906. Pilsen.)

Um die Mängel der Tüpfelprobe zu umgehen, setzt Verf. das Uranylchlorid gleich der ganzen Probe zu. Bei 100—150 ccm Flüssigkeit genügen 2—5 ccm der Uranylösung (1 : 100). Beim Zusatz der Cyanidlösung entsteht, wenn diese im Überschuß vorhanden ist, eine Braunfärbung. Man setzt nun noch einige ccm der Cyanidlösung zu, um dem Niederschlag die richtige Zusammensetzung zu geben, so dann wird mit Zinklösung von bekanntem Gehalt zurücktitriert, bis die Braunfärbung in Blau umschlägt. Dieser Umschlag ist sehr scharf, wenn die Lösung fast kochend ist. 0,1 ccm überschüssiger Zinklösung bringen den Umschlag hervor. Die Lösungen müssen nach diesem Verfahren eingestellt werden. Größere Mengen von Salzen (z. B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

steigern den Verbrauch an Kaliumferrocyanid nur langsam. Salzsäure darf nicht in Mengen von mehr als 20 ccm (spez. Gew. 1,075) auf 100—150 ccm Flüssigkeit vorhanden sein, 5 ccm reichen vollkommen aus. Freie Salpetersäure darf nicht vorhanden sein, darum empfiehlt sich die Verwendung von Uranylchlorid statt des Nitrats. Wr.

**Dr. Karl Goldschmidt.** Über die quantitative Bestimmung von Kadmium. (Z. anal. Chem. **45**, 344. Mai 1906.)

Beim Kochen von Kadmiumsallösungen in Aluminiumgefäßen und bei Gegenwart von einer Spur Chromnitrat und Kobaltnitrat fällt Kadmium quantitativ aus. Aluminium wirkt als Katalysator.

Wr.

**W. H. Low.** Nachweis und Bestimmung der Borsäure in großen oder kleinen Mengen. (J. Am. Chem. Soc. **28**, 807—823. Juli [18./4.] 1906. South Omaha.)

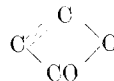
Der Nachweis von Borsäure mit Kurkumapapier ist besonders dann sehr scharf, wenn man das Papier bei gewöhnlicher Temperatur oder in Vakuum bei 40—50° trocknet; größere Mengen Salze stören nicht. 10 g Fleisch usw. werden mit 5 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Sodalösung eingedampft und verkohlt. Die noch stark kohlehaltige Asche wird mit 10 ccm Wasser und 1 ccm konz. Salzsäure ausgelaugt, die Lösung wird filtriert und mit einem Stück Kurkumapapier auf einem Uhrglase verdunstet. 0,000 0001 g Borsäure in 10 ccm können leicht nachgewiesen werden. Die quantitative Bestimmung der Borsäure durch Destillation mit Methylalkohol führt der Verf. unter Zusatz von Chlorcalcium als Wasser bindendes Mittel aus. Bezüglich der Einzelheiten der Methode und des benutzten Destillationsapparates muß auf das Original verwiesen werden. V.

**Rodger J. Manning und William R. Lang.** Die Bestimmung von Borsäure für sich und in Gegenwart von Phosphorsäure. (J. Soc. Chem. Ind. **25**, 397—398 [1906].)

Die Methode beruht darauf, daß die Borsäure mit Methylalkohol eine flüchtige Verbindung  $B(OCH_3)_2$  bildet. 0,5—1,5 g Borsäure werden in einer Retorte mit 250 ccm Methylalkohol versetzt und die Mischung bei 66—70° destilliert. Dauer:  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Alle Borsäure geht als  $B(OCH_3)_3$  über. Dem Destillat wird konz. wässrige Chlorbaryumlösung zugesetzt und die dabei frei werdende Salzsäure mit  $\frac{1}{2}$ -n. Natron (und Phenolphthalein) genau neutralisiert. Es fällt  $Ba(BO_2)_2$ , das mit Alkohol gewaschen, dann bei 100 getrocknet und auf tariertem Filter gewogen wird. Diese Methode ist auch bei Gegenwart von Phosphaten und Sulfaten verwendbar. Man kann auch das Destillat in Wasser auffangen, zum Liter auffüllen und aliquote Teile, die mit einem Drittel ihres Volumens Glycerin versetzt werden, mit Normalnatron titrieren. Bei Gegenwart von Sulfaten und Phosphaten wird zunächst mit  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure und Methylorange auf Rot titriert, dann mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natron bis zur Neutralität ( $NaH_2PO_4$ ), dann mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natron und Phenolphthalein bis zur Alkalität ( $Na_2HPO_4$ ). Dann wird Glycerin zugesetzt und die Titration der Borsäure zu Ende geführt. Wr.

**Arthur Michael.** Zur Konstitution des Kohlen-suboxyds. (Berl. Berichte **39**, 1915 f. 26./5. [11./5.] 1906. Tufts College, Mass. U. S. A.)

Der Verf. nimmt für das von Diels und Wolf (Berl. Berichte **39**, 689 [1906], ref. diese Z. **19**, 1106 [1906]) aus Malonester dargestellte Kohlenstoff-suboxyd die Konstitution eines Laktons der  $\beta$ -Hydroxypropionsäure



an, weil „in allen bis jetzt bekannten Fällen solche Zersetzungen dann asymmetrisch verlaufen, wenn die Möglichkeit zur Bildung von Ringderivaten vorliegt.“ Sieverts.

**W. Holtschmidt.** Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure. (Chem.-Ztg. **30**, 621—625. 23./6. 1906.)

Der Verf. beschreibt einen ziemlich komplizierten Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten durch Kochen mit Weinsteinlösung. Zur Austreibung der Kohlensäure aus Carbonaten hat sich nach vielen Versuchen der Weinstein am geeignetsten erwiesen; derselbe zerlegt die Carbonate erst in der Siedehitze, dann aber quantitativ. Bei der Konstruktion des Apparates wurde besonders Bedacht genommen auf möglichst vollständige Kondensation der Wasserdämpfe und auf die Brauchbarkeit zu Massenanalysen. Die Bestimmung der Kohlensäure kann gewichtsanalytisch oder titrimetrisch erfolgen. Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Apparates und der Methode. V.

**Wilhelm Wild.** Über die quantitative Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden. (Z. anorg. Chem. **49**, 122—124. 31./3. [26./1.] 1906. Karlsruhe. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

Der Verf. führt den Nachweis, daß die von Victor (Z. anorg. Chem. **40**, 464 [1904]) angegebene Methode quantitativer Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden auf richtiger Grundlage beruht. Es werden dabei je 10 ccm<sup>1)</sup> einer etwa 10%igen Lösung des Cyanat-Cyanidgemisches mit einem Überschuß von neutraler  $\frac{1}{10}$ -n. oder  $\frac{1}{20}$ -n. Silbernitratlösung versetzt. Beide Cyanverbindungen fallen aus. Ein aliquoter Teil der auf 100 ccm aufgefüllten und filtrierter Lösung wird nach Volhard zurücktitriert. Ein zweiter Versuch wird ebenso nur unter Zusatz von einigen ccm verd. Salpetersäure ausgeführt. Dabei bleibt das Silbercyanat in Lösung. Die Differenz der beiden Resultate entspricht dem Gehalt an Cyanat. Carbonate müssen vorher durch Calciumnitrat entfernt sein. Die Methode liefert trotz der beträchtlichen Löslichkeit des Silbercyanats in Wasser richtige Resultate, weil durch den Überschuß an Silbernitrat, die Löslichkeit stark herabgedrückt und unschädlich gemacht wird.

Sieverts.

**Fritz Hinden.** Das Aufschließen von Silikaten mittels Flußsäure und Salzsäure. (Z. anal. Chem. **45**, 332—342. Mai 1906. Basel.)

Nach sorgfältigster Zerkleinerung wird ca. 1 g der getrockneten Substanz in einer Platinschale mit Wasser befeuchtet; dann setzt man etwa 15 ccm konz. Flußsäure zu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, nimmt mit 5—10 ccm Salzsäure

<sup>1)</sup> Im Original steht 100.

(1 : 1) auf, setzt nochmals 10 ccm Flußsäure zu und dampft wieder ein. Der Rückstand besteht nun aus den Fluoriden bzw. Kieselfluoriden der Basen. Es wird sechsmal hintereinander mit je 10–20 ccm Salzsäure (1 : 1) eingedampft, und nunmehr sind alle Basen als Chloride vorhanden. Nach Aufnehmen mit schwachsaurem, heißem Wasser geht der Rückstand klar in Lösung, worauf die Metalloxyde von Aluminium, Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium wie üblich bestimmt werden können.

Wr.

**James Darroch und C. A. Meiklejohn. Eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Zinns.**  
(Eng. Min. Journ. 81, 1177. 23./6. 1906.)

Die vom Verf. angegebene volumetrische Methode zur Zinnbestimmung ist für alle Erze anwendbar und kann in einer Stunde durchgeführt werden.  $\frac{1}{2}$ –2 g Erz werden bei Dunkelrotglut mit 3–10 g Natriumsuperoxyd in einem Nickeltiegel zum Schmelzen gebracht und hierauf noch weitere 5 Minuten erhitzt. Man läßt erstarren, beschleunigt die Abkühlung durch Einstellen des Tiegels in Wasser. Man löst in einem Becherglas den Tiegelinhalt in heißem Wasser, bringt die Flüssigkeit ohne zu filtrieren in das Titrationsgefäß, säuert mit HCl an, bringt einige Streifen Zink in die Flüssigkeit und erhitzt zum Kochen. Das vollständig auf dem Zink niedergeschlagene Zinn wird durch Kochen mit einem Salzsäureüberschuß ebenso wie das noch vorhandene Zink in Lösung gebracht und nun mit einer eingestellten Eisenchloridlösung titriert. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man an dem Eintritt einer Gelbfärbung oder schärfer durch Tüpfeln auf einer Platte, auf welcher sich etwas Rhodan ammoniumlösung befindet. Die Reaktion in der kochenden Lösung erfolgt nach :



Bei Gegenwart von As, Sb, Bi, Cu fällt man diese zunächst mit Eisen, filtriert und arbeitet dann wie angegeben. Zur Herstellung der Eisenchloridlösung löst man 15–20 g in 500 ccm Wasser, setzt etwas HCl zu und stellt vor dem Gebrauch auf eine Lösung ein, die durch Auflösen von 0,2 g reinem Zinn in HCl in einem Kolben mit Bunsenventil erhalten wurde. Die Eisenchloridlösung muß frei von Chlor und Salpetersäure sein; 1 ccm der Lösung soll etwa 0,003 g Sn entsprechen.

Ditz.

**V. Bernard. Einfache Darstellungsweise von reiner Chlorsäure, deren Anwendung in der Analyse, besonders zur Bestimmung von Zinn in Bronzen und Legierungen.** (Ann. Chim. anal. appl. 11, 81–82. 15./3. 1906.)

In 1700 ccm heißem, destilliertem Wasser löst man 800 g reines chlorsaures Barium, filtriert die Lösung in einen 3 l-Kolben und fügt nach dem Erkalten 243 g reine Schwefelsäure von 66° Bé. hinzu. Der Zusatz der Säure muß langsam und unter Kühlung erfolgen, um die Bildung von Überchlorsäure zu verhindern. Nachdem sich das Baryumsulfat abgesetzt hat, filtriert man durch ein Asbestfilter mit möglichst großer Oberfläche. Man erhält auf diese Weise 1750 ccm nahezu farblose Chlorsäure (D. 1,11) mit nur geringen Mengen von Schwefelsäure. Die Anwendung dieser Chlorsäure statt Kaliumchlorat und Salzsäure in der Analyse hat den großen Vorzug, daß sich die Säure ohne Hinter-

lassung eines festen Rückstandes zersetzt. Unter Anwendung dieser Säure lassen sich z. B. die von H o l l a r d angegebenen elektrolytischen Bestimmungsmethoden von Zinn in Bronzen erheblich einfacher gestalten. Man durchsticht das Filter mit dem Schwefelzinn und spült letzteres mit Wasser direkt in das Elektrolysiergefäß; die auf dem Filter zurückgebliebenen Reste löst man mit einem Tropfen Chlorsäure und etwas Salzsäure. Dann löst man das Schwefelzinn durch Zusatz von 10 ccm Chlorsäure und 35 ccm Salzsäure; die Oxydation ist sehr lebhaft, und es wird auch aller Schwefel oxydiert. Darauf kocht man das Chlor weg, setzt 30 g Ammoniumoxalat hinzu und elektrolysiert.

V.

**B. Kühn. Über den Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen Blei im Wasser.** (Arb. Kais. Gesundheitsamt 23, 389–420 [1906].)

Am besten bewährt hat sich die Bleibestimmung nach dem jodometrischen Verfahren nach D i e h l und T o p f, wonach Bleisuperoxyd durch Jodkalium bei Gegenwart von Essigsäure und Natriumacetat reduziert und das Jod mit Thiosulfat titriert wird. In Verbindung mit dem Asbestschüttel- und Filtrierverfahren ist danach das Blei im Trinkwasser ohne Eindampfung bis auf weniger als 1 mg im Liter genau zu ermitteln. C. Mai.

**Frehse. Fälschung von Minium.** (Ann. chim. anal. appl. 11, 176–177. 15./5. 1906.)

Minium wird häufig durch gemahlene Schwerspat verfälscht, welcher wohl auch durch Orange II noch gefärbt wird, um den Farbton des Miniums nicht abzuschwächen. Reines Minium löst sich bei Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Alkohol, Formol oder Zucker in Salpetersäure vollständig auf. Durch Schütteln mit Alkohol kann man Vorhandensein von Orange II nachweisen. In verschiedenen Miniumproben fand Verf. 5–20% Schwerspat resp. 10–25% Ocker; der Schwerspat war mit Orange II gefärbt.

V.

**H. Jockey. Schnellmethode zur Analyse von Babbitmetall.** (J. Am. Chem. Soc. 28, 646–648. Mai. [22./2.] 1906. Cincinnati.)

Für die Analyse von Babbit- und Lagermetallen empfiehlt der Verf. folgende Methode: 1 g des Metalles in Form von Feil- oder Drehspänen wird mit 20 ccm Salpetersäure (1HNO<sub>3</sub> D. 1,42 + 2H<sub>2</sub>O) auf dem Wasserbade behandelt. Nachdem das Metall oxydiert ist, dampft man zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand noch 1 Stunde im Luftbade auf 120°. Dann durchfeuchtet man den Rückstand mit konz. Salpetersäure, setzt 30–40 ccm Wasser hinzu und kocht 5 Minuten lebhaft. Das Gemisch von Antimon- und Zinnoxid wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Filtrat wird zu 250 ccm verdünnt; 50 ccm der Lösung versetzt man mit 10 ccm Ammoniak (1 : 1) und 6 ccm Eisessig, erhitzt zum beginnenden Sieden und titriert das Blei mit einer Ammoniummolybdatlösung (1 ccm = 0,01 g Blei), welche gegen reines Blei in salpetersaurer Lösung eingestellt ist, unter Anwendung von Gerbsäure (1 : 300) als Indikator. Zu den restierenden 200 ccm Filtrat gibt man Soda, bis eben eine Fällung entsteht, und dann 1–2 ccm Ammoniak; vorhandenes Kupfer gibt sich durch eintretende Blaufärbung zu erkennen und wird mit Cyankaliumlösung bis zum Verschwinden der Fär-

bung titriert. Antimon wird in einer besonderen Probe nach Walter und Apfelder (J. Am. Chem. Soc. **25**, 635) bestimmt. V.

**O. F. Tower.** Die Löslichkeit von Stickstoffoxyd und Luft in Schwefelsäure. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science **24**, 202.)

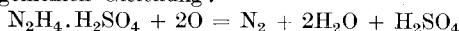
Der Verf. hat die Löslichkeit nach der Bunsen'schen Methode gemessen, indem er das Gas mit Schwefelsäure in einer Eudiometeröhre in einem Quecksilberbade durchgeschüttelt hat. Dabei wurden die nachstehenden Resultate erhalten:

Konzentration der Schwefelsäure	Löslichkeitskoeffizient in Stickstoffoxyd keine konstant. Result. erhält.	in Luft
98%		0,0173
90%	0,0193	0,0107
80%	0,0117	0,0069
70%	0,0113	0,0055
60%	0,0118	0,0059
50%	0,0120	0,0076

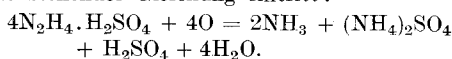
In Hinsicht auf die Kleinheit dieser Zahlen kann die Löslichkeit dieser Gase in Schwefelsäure bei der Bestimmung von Nitraten, Nitriten oder Stickstoffoxyden nach Lunge's Methode keinen merklichen Einfluß ausüben, falls nicht übermäßige Mengen von Schwefelsäure verwendet werden. D.

**A. W. Browne.** Über die Reaktion zwischen Hydr-azinsulfat und Kaliumchlorat. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science **24**, 239.)

Wie Verf. gefunden hat, geht diese Reaktion in Gegenwart von Schwefelsäure nicht vollkommen in Einklang mit der von Roberto und Roncagli für die Oxydation von Hydrazinsulfat aufgestellten allgemeinen Gleichung:



vor sich, vielmehr hat er durch drei Reihen von Experimenten festgestellt, daß sie größtenteils gemäß nachstehender Gleichung eintritt:



Innerhalb bestimmter Grenzen ändert sich die Ausbeute von  $\text{NH}_3$  direkt mit der vorhandenen Menge von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und umgekehrt mit dem Überschuß von  $\text{KClO}_3$ . Unter günstigen Verhältnissen beläuft sich die Ausbeute auf mehr als 23% der theoretischen, vorstehender Gleichung entsprechenden Menge. D.

**P. Soltien.** Bemerkungen zu den gebräuchlichsten Reaktionen auf Salpetersäure. (Pharm. Ztg. **51**, 765—766. 29./8. 1906. Berlin.)

Nach Literaturangaben soll die Diphenylaminreaktion auch durch salpetrige Säure veranlaßt werden, die Brucinreaktion dagegen nicht. Verf. äußert sich auf Grund eingehender Untersuchungen dahin, daß die Diphenylaminreaktion durch salpetrige Säure nicht nur nicht veranlaßt, sondern die Gegenwart von viel salpetriger Säure neben weniger Salpetersäure sogar das Eintreten der Reaktion unter Umständen verhindert. Auch die Brucinreaktion wird durch salpetrige Säure stark beeinflusst, die reine schön rote Färbung bei der Salpetersäurereaktion nimmt bei Anwesenheit von salpetriger Säure einen gelbroten bis gelben Ton an. Der Nachweis der Salpetersäure durch Reduktion mittels Zinks zu salpetriger Säure

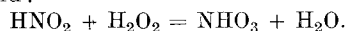
und Prüfung auf letztere mit Jodkaliumstärkekleister und Schwefelsäure ist nicht sehr empfindlich und erfordert einige Vorsicht. Der letzterwähnten Reaktion auf salpetrige Säure ist diejenige mittels Metadiazidobenzols dann vorzuziehen, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit, z. B. Wasser, andere Stoffe enthält, die hierbei Jod freimachen können, wie z. B. Eisen- oder Manganoxyd. Gegen den Einfluß des Eisenoxides kann man sich durch Verwendung von Jodzink an Stelle des Jodkaliums schützen. Am Schlusse der Abhandlung erinnert Verf. wiederum daran, daß es bei Wasser- und Milchuntersuchungen wohl zu beachten ist, daß sehr viele Filtrierpapiere Salpetersäure (und Ammoniak) enthalten. Fr.

**P. Drawe.** Beitrag zur Salpeterbestimmung im Wasser. (Chem.-Ztg. **30**, 530—531. 30./5. 1906.)

Die Methode des Verf. lehnt sich an diejenige von Friedrichs (Arch. d. Pharmazie **241**, 47 [1903]) an, berücksichtigt aber das Vorhandensein von Natriumcarbonat im Wasser. Nachdem die Salpetersäure qualitativ nachgewiesen ist, wird das Wasser — meist werden 100 ccm genügen — mit überschüssiger Salzsäure, die frei von Abdampfdruckstand ist, mehrmals unter Wasserzusatz zur Trockne verdampft, bis sicher alle freie Salzsäure entfernt ist. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, und in der so erhaltenen neutralen Lösung wird das Chlor mit  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung titriert. Die Anzahl der hierbei verbrauchten Kubikzentimeter, vermindert um den Verbrauch bei der Titration des Chlors in dem ursprünglichen Wasser und um die Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure bei der Härtebestimmung, wird auf Nitrate berechnet. V.

**M. Busch.** Oxydation der salpetrigen Säure durch Wasserstoffsuperoxyd; Bestimmung von Nitrat neben Nitrit. (Berl. Berichte **39**, 1401—1403. 21./4. [28./3.] 1906. Erlangen.)

Der Verf. fand, daß durch Wasserstoffsuperoxyd salpetrige Säure quantitativ zu Salpetersäure oxydiert wird:



Wird eine nitrithaltige Flüssigkeit mit überschüssiger, neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, auf 70° erwärmt und mit stark verd. Schwefelsäure angesäuert, so ist weder das Entweichen von nitrosen Gasen zu bemerken, noch bei beendeter Operation mit Sulfanilsäure- $\alpha$ -naphthylaminreagens salpetrige Säure nachzuweisen. Zur Bestimmung der salpetrigen Säure wird die Substanz — mit 0,1—0,2 g Nitritgehalt — in 50 ccm Wasser gelöst, 20 ccm 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt und die Flüssigkeit auf 70° erwärmt. Als dann läßt man mittels Tropftrichter 20 ccm reine 2%ige Schwefelsäure am Boden des Gefäßes eintreten, wobei übrigens nicht einmal besondere Vorsicht erforderlich ist, erhitzt nahe zum Sieden und fällt mit 12 ccm Nitronacetatlösung (vgl. Ref. diese Z. **18**, 1147 [1905]). — Für die Bestimmung von Nitrit neben Nitrat bestimmt man einmal das Nitrit titrimetrisch mit Permanganat, dann bestimmt man Nitrit und Nitrat zusammen nach obiger Methode. — Für die Bestimmung des Stickstoffs in Nitrozellulosen ist diese Methode sehr geeignet, hierüber sollen demnächst nähere Angaben erfolgen. V.

**R. Schenck und E. Scharff. Über eine Methode zum Nachweis von sehr kleinen Mengen von weißem Phosphor.** (Berl. Berichte **39**, 1522—1528. 21./4. [28./3.] 1906. Marburg.)

Bisher gab es keine Möglichkeit, freien weißen Phosphor neben Phosphorsulfür,  $P_4S_3$ , nachzuweisen; die Leuchterscheinungen des letzteren sind denen des freien weißen Phosphors durchaus ähnlich, worüber später berichtet werden soll. Das vorliegende analytische Problem hat sich nun bequem unter Benutzung der Tatsache lösen lassen, daß weißer Phosphor selbst in kleinem Mengen die Luft ionisiert, während bei Sesquisulfür, selbst wenn es leuchtet, keine Leitfähigkeit der Luft auftritt. Zu den Versuchen wurde anfangs ein Elektroskop nach Elster und Geitel benutzt, später ein für die vorliegenden analytischen Zwecke besonders konstruiertes Instrument; der Zerstreuungskörper des Instrumentes ist mit einem Gehäuse umgeben, welches zwei Stützen für Gaszu- und -ableitung trägt. Die zu untersuchende Substanz wurde in ein U-Rohr — später Reagensrohr mit seitlichem Ansatzrohr und Gaszuleitungsrohr — gebracht, welches in einem Temperaturbade hing. Mittels eines Handgebläses wurde ein Luftstrom über die Substanz in das Gehäuse des Instruments geleitet. Bei Phosphoresesquisulfür zeigte sich, daß bei Temperaturen bis  $75^\circ$  kaum, bis  $50^\circ$  überhaupt keine Leitfähigkeit eintrat; eine solche trat erst, und zwar schwach, über  $80^\circ$  ein. Bei Gegenwart von freiem weißen Phosphor trat dagegen starker Spannungsabfall ein; z. B.

Skalenteile  
in 5 Min.

ca. 0,2 g  $P_4S_3$  + 0,0016 g P bei  $50^\circ$  20,8

ca. 0,2 g  $P_4S_3$  + 0,0012 g P bei  $70^\circ$  13,3

ca. 0,2 g  $P_4S_3$  + 0,0002 g P bei  $60^\circ$  7,5

Der Spannungsabfall ist allerdings erheblichen Schwankungen unterworfen (siehe die ausführlichen Tabellen im Original), da Oxydationsgeschwindigkeit, Beschaffenheit des Luftstromes und Oberflächenverhältnisse eine Rolle spielen. Für den qualitativen Nachweis von weißem Phosphor ist die Methode aber auch in der beschriebenen Form völlig ausreichend und von hoher Empfindlichkeit; Temperaturen von  $35$ — $55^\circ$  sind am geeignetsten. Es konnten noch 0,004 mg Phosphor nachgewiesen werden; der Spannungsabfall betrug 0,4—0,5 Skalenteile in 5 Minuten. V.

**J. Hasenbäumer. Die Abscheidung der Kieselsäure bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure.** (Chem.-Ztg. **30**, 665—666. 4./7. 1906. Münster i. W.)

Der Verf. hat im Grob- und im Feinmehl von 4 Thomasmehlen verschiedener Herkunft Gesamtkieselsäure, durch 2%ige Zitronensäure gelöste Kieselsäure, Gesamtposphorsäure und zitronensäurelösliche Phosphorsäure bestimmt. Es ergaben sich Unterschiede von 0,12—0,45% zitronensäurelösliche Phosphorsäure je nachdem, ob die Kieselsäure vor der Fällung mit Eisenzitratmagnesiummischung abgeschieden war oder nicht. Diese Unterschiede können aber nicht, wie sich aus den Analysen ergibt, davon herrühren, daß dem Magnesiumphosphat Kieselsäure beigemengt ist, denn die Niederschläge waren frei von Kieselsäure, einerlei ob die Kieselsäure vorher abgeschieden war oder nicht.

Weitere Versuche des Verf. lassen es dann wahrscheinlich erscheinen, daß der höhere Gehalt an Phosphorsäure ohne vorherige Abscheidung der Kieselsäure zum Teil darauf beruht, daß durch die gallertartige Kieselsäure Phosphorsäure zurück gehalten würde, oder aber, daß die Magnesiumphosphatniederschläge ohne und nach Abscheidung der Kieselsäure eine verschiedene Zusammensetzung besäßen. V.

**Gunner Jörgensen. Eine neue Modifikation der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumammoniumphosphat, mit besonderer Rücksichtnahme auf die Düngemittel.** (Z. anal. Chem. **45**, 273—315. [1906]. Kopenhagen.)

Der durch Dekantation ausgewaschene Molybdänniederschlag wird in einer 2,5%igen Ammoniakflüssigkeit (auf 0,2 g  $P_2O_5$  100 ccm) gelöst, die ammoniakalische Lösung in bedecktem Gefäß bis zum eintretenden Blasenwerfen erhitzt und mit der neutralen Magnesiumlösung (50 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  und 150 g  $NH_4Cl$  im Liter) tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Während des Abkühlens muß man häufig schütteln, bis der Niederschlag dicht kristallisiert geworden ist. Nach wenigstens vierstündigem Stehen filtriert man. Sodann wäscht man sorgfältig mit 2,5%igem Ammoniak, trocknet, glüht und wägt den Niederschlag. Bei Anwendung eines Tiegels mit Platinschwammfilter ist Glühen auf dem Gebläse nicht erforderlich.

Der Molybdänniederschlag wird erhalten, indem man die Fällung mit der Molybdänlösung (80 g  $MoO_3$ , 27 g  $NH_3$  und 287 g  $HNO_3$  im Liter) bei  $50^\circ$  unter wiederholtem Umschütteln ausführt. Auf 0,2 g  $P_2O_5$  nimmt man ca. 61 ccm der Molybdänlösung. Hat man hinreichend großen Molybdänüberschuß angewendet, so treten weder Kieselsäure, noch Eisen, Aluminium oder Kalk in solchen Mengen in den Niederschlag ein, daß die Ergebnisse ungenau werden. Auch bei der Zitratfällungsmethode werden genaue Resultate erhalten, wenn man die Fällung statt wie sonst in kalter, in heißer Lösung vornimmt. Die Ammoniumzitratlösung enthält im Liter 220 g Zitronensäure, die mit Ammoniak neutralisiert und zum Liter aufgefüllt wird. Die Ergebnisse der Untersuchung von verschiedenen Düngemitteln und Rohphosphaten bestätigen, daß die vorgeschlagenen Methoden für die Praxis hinreichend genau sind. W.

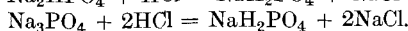
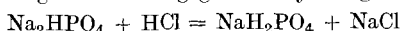
**J. K. Cameron und J. M. Bell. Die Löslichkeit der Magnesiumphosphate.** (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science **24**, 201.)

Die Verff. haben das Verhalten von Magnesiumphosphaten in Kontakt mit Wasser und Phosphorsäurelösungen bei  $25^\circ$  untersucht. Es existieren zwei solcher Phosphate, das Monomagnesiumphosphat in Kontakt mit Lösungen, die mehr als 700 g  $P_2O_5$  in 1 l enthalten und das beständige feste Dimagnesiumphosphat bei niedrigerer Konzentrierung. D.

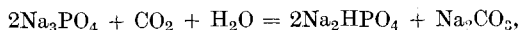
**C. Chester Ablum. Die Bestimmung von Natriumphosphaten.** (J. Am. Chem. Soc. **28**, 533—537. April 1906. [10./1. 1906.] Philadelphia.)

Dinatriumphosphat und Trinatriumphosphat können jedes für sich neben Mononatriumphosphat durch Titration mit Säuren und Methylorange als

Indikator bestimmt werden; Mononatriumphosphat reagiert neutral gegen Methylorange:



In Wasser gelöstes Trinatriumphosphat geht durch Einleiten von Kohlensäure in Dinatriumphosphat über:



aus der entstandenen Menge Soda läßt sich das vorhandene gewesene Trinatriumphosphat bestimmen.

Zur Bestimmung der drei Phosphate nebeneinander verfährt man folgendermaßen: 2 g des Salzgemisches werden in Wasser gelöst; in die Lösung wird ca. 10–15 Minuten Kohlensäure eingeleitet, bis alles Trinatriumphosphat umgesetzt ist. Dann dampft man die Lösung zur Trockne ein und bestimmt das entstandene Natriumcarbonat im Schreotter'schen Apparat; die gefundene Kohlensäure mit 7,4545 multipliziert ergibt die in der Salzgemischung vorhandene Menge Trinatriumphosphat. Weiter löst man 1 g des Salzgemisches in Wasser und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und Methylorange als Indikator. Aus der eben ausgeführten Bestimmung des Trinatriumphosphats ergibt sich der Säureverbrauch (in Kubikzentimetern) dieses Salzes, indem man die Gramme Trinatriumphosphat durch 0,0164 dividiert; zieht man die so ermittelte Zahl von dem durch Titration des Salzgemisches gefundenen Säureverbrauch ab und multipliziert die Differenz mit 0,0142, so ergibt sich der Gehalt an Dinatriumphosphat. Enthält das Salzgemisch auch Natriumcarbonat, so muß dieses besonders bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Auf eine zweite, etwas abgeänderte aber auf denselben Reaktionen beruhende Methode sei hier nur verwiesen. V.

**A. R. Ling und Th. Rendle. Bemerkung über die Entfernung von Arsen aus Salzsäure für den Gebrauch bei dem Marsh-Berzeliusverfahren.** (Analyst 31, 37–38. Febr. 1906. [6./12. 1905.])

Zur Darstellung arsenfreier Salzsäure für die Arsenbestimmung nach Marsh-Berzelius wenden die Verf. folgendes Verfahren an. In eine Würtz'sche Flasche von 2 l Inhalt bringt man 1,5 l gewöhnliche Salzsäure (D. 1,1) 40 ccm destillierten Methylalkohol und 5–10 g arsenfreies Zink. Auf die Flasche wird dann mit Hilfe eines Korkstopfens ein Rückflußkühler gesetzt. Durch den Korkstopfen geht noch ein Glasstab in die Flasche, an welchem ein zusammengegerolltes, blankes Blech von 120 Quadratzoll Oberfläche aus arsenfreiem, elektrolytischem Kupfer befestigt ist. Der seitliche Ansatz der Flasche wird verschlossen, der Rückflußkühler wird mit einer Saugpumpe verbunden, und das Kochen beginnt. Eine dreistündige gelinde Digestion genügt; das Kupferblech wird inzwischen einmal gereinigt. Während der Digestion destilliert eine schwarze, teerartige, rauchende Flüssigkeit, die sich zum größten Teil in einem zwischen Rückflußkühler und Pumpe eingeschalteten Gefäß verdichtet. Nach beendeter Digestion wird die Säure über Kupfer destilliert. V.

**Ernst Schäfer. Vergleichende Untersuchung über die Aufschließung von arsen-, antimon- und schwefelhaltigen Erzen im Chlor- und Brom-**

**(Kohlensäure-)strome zum Zwecke der quantitativen Analyse.** (Z. anal. Chem. 45, 145–174. April 1906.)

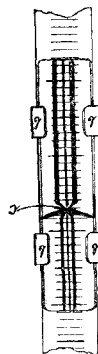
Verf. gibt auf Grund eingehender vergleichender Untersuchungen der Aufschließung durch Chlor vor der durch Brom den Vorzug, da Chlor im allgemeinen nicht nur energischer wirkt als Brom, sondern auch z. T. leichter flüchtige Zersetzungsprodukte liefert. In der Regel braucht man beim Aufschließen mit Brom längere Zeit und höhere Temperaturen, und es kommt viel häufiger als bei Verwendung von Chlor vor, daß die Aufschließung unvollständig ist. Statt der Roschen Kugelhöhle verwendet Schäfer ein einfaches Verbrennungsrohr, das am einen Ende rechtwinklig ausgezogen und luftdicht mittels Korkstopfens in ein Peligotrohr eingesetzt ist. Dieses ist mit verd. Salzsäure beschickt. Zweckmäßig schließt sich dem ersten noch ein zweites Peligotrohr an, das ebenfalls verd. Salzsäure enthält. Dann folgt ein mit feuchtem Asbest gefülltes Glasrohr und dahinter ein Gefäß mit Natronlauge zum Auffangen des überschüssigen Chlors. Das Chlor wird in einem Kipp'schen Apparat unter Verwendung von Chlorkalkwürfeln entwickelt. Vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr wird das Chlor durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet. Die Substanz wird in einem Porzellanschiffchen, gleichmäßig darauf verteilt, eingeführt. Bei Aufschließung von Kupfer, Blei und Zink enthaltenden Körpern, deren Zersetzung in Chlorstrom nur bei höheren Temperaturen möglich ist, werden flüchtige Kupfer-, Blei- und Zinkverbindungen durch einen in das Verbrennungsrohr eingeführten und auf ca. 300° erwärmten Asbestpfropfen völlig zurückgehalten, während Arsen, Antimon und Schwefel unbehindert hindurch gehen. Wr.

**Ablesevorrichtung für Büretten und ähnliche Meßinstrumente.** (Nr. 178 137. Kl. 42l. Vom 13./2. 1906 ab. Dr. Wolfgang Brendler in Zittau.)

**Patentanspruch:** 1. Ablesevorrichtungen für Büretten und ähnliche Meßinstrumente, gekennzeichnet durch ein Zylindersegment mit einem oder mehreren in der Längsrichtung verlaufenden dunklen Streifen auf hellem Grunde.

2. Ablesevorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an dem Zylindersegment federnde Klammern angebracht sind.

Die scharfe Einschnürung *c* der Streifen an der tiefsten Stelle des Meniscus, der bei benetzenden, durchsichtigen Flüssigkeiten hier als dunkle, nach unten sich verbreiternde, halbmondförmig gekrümmte Linie erscheint, gestattet eine sehr bequeme und scharfe Ablesung des Standes des Flüssigkeitsspiegels im Meßinstrument. Wiegand.



**James Darroch. Die volumetrische Bestimmung von Antimon.** (Mining and Scientific Press 92, 419. 23./6. 1906.)

Die vom Verf. näher beschriebene Methode unterscheidet sich von der gewöhnlichen Jodmethode hauptsächlich dadurch, daß an Stelle der Natrium-



Die Mittheilungen beziehen sich auf die Verfahren und die Theorie des Bleichens, die Erzeugnisse, die gebleicht werden können, die Aufbewahrung der gebleichten Mehle und das Bleichen vom wirtschaftlichen Gesichtspunkte aus. Angewandt werden zum Bleichen des Mehles Ozon, Chlor und Stickoxyd, die in erster Linie auf das Fett des Mehles einwirken. Beim Behandeln von ungebleichtem Mehl mit Benzol erhält man einen gelben, bei gebleichtem Mehl einen fast farblosen Auszug; bei dessen Verdampfung man im ersteren Falle einen gelben, im letzteren Falle aber keinen farblosen, sondern einen orangefarbenen oder bei der Chlorbleiche einen grünlichen Rückstand erhält. Das Stickoxyd wird anscheinend direkt an das Fett angelagert und

ist dann nicht mehr nachweisbar. Während die Werte der Säurezahl durch die Behandlung mit Stickoxyd nur wenig erhöht und die der flüchtigen Säuren gar nicht verändert werden, sinken die Jodzahlen sehr stark. Die Stickoxydanlagerung verändert hauptsächlich auch die optischen Eigenschaften des Fettes. Zur Erkennung von mit Stickoxyd gebleichtem Mehl zieht man je 50 g ungebleichten und des zu prüfenden Mehles mit Benzol aus, löst die Verdampfungsrückstände in 3 ccm Amylalkohol und beobachtet nach Zusatz von je 1 ccm 1%iger alkoholischer Kalilauge in Röhren von gleichem Durchmesser. Bei reinem Mehl bleibt die Flüssigkeit gelb, während sie bei stickoxydhaltigem mehr oder weniger tief orangerot wird. Die Behandlung mit Stickoxyd verhindert das Ranzigwerden des Mehles und trägt zu seiner Haltbarkeit bei. Auf die diastatische Wirksamkeit der Mehle ist die Stickoxydbleiche ohne Einfluß. Mit gebleichtem Mehl hergestelltes Brot besitzt zwar eine hellere Farbe als das aus natürlichem Mehl hergestellte, aber letzteres ist geschmacklich vorzuziehen.

C. Mai.

**E. J. Watkins. Fadenziehen bei Mehl und Brot und seine Erkennung und Verhütung.** (J. Soc. Chem. Ind. 25, 350—355. 1906.)

Das Fadenziehen des Brotes wird durch sporenbildende Arten des *Bacillus Mesentericus* (Flügge) hervorgerufen, die durch das Mehl in den Teig gelangen. Die Gegenwart von Kleie im Mehl und Brot begünstigt ihre Entwicklung. Die Sporen vermögen hohen Temperaturen längere Zeit zu widerstehen; ihre Entwicklung im Brot hängt teilweise von dessen Reaktion, teilweise von den atmosphärischen Verhältnissen ab. Erhöhung des Säuregrades durch Zusatz kleiner Mengen Essigsäure zum Teig verhindert die Entwicklung. Niedrige Temperaturen und Trockenheit können die Entwicklung im Brot ebenfalls unterdrücken. Mehle, die den Bazillus enthalten, können unter Umständen in den kälteren Jahreszeiten verarbeitet werden.

C. Mai.

**Ch. Arragon. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der organischen Phosphorsäure in Mehlen und Teigwaren.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 11, 520—521. 1./5. 1906. Basel.)

50 g des feingepulverten Durchschnittsmusters werden mit 150 ccm Alkohol in einem Kolben von 300 ccm, nachdem letzterer samt Inhalt gewogen ist, eine Stunde lang am Steigrohr im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten und Ergänzen auf das ursprüngliche Gewicht werden 100 ccm des durchgeschüttelten Kolbeninhaltes in eine Platinschale abfiltriert, die 2 g Kaliumnitrat, 3 g wasserfreies Natriumcarbonat und 20 ccm Wasser enthält. Nach dem Verdunsten wird verascht und die Phosphorsäure in bekannter Weise bestimmt.

C. Mai.

**Roscoe H. Shaw. Vorschlag eines Verfahrens zum Untersuchen gebleichten Mehles.** (J. Am. Chem. Soc. 28, 687—688. Juni [10./3.] 1906. Lincoln.)

Im Westen der Vereinigten Staaten wird Mehl mit Hilfe der höheren Oxyde des Stickstoffs gebleicht, wie sie beispielsweise im elektrischen Flammbogen entstehen. Zum Nachweis derart behandelten (vielmehr mißhandelten Ref.) Mehles wird etwa 1 kg davon eine Stunde mit 95%igem Alkohol am Rückflußkühler gekocht, nach dem Abkühlen filtriert, einmal mit Alkohol nachgewaschen, Filtrat

und Waschflüssigkeit bis fast zur Trockene verdampft, der Rückstand mit einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Äther behandelt, die Lösung abfiltriert, das Filtrat in einer Porzellanschale verdampft, der sirupartige Rückstand auf der Innenfläche der Schale ausgebreitet und die so entstehende Haut mit einem Tropfen Diphenylaminschwefelsäure befeuchtet, wobei sich die Gegenwart von Nitroverbindungen durch Blaufärbung zu erkennen gibt. Die Diphenylaminschwefelsäure ist vorher mit Wasser bis zum Entstehen eines Niederschlages zu verdünnen.

C. Mai.

**Rudolf Bernhart. Über quantitative Bestimmung des Mutterkornes im Mehl.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 321—340. 15./9. 1906. Graz.)

Das mitgeteilte Verfahren beruht im wesentlichen darauf, daß die Stärke des Mehles durch Kochen mit Salzsäure verzuckert, der Kleber mit Alkohol, das Fett mit Aceton und Tetrachlorkohlenstoff entfernt und das Mutterkorn mit Kupferoxyd-amoniak in Lösung gebracht wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kornrade erfolgt die Bestimmung des Mutterkornes auf Grund seines Chitingehaltes, indem der nach der Verzuckerung und Entfettung erhaltene Rückstand mit Kalilauge gekocht, in Salzsäure gelöst und das Chitin hieraus durch Verdünnen mit Wasser gefällt wird.

C. Mai.

**R. Racine. Kreide zur Mehlfälschung.** (Z. öff. Chem. 12, 168. 15./5. [28./4.] 1906. Gelsenkirchen.)

Ein von Holland aus angebotenes, angeblich aus einer englischen Wurzel hergestelltes Pulver, das als Zusatz zum Mehl bestimmt war, erwies sich als gemahlene Kreide.

C. Mai.

**E. Lepère. Über Zersetzungs Vorgänge bei Teigwaren.** (Z. öff. Chem. 12, 226—233. 30./6. [12./6.] 1906. Leipzig.)

Auf Grund der mitgeteilten Untersuchungsergebnisse kommt Verf. zu der Annahme, daß eine Hauptursache des Abbaues der Lecithinphosphorsäure in Eiernudeln in einem übermäßig hohen Feuchtigkeitsgehalt infolge unsachgemäßer Herstellung der betr. Waren zu suchen sei. Unter Umständen spielen aber auch noch andere Faktoren, wie der Zerkleinerungsgrad usw. dabei eine Rolle. Verf. ist der Ansicht, daß, abgesehen von der Lecithinphosphorsäure, deren Werte sich als schwankend und unsicher erwiesen haben, das von J u c k e n a c k ausgearbeitete Verfahren als Gesamtanalyse für die Zwecke der Praxis völlig ausreichend ist. Der Jodzahl des Petrolätherextraktes kommt nur ein sehr bedingter Wert zu. Die Cholesterinreaktion ist in der von J u c k e n a c k vorgeschriebenen Weise auszuführen; dabei ist weniger Gewicht auf die Fluoreszenz der Schwefelsäure, als vielmehr auf den Farbenton der Chloroformschicht zu legen. Beim Eindampfen von Phosphorsäure mit Mehl scheint eine Bindung mit den Eiweißkörpern des letzteren einzutreten, da die Phosphorsäure im alkoholischen Auszug nicht mehr nachweisbar ist.

C. Mai.

**R. Racine. Zwieback-Extrakt.** (Z. öff. Chem. 12, 166 bis 167. 15./5. [28./4.] 1906. Gelsenkirchen.)

Drei als „Wilhelm“, „Wilhelmine“ und „Theodor“ bezeichnete sogen. Zwiebackextrakte holländischen Ursprungs enthielten 78,86—85,63% Trockensubstanz, 0,64—6,01% Asche, 0,88—1,93% Eiweißstoffe, 2,77—25,46% Ätherextrakt, 37,54—47,15%

Invertzucker, die beiden ersteren außerdem Seife. Ein Seifenzusatz, der den Zweck haben dürfte, einen recht lockeren, schaumigen Teig zu erzeugen, ist bei der Herstellung von Nahrungsmitteln unzulässig. *C. Mai.*

**R. Krizan.** Beiträge zur Talkbestimmung. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 641—650. 1./6. 1906. Prag.)

Die Bestimmung von Talk oder Speckstein, die nicht identisch sind, in damit überzogenen Graupen, Reis usw. muß darauf hinausgehen, diese Mineralien als solche zur Wägung zu bringen, wobei lange Einwirkung starker Säuren und starkes Glühen zu vermeiden sind. Die Bestimmung unter Zugrundelegung von 31,75% Magnesia kann unter Umständen zu sehr fehlerhaften Ergebnissen führen. Ganz unbrauchbar sind die Verfahren, die die Magnesia der Graupenasche als Talk oder Speckstein mitberechnen.

5 g Graupen werden im Kölbchen mit 5 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd, 2 ccm 10%igem Ammoniak und 3 ccm Wasser einige Sekunden in kochendes Wasser getaucht, 10 Minuten unter zeitweiligem Umschütteln beiseite gestellt, die trübe Flüssigkeit in ein Becherglas abgossen, die Graupen zehnmal mit je 10 ccm Wasser durch kräftiges Schütteln und Abgießen abgewaschen, die abgessene Flüssigkeit, deren Menge etwa 110 ccm beträgt, mit 12 ccm 18%iger Salzsäure und so viel Chromsäure erhitzt, bis sie klar wird, nach etwa 10 Minuten langem Kochen abfiltriert und der ausgewaschene Filterrückstand samt Filter bei möglichst kleiner Flamme verascht.

*C. Mai.*

**J. König.** Bestimmung der Zellulose des Lignins und Cutins in der Rohfaser. (II. Mitteilung.) (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 385—395. 1./10. 1906. Münster i. W.)

3 g lufttrockener Substanz werden zunächst in der früher (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **1**, 3 [1898] und **6**, 769 [1903]) beschriebenen Weise mit Glycerin-Schwefelsäure behandelt, der Rückstand nach dem Absaugen des Äthers in einem Becherglas von 800 ccm mit 100—150 ccm reinem, 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und 10 ccm 24%igem Ammoniak 12 Stunden stehen gelassen, dann 10 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und dies zwei- bis sechsmal wiederholt, bis die Rohfaser völlig weiß geworden ist. Beim 3. und 5. Zusatz werden noch je 5—10 ccm Ammoniak zugefügt. Nach 1—2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird durch Asbest filtriert, der ausgewaschene Rückstand samt Filter mit 75 ccm Kupferoxydammoniak behandelt, die Flüssigkeit auf dem Goochtiigel abgesaugt, der Rückstand bei 105—110° getrocknet, gewogen, geglüht und wieder gewogen; der Glühverlust ist das Cutin. Das Filtrat wird mit 300 ccm 80%igem Alkohol versetzt, der Niederschlag auf dem Goochtiigel mit warmer, verd. Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, bei 105—110° getrocknet, gewogen und verascht; der Glühverlust ist die Reinzellulose. Gesamtrohlfaser minus (Zellulose + Cutin) ergibt die Menge des Lignins. *C. Mai.*

**H. Huß.** Eine Abänderung des Mayerschen Chlorentwicklungsapparates zum Aufhellen von Pflanzenstoffen für die mikroskopische Unter-

suchung. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 221—223. 15./8. 1906. Kiel.)

Die durch Abbildung erläuterte Abänderung besteht im wesentlichen im Anbringen von zwei Hähnen und Wegfallen des Glasstöpsels. Es ist vorteilhaft, den Untersuchungsgegenstand einige Zeit mit der Sodälösung stehen zu lassen, bevor mit dem Einleiten des Chlors begonnen wird. Fettreiche Gegenstände sind vor dem Aufhellen durch zweimaliges Auswaschen mit Äther zu entfetten.

*C. Mai.*

**Charles Arragon.** Über den Blausäuregehalt der indischen Rundbohnen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 530—532. 1./11. 1906. Basel.)

Durch Destillation in saurer Lösung konnten aus 100 g indischem Bohnenmehl 3,68—4,82 mg Cyanwasserstoff erhalten werden. Bei der küchenmäßigen Zubereitung der Bohnen wird die Blausäure völlig entfernt, so daß eine Vergiftungsgefahr beim Genuß gekochter indischer Bohnen nicht besteht. Die indischen Bohnen sind aber bezüglich ihrer Qualität minderwertig.

*C. Mai.*

**H. Serger.** Über den Eisengehalt des Spinats. (Pharm.-Ztg. **51**, 372. 25./4. 1906. Berlin.)

Verf. fand als Mittelwert von 4 Bestimmungen in Winterspinat 0,104 g Eisen auf 100 g Trockensubstanz berechnet; der Aschengehalt desselben Materials schwankte zwischen 1,9077 und 3,1088%. Verf. stellte sich auch aus frischem grünen Winterspinat Extrakte her: 1. mit verd. Weingeist: Ausbeute 4,3%, Eisen ca. 0,179%, Asche ca. 26,23%. In den Extrakt gingen an Eisen 57,30% über, 42,7% verblieben im Krautrückstand. 2. Mit einem Gemisch von Benzin, Chloroform und Äther: Ausbeute 1,60%, Eisen 0,189%, Asche 19,78%. Nach den Angaben der Hersteller von Handelsmarken unterscheiden sich Handelsspinate, besonders das Extrakt Ramkulini, wesentlich von obigen selbstbereiteten Extrakten. Bei letzterem wird für Asche 44,47% und für Eisen 2,00% angegeben.

*Fritzsch.*

**F. A. Norton.** Rohes Glutin. (J. Am. Chem. Soc. **28**, 8—25. Januar 1906. [27./10. 1905].)

Rohglutin enthält ungefähr 75% wirkliches Glutin, d. h. Gliadin und Glutinin, neben geringen Mengen Nicht-Glutinproteiden, Mineralsubstanzen, Stärke, Fett, Rohfaser und anderen stickstofffreien Substanzen.

Das Verhältnis des Rohglutiningehaltes zu dem an Gesamtprotein ( $N \times 5,7$ ) schwankt mit dem Charakter des Mehles; der Rohglutiningehalt ist größer als der an Gesamtprotein bei grobem, nahezu gleich bei Patentmehl und geringer beim ganzen Weizenmehl.

Rohglutin ist ein sehr unbestimmter Ausdruck für den Glutiningehalt eines Mehles, und seine Bestimmung hat für die Bewertung des Mehles wenig Wert.

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs und des Gliadinstickstoffs mit Berücksichtigung des Verhältnisses von Gliadin zum Gesamtprotein ( $N \times 5,7$ ) scheint das einfachste Verfahren zur Bestimmung des Glutiningehaltes und zur Wertbestimmung des Mehles zu sein. *C. Mai.*

**H. Matthes und Fritz Müller.** Die Bestimmung der Rohfaser in Kakaowaren. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 159—160. 1./8. 1906. Jena.)

Wie Verff. fanden, werden nach dem Verfahren nach J. K ö n i g (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **1**, 3 [1898]), bei der Rohfaserbestimmung in Kakao zu hohe Werte erhalten; es wird deshalb folgende Abänderung dieses Verfahrens empfohlen. Zur Rohfaserbestimmung wird die Substanz verwendet, die zur Bestimmung des Ätherextraktes gedient hatte; die Hälfte des Extraktionsrückstandes von 10 g Kakao wird mit 200 ccm Glycerinschwefelsäure nach K ö n i g 1 Stunde im Autoklaven auf 137° erhitzt, nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 300 ccm heißem Wasser bis zum anderen Tag absetzen gelassen, vorsichtig abgegossen, durch Asbestfilter mit doppelter Filterplatte filtriert, der 60—80 ccm betragende Rückstand nach Zusatz des gleichen Raumteils Alkohol 5 Minuten gekocht, die schwarzbraune Flüssigkeit auf dem Asbestfilter abgesaugt, der Rückstand abwechselnd mit heißem Wasser und heißem Alkohol ausgewaschen, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Nach dem Auswaschen mit Äther wird das Filter in einer Platinschale bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet, gewogen und verascht. Wie aus den angeführten Untersuchungsergebnissen hervorgeht, sind die nach dieser Abänderung erhaltenen Zahlen viel niedriger, oft etwa nur halb so groß, als die nach dem ursprünglichen Verfahren nach K ö n i g. (In einer Nachschrift erklärt J. K ö n i g, daß die erhaltenen Abweichungen nicht allein durch die vorgeschlagene Abänderung hervorgerufen sein können, sondern andere Ursachen haben müssen.) C. Mai.

**W. Ludwig. Die Bestimmung der Rohfaser im Kakao** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 153—159. 1./8. 1906. Leipzig.)

2 g des entfetteten Kakaos werden mit 20 ccm 15%iger Natronlauge und 60 ccm Wasser im Kolben 15 Minuten gekocht, die mit Salzsäure neutralisierte Flüssigkeit nach Zugabe von 10 ccm Salzsäure (1,125) zwei Stunden im Wasserbad erhitzt, heiß filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen und vom Filter in den Kolben zurückgespitzt. Der 60—70 ccm betragende Kolbeninhalt wird  $\frac{1}{4}$  Stunde mit 1 g wasserfreiem Natriumcarbonat gekocht, heiß filtriert, Filter nebst Inhalt so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr braun ist, der Filtrerrückstand wieder in den Kolben zurückgespült, die Flüssigkeit (100 ccm) mit 5 ccm Salzsäure (1,19)  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht, filtriert und ausgewaschen. Das Aufkochen mit Soda und Säure wird nochmals wiederholt und die im Säureaufguß enthaltene Rohfaser auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet, gewogen und verascht. Der erhebliche Unterschied im Rohfasergehalt des Kakaos und der Kakaoschalen — 5,6% gegenüber 14,47% — ist geeignet, einen Schalenzusatz zu Kakao erkennen zu lassen. C. Mai.

**A. Beythien. Über den Pottasche-Gehalt der abgeschlossenen Kakaopulver des Handels.** (Pharm. Centralh. **47**, 453—458. 7./6. [Mai] 1906. Dresden.)

Es wurden bei 95 aus 24 Fabriken stammenden Proben Kakaopulver Asche, wasserlösliche Alkalität und Wassergehalt bestimmt. Der Fettgehalt war bei allen Proben normal und lag zwischen 24 und 30%. Wie aus den tabellarisch angeführten Untersuchungsergebnissen hervorgeht, bewegte sich

der Aschengehalt zwischen 4,66 und 9,33 und der Wassergehalt zwischen 4,06 und 9,34%, während der aus der wasserlöslichen Alkalität berechnete Kaliumcarbonatgehalt zwischen 0,94 und 4% lag. Der Berechnung des zugesetzten Kaliumcarbonates stehen erhebliche Schwierigkeiten entgegen, da die natürliche Alkalität der Kakaosche außerordentlichen Schwankungen unterliegt, und weil die direkte Berechnung aus der wasserlöslichen Alkalität auch noch die Alkalität des Trikaliumphosphates einschließt. Kakaopulver mit einer 5% Kaliumcarbonat entsprechenden wasserlöslichen Aschenalkalität werden jedenfalls nicht zu beanstanden sein. Vielleicht ist es berechtigt, die analytisch gefundene Kohlensäure auf Kaliumcarbonat umzurechnen; noch zweckmäßiger wäre es, den Kaliumgehalt der Berechnung zugrunde zu legen.

Bezüglich der Feuchtigkeit zeigte es sich, daß zwischen Wassergehalt und Alkalität keine direkten Beziehungen bestehen. Es ist wahrscheinlich, daß die übermäßig feine Zerkleinerung des Kakaos in Verbindung mit zu starker Entfettung die hygroskopischen Eigenschaften des Kakaopulvers erhöht.

C. Mai.

**H. Lübrig und A. Segin. Der Pentosengehalt der Kakaobohnen und seine Verwertung zum Schalennachweis im Kakaopulver.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 161—164. 1./8. 1906 Chemnitz.)

In 12 verschiedenen Sorten roher und gerösteter Kakaobohnen, 4 Kakaomassen und 8 Kakaoschalennustern wurden die Pentosane nach Tollens bestimmt. Der Pentosengehalt der Kakaobohnen, auf fettfreie Trockensubstanz bezogen, betrug durchschnittlich 3,34%, der der Schalen, auf Trockensubstanz bezogen, durchschnittlich 9,26%. Wie die mitgeteilten Zahlen ergeben, unterliegen jedoch die Pentosengehalte der verschiedenen Bohnensorten und noch mehr die der Schalen beträchtlichen Schwankungen, so daß sich selbst erhebliche Schalenzusätze bei ausschließlicher Anwendung der Pentosanbestimmung vielfach dem Nachweis entziehen können. C. Mai.

**H. Franke. Beitrag zur Bestimmung von Kakaoschalen in Kakaopräparaten.** (Pharm. Centralh. **47**, 415—417. 24./5. 1906.)

Es wird nachgewiesen, daß nach dem Schlammverfahren nach Filsinger stets zu niedrige Werte gefunden werden, zugunsten des unreellen Handels. Man kann den durch unvermeidliche Auswaschverluste bedingten Fehler indessen etwas ausgleichen, wenn man das Ergebnis mit einem entsprechenden Faktor multipliziert, der bei nicht alkalisiertem Kakao etwa 1,27 beträgt, während für Kaliumcarbonat enthaltende Erzeugnisse ein höherer, nach Maßgabe der bei der Aschenbestimmung erhaltenen Carbonatmenge zu bestimmendem Wert anzunehmen ist. C. Mai.

**Aage Kirschner. Die Bestimmung des Fettes im Kakao.** (Z. Unters. Nahr. u.- Genußm. **11**, 450 bis 451. 15./4. [19./3.] 1906. Kopenhagen.)

In einem in halbe ccm geteilten Meßzylinder von 75—100 ccm werden etwa 1,5 g Kakao mit 20 ccm 50 vol.-%igem Alkohol durchfeuchtet, nach Zugabe von 25 ccm Äther 15 Minuten lang ab und zu geschüttelt, nach Zusatz von 25 ccm Petroläther vorsichtig ohne starkes Schütteln durchgemischt,

nach einstündigem Stehen 45 ccm der Lösung abgehebert, auf dem Wasserbad verdunstet und das erhaltene Fett nach dem Trocknen gewogen. *C. Mai.*  
**Jos. Hanuš. Zur Fettbestimmung in Kakao nach dem Gottlieb-Röseschen Verfahren.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 738—741. 15./6. 1906. Prag.)

Bei Anwendung von 1 g Kakao erhält man befriedigende Ergebnisse, wenn man ihn im geteilten Zylinder von 100 ccm mit 10 ccm Wasser tüchtig durchmischt, mit 2 ccm Ammoniak und darauf mit 10 ccm Alkohol und endlich je 15 Minuten mit 25 ccm Äther und 25 ccm Petroläther schüttelt. Nach zweistündigem Stehen werden 25 ccm der abgelesenen Ätherschicht abgemessen und der Verdampfungsrückstand bei 100° getrocknet. Bei Anwendung größerer Kakaomengen erhält man zu niedrige Ergebnisse. *C. Mai.*

**Tschaplowitz. Fettbestimmung im Kakao mittels rasch ausführbarer Methode.** (Z. anal. Chem. **45**, 231—235. April 1906.)

Die Extraktion des Kakaos mit Äther in dem üblichen Extraktionsapparat erfordert oft lange Zeit. Schneller und nur mit Hilfe eines Kochkolbens von 80 ccm Inhalt, dessen Hals von 73—77 ccm in  $\frac{1}{5}$  ccm eingeteilt ist, führt das vom Verf. vorgeschlagene Verfahren zum Ziel. In die trockene Kochflasche werden mehrere Gramme Kakao und 10—15 ccm Alkohol gegeben. Unter Umschütteln wird gekocht und nach einiger Abkühlung ebensoviel Äther eingegossen, wieder unter Umschütteln gekocht und nach genügendem Erkalten mit Äther bis zu etwa 77 ccm aufgefüllt, gut umgeschüttelt und stehen gelassen. Hat sich der Kakao völlig abgesetzt, so pipettiert man 50 ccm der Lösung ab, dampft sie in einer großen Porzellanschale auf dem Wasserbade ein, nimmt das Öl in warmem Äther auf, filtriert durch Watte mittels eines Filterrohrs in ein breites kleines Becherglas und trocknet das Filtrat vorsichtig bei 70—80°, zuletzt kurze Zeit auf 100° steigend. Sodann wägt man und berechnet auf die Gesamtmenge unter Berücksichtigung des Volumens des Bodensatzes. Der fettfreie Kakao hat nahezu das spez. Gew. 1,6. *Wr.*

**F. Filsinger. Über den Pottaschegehalt der aufgeschlossenen Kakaopulver des Handels.** (Z. öff. Chem. **12**, 246—248. 15./7. [14./6.] 1906. Dresden.) Im Hinblick auf den von *Beythien* gemachten Vorschlag bezüglich der Beurteilung des mit Pottasche behandelten Kakaos auf Grund des Kaliumgehaltes wird darauf hingewiesen, daß das Aufschließen des Kakaos nicht ausschließlich mit Pottasche, sondern auch mit Natriumcarbonat, Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Mischungen davon erfolgt. *C. Mai.*

**A. Beythien. Zur Beurteilung mehhlaltiger Schokolade.** (Pharm. Centralh. **47**, 749—751. 13./9. 1906. Dresden.)

Durch Untersuchung von 28 Proben sogen. Crème-Schokoladen wurde festgestellt, daß die Füllung dieser Waren aus Zucker und Stärkesirup oder auch aus reinem Zucker besteht und kein Mehl enthält. Die Füllmassen werden aber vor dem Überziehen mit Schokoladenmasse oberflächlich mit Maismehl behandelt, was nicht als Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen ist. *C. Mai.*

**Lucien Robin. Bestimmung des wahren Zuckers,**

**des reduzierenden Zuckers und der Stärke in den Schokoladen.** (Ann. Chim. anal. appl. **11**, 171 bis 175. 15./5. 1906. Paris.)

12 g geraspelter Schokolade werden im Mörser mit 115 ccm Wasser in Mengen von je 6—10 ccm angerieben, die Flüssigkeit jedesmal in einen Kolben von 250 ccm abgegossen, 5 ccm 5%iger Bleiessig zugesetzt und filtriert. Das Filtrat wird im 200 mm Rohr direkt und im 220 mm Rohr nach der Inversion polarisiert. Hierzu werden 50 ccm mit 5 ccm Salzsäure 10 Minuten auf 70° erhitzt und nach dem Erkalten auf 55 ccm gebracht. Die reduzierenden Zucker werden mit *Fehling'scher* Lösung bestimmt.

Zur Stärkebestimmung wird der auf dem Filter gebliebene Bleiniederschlag drei Stunden lang mit einer Mischung aus 80 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure am Rückflußkühler langsam gekocht, die Flüssigkeit in einen 500 ccm Kolben filtriert, das Filtrat 8—10 mal mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat auf 500 ccm aufgefüllt, worauf der reduzierende Zucker mit *Fehling'scher* Lösung bestimmt wird. *C. Mai.*

**H. Pellet. Bestimmung des kristallisierbaren Zuckers, des wirklichen Zuckers und der Stärke in den Schokoladen.** (Ann. Chim. anal. **11**, 207 bis 210. 15./6. 1906.)

Verf. macht verschiedene Abänderungsvorschläge zu dem Verfahren von *Robin* (Ann. Chim. anal. **11**, 171 [1906]). Er empfiehlt die Bestimmung des mittleren, vom unlöslichen Rückstand eingenommenen Volumens in einer bekannten Menge Schokolade. An Stelle von Bleiessig soll neutrales Bleiacetat genommen werden; von einer Lösung, die 300 g Bleiacetat im Liter enthält, genügen 3—4 ccm zur Fällung von 10—12 g Schokolade. Der Zucker ist als Invertzucker zu berechnen. Die Stärke ist mit Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure zu verzuckern. 1 g Stärke wird durch dreistündiges Erhitzen mit 8 g Schwefelsäure und 100 g Wasser im Wasserbad am Rückflußkühler völlig verzuckert. *C. Mai.*

**F. Bordas und Touplain. Verfahren zur Bestimmung der in Schokoladen und Kakao enthaltenen fremden Bestandteile.** (Ann. Chim. anal. **11**, 203—205. 15./6. 1906.)

Das Verfahren beruht darauf, eine Trennung der Bestandteile durch Flüssigkeiten von verschiedener Dichte zu bewirken, worin ein Teil untersinkt, während andere Teile schwimmen. Als solche Flüssigkeit dient Tetrachlorkohlenstoff und Mischungen davon mit Benzin, die Dichten von 1,6 bis 1,34 besitzen. Die zu prüfende Schokolade oder der Kakao ist vorher von fett- und wasserlöslichen Substanzen zu befreien, zu pulvern und zu trocknen. Die Trennung wird durch Anwendung der Zentrifuge erleichtert. Die einzelnen Bestandteile können auf dem Filter gesammelt, gewogen und mikroskopisch untersucht werden. Erdnußpreßkuchen z. B. sinken unter in Flüssigkeiten von 1,34 und schwimmen oben bei 1,435; Kakaokeime sinken bei 1,4 und schwimmen bei 1,44; reiner Kakao sinkt bei 1,44 und schwimmt bei 1,5; Kakaoschalen sinken bei 1,5 und schwimmen bei 1,53; Kartoffelstärke sinkt bei 1,51 und schwimmt bei 1,525; Ocker und Mineralsubstanzen sinken bei 1,6. Das Verfahren ist auch zur Untersuchung von Gewürzen u.-w. anwendbar.

*C. Mai.*



## II. 17. Farbenchemie.

**Verfahren zur Darstellung eines orangefarbenen Monoazofarbstoffes.** (Nr. 180 301. K. 22a. Vom 31./12. 1905 ab. A.-G. für Anilin-fabrikation in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines orangefarbenen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des o-Chlor-p-nitranilins mit  $\beta$ -Naphthol kombiniert bei Ausschluß oder bei Gegenwart eines Faserstoffes oder eines zur Farblackbildung geeigneten Substrates. —

*Beispiel:* 15 Teile  $\beta$ -Naphthol werden in der einem Molekül entsprechenden Menge Natronlauge und Wasser gelöst; die mit Eis gekühlte Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei sich das Naphthol in feiner Verteilung ausscheidet. Man läßt alsdann die aus 17,2 Teilen o-Chlor-p-nitranilin mittels 7 Teilen Nitrit in salzsaurer Lösung erhaltene Diazoverbindung einlaufen. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung vollendet und man filtriert, nach vorherigem kurzen Anwärmen, den Farbstoff ab, welcher entweder in der Form einer Paste direkt verwendet oder vorher getrocknet werden kann.

Oettinger.

**Verfahren zur Darstellung von löslichem Indigo (Indigodisulfosäure).** (Nr. 180 097. Kl. 22e. Vom 30./12. 1903 ab. Dr. B. W. Gerland in Accrington, England.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines festen, vollkommen löslichen und unmittelbar verwendbaren Produktes aus Indigo und Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß der Indigo mit der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch auf 120—130° erhitzt wird. —

Die Indigodisulfosäure wurde bisher in der Weise hergestellt, daß man den Indigo mit einem großen Überschuß von konz. Schwefelsäure, der die theoretisch berechnete Menge um das Zehn- und Mehrfache übertrifft, versetzt.

Oettinger.

**Verfahren zur Herstellung von Farblacken.** (Nr. 180 089. Kl. 22f. Vom 24./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Farblacken, darin bestehend, daß man Azofarbstoffe aus 1,8-Acidylaminonaphtholsulfosäuren nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt. —

Das vorliegende Verfahren ermöglicht, auf einem neuen Wege zu bleifreien, den Eosinlacken ähnlichen Lacken zu gelangen.

Oettinger.

**Verfahren zur Herstellung von konzentrierten flüssigen oder pastenförmigen Indigweißpräparaten.** (Nr. 174 127. Kl. 8m. Vom 22./6. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von konzentrierten flüssigen bzw. pastenförmigen Indigweiß- (Tolyl- oder Halogenindigweiß-) Präparaten, darin bestehend, daß man das betreffende Indigweißprodukt in konz. Zustande mit nicht wesentlich mehr als 1 Mol. Ätzkali in konz. Form zusammenbringt (bzw. durch Eindampfen im Vakuum in konz. Form bringt), wobei Ammoniak das Alkali-

hydrat teilweise vertreten und daneben auch im Überschuß verwendet werden kann. —

Während bei Anwendung von 2 Mol. konz. Alkalihydratlösung eine dicke steife, nicht mehr flüssige Paste erhalten wird, entsteht bei Verwendung nur eines Mol. eine dünnflüssige Masse. Bei Verwendung eines Überschusses von Ammoniak kann man direkt Küpen mit dem nötigen Alkalitätsgrad erhalten.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe.** (Nr. 170 475. Kl. 22d. Vom 7./3. 1905 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen einer Mischung von m-Phenylendiamin und m-Toluyldiamin mit Schwefel bei höheren Temperaturen und Nachbehandlung der direkt erhaltenen Schmelzprodukte mit Schwefelnatrium. —

Der erhaltene Farbstoff ist lebhaft gelbbraun mit starker gelber Übersicht und besitzt eine vorzügliche Waschechtheit, während beim Schmelzen von m-Toluyldiamin allein braune bis orangebraune Farbstoffe erhalten werden, und m-Phenylendiamin kein färbendes Produkt liefert. Durch Mischung der Einzelschmelzen läßt sich das Produkt des vorliegenden Verfahrens nicht erhalten.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffs.** (Nr. 171 118. Kl. 22d. Vom 12./5. 1905 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin. Zusatz zum Patente 166 865 vom 13./12. 1904<sup>1)</sup>; s. diese Z. 19, 636 [1906].)

*Patentanspruch:* Eine Abänderung des Verfahrens des Hauptpatents 166 865, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung von Acet-m-toluidin — an Stelle des in dem Hauptpatent verwendeten p-Toluidinderivates —, Benzidin und Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt. —

Der Farbstoff liefert ebenso, wie der des Hauptpatentes, klare, gelbe, waschechte Färbungen.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe.** (Nr. 171 871. Kl. 22d. Vom 25./5. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Schwefel bei Gegenwart oder Ausschluß eines geeigneten Verdünnungsmittels einwirken läßt auf das Reaktionsprodukt, welches durch Einwirkung von 2 Mol. Schwefelkohlenstoff auf 1 Mol. Toluyldiamin in siedender alkoholischer Lösung entsteht. —

Das Ausgangsmaterial ist seiner Konstitution nach noch nicht festgestellt, doch ist es verschieden von anderen aus Schwefelkohlenstoff und m-Toluyldiamin erhaltenen Produkten. Der Farbstoff liefert auf Baumwolle in salz- und schwefelalkalihaltinger Flotte gelbe Töne von großer Echtheit. Bei Anwendung von Verdünnungsmitteln, wie Benzidin und dgl. können etwas andere Töne erhalten werden. Von ähnlichen Farbstoffen (Patente 139 429, 144 762, 153 518, franz. Pat. 326 113), die

<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent 166 981; siehe diese Z. 19, 636 (1906).

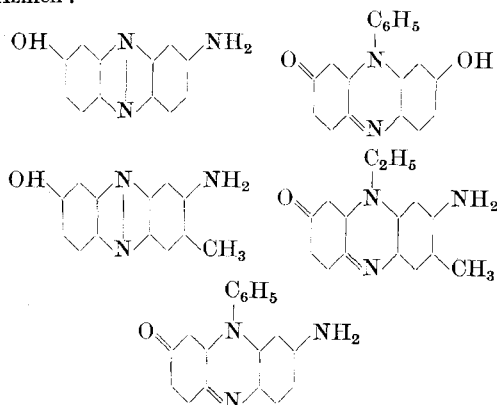
mehr bräunlichorange oder schwach schwefelgelb färben, ist das Produkt durch seine Nuance verschieden.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violett-rötlicher Schwefelfarbstoffe.** (Nr. 171 177. Kl. 22d. Vom 15./3. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentsanspruch:** Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violett-rötlicher Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man hydroxylierte Azine oder deren Alkyl- oder Arylderivate der Schwefelung mittels Alkalipolysulfid und Kupfer oder Kupferverbindungen unterwirft. —

Die Farbstoffe färben mit viel rötterer Nuance als die ohne Kupferzusatz erhaltenen (Patent 126 175) und besitzen größere Klarheit und Leuchtechtheit. Dies ist überraschend, da die Nuance durch Kupfer sonst von Blau nach Grün verschoben wird. Auch ist die Wirkung gänzlich verschieden von der beim Nachkupfern der Farbstoffe nach Patent 126 175. Wieder abweichend sind die Resultate beim Nachkupfern der vorliegenden Farbstoffe. Näher beschrieben sind die Farbstoffe aus folgenden Azinen:



Bei Verwendung solcher Derivate, die in der Aminogruppe alkyliert sind, werden blauere Farbstoffe erhalten.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung roter bis rotvioletter Schwefelfarbstoffe.** (Nr. 174 331. Kl. 22d. Gr. 3. Vom 15./3. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentsanspruch:** Verfahren zur Herstellung roter bis violetter Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Halogenderivate hydroxylierter Azine oder deren Alkyl- oder Arylderivate bzw. die daraus durch Umsetzung mit einem Metallsulfid erhältlichen, noch zu niedrig geschwefelten Derivate mit Schwefel und Schwefelalkalien unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen erhitzt. —

Die erhaltenen Produkte haben eine wesentlich röttere Nuance als die ohne Kupferzusatz hergestellten, und sind häufig auch klarer und echter, besonders gegen Licht. Dies ist insofern überraschend, als sonst das Kupfer die Nuance nach Grün hin verschiebt, wie dies auch beim nachträglichen Kupfern der bei der gewöhnlichen Schmelze erhaltenen Farbstoffe der Fall ist. Das Verfahren ist an einer großen Anzahl von Beispielen erläutert.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung von blauen Schwefelfarbstoffen.** (Nr. 172 079. Kl. 22d. Vom 24./8. 1905 ab. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M.)

**Patentsanspruch:** Verfahren zur Darstellung von blauen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man p'-Methyl- oder Äthylamino-m'-chlor-p-oxydiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt. —

Die Farbstoffe, die auch aus den Indophenolen erhalten werden können, von denen sich die Diphenylaminderivate ableiten, sind merkwürdigerweise chlorfrei. Wahrscheinlich wird das Chlor durch die SH-Gruppe ersetzt. Dieser Ersatz auf der Amido-seite von Diphenylaminderivaten ist noch nicht beobachtet worden, sondern nur ein solcher auf der Oxyseite und zwar in o-Stellung zur Hydroxylgruppe. Die Farbstoffe sind durch ihre blaue Nuance ausgezeichnet, während ähnliche Produkte aus den Diphenylaminderivaten aus oo-Dichlor-p-phenyldiamin und Phenolen (Patent 152 689) nur graugrüne bis graublaue Töne liefern, die erst beim Verhängen an der Luft in Violett übergehen. Die Färbungen der neuen Farbstoffe besitzen eine große Waschechtheit.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe.** (Nr. 172 016. Kl. 22d. Vom 27./10. 1903 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.)

**Patentsanspruch:** Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß alkylierte m-Aminophenolderivate mit aromatischen Aminen und Phenolen bei Gegenwart von Schwefel bzw. Schwefel abgebenden Substanzen erhitzt werden. —

Die Schmelzen können, in Schwefelalkali oder Alkali gelöst, direkt zum Färben Verwendung finden, oder die Farbstoffe werden aus den filtrierten Lösungen in üblicher Weise isoliert. Die Färbungen auf ungebeizter Baumwolle besitzen eine bemerkenswerte Echtheit, die durch Nachbehandeln mit Metallsalzen noch erhöht werden kann. Von den bisher bekannten Schwefelungsprodukten des m-Aminophenols (Patente 107 236 und 107 729) unterscheiden sich die vorliegenden durch die schöne, volle, rotbraune bis gelbbraune Nuance, von den Farbstoffen des brit. Pat. 23 312/1895 und des franz. Pat. 239 714 durch ihre Nuance, Löslichkeit und Intensität. Es können eine große Reihe von alkylierten Aminophenolderivaten verwendet werden, andererseits können p-Aminoacetanilid, m-Toluyldiamin, p-Toluidin, Resorcin, Pyrogallol, 2, 7-Dioxynaphtalin, Thioresorcin und andere Thioderivate usw. benutzt werden. Bei Benutzung von Thioverbindungen kann die Schwefelmenge reduziert werden.

Karsten.

## II. 19. Natürliche Farbstoffe.

**Eizaburo Ito. Das färbende Prinzip des japanischen Farbstoffs Fukugi und seine Anwendung auf Seide.** (Journ. College of Engineering d. Universität Tokio 2, 267—279. Kogakushi.)

Der vom Verf. untersuchte gelbe Farbstoff von phenolartigem Charakter entstammt der Rinde eines u. a. auf den japanischen Liu-Kiu-Inseln heimischen immergrünen Baumes, der *Garcinia spicata* oder



Fukugi genannt wird, und mit dessen Extrakt auch A. G. Perkin sich kürzlich beschäftigt hat. Während dieser dem von ihm Fukugetin genannten Farbstoff die Formel  $C_{17}H_{12}O_7$  zuschreibt, glaubt Verf. aus seinen Analysenwerten auf die Formel  $C_{20}H_{16}O_7$  schließen zu können; durch Acetylierung können anscheinend zwei Acetylgruppen eingeführt werden. Verf. hat sich eingehend mit der Gewinnung und Anwendung des Farbstoffs befaßt. Für das gereinigte Produkt, das beim Färben gewisse Vorteile bietet, bringt er den Namen Fukugiflaavin in Vorschlag. Verf. hat Seide mit verschiedenen Beizen vorbehandelt und darauf ausgefärbt, andererseits auch nach dem Einbadverfahren gearbeitet. Letzterem Verfahren gibt er für Aluminiumbeize wegen des glänzenderen Farbentons den Vorzug. Von den übrigen Beizen ist besonders die Chrombeize durch besondere Echtheit gegen Licht, Seife und Soda ausgezeichnet (echter als Beizengelb G), doch ist der Farbenton gegenüber dem feurigen Gelb des Tonerdelackes etwas trübe und merklich nach einem kräftigen Gelboliv oder Gelbbraun verschoben. Bucherer.

**L. d'Andiran. Über das Isohämatein, einen braunen Farbstoff aus dem Campecheholz, und eine neue Anwendung desselben im Zeugdruck.** (Veröff. ind. Ges. Mülh. 75, 385—388. Mülhausen i. E.)

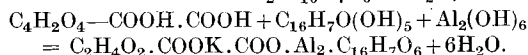
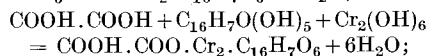
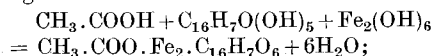
Bei der Einwirkung von konz.  $H_2SO_4$  auf das Hämatein entsteht, wie Hummel und Perkin bereits vor längerer Zeit gefunden haben, aus dem Hämatein,  $C_{16}H_{12}O_6$ , das Sulfat des Isohämateins,  $C_{16}H_{11}O_5SO_4H$ , das in Wasser fast unlöslich ist und beim Färben wesentlich andere Eigenschaften aufweist wie das Ausgangsprodukt. Verf. hat nun gefunden, daß die Schwierigkeiten, die sich der technischen Verwendung des Isohämateins infolge seiner Schwerlöslichkeit bisher entgegengestellt haben, beseitigen lassen, wenn man das Isohämatein, ähnlich wie das Naphtazarin usw., in Form seiner Bisulfitverbindung verwendet, die genügende Löslichkeit besitzt, um sie in der üblichen Weise in Verbindung mit Metallbeizen auf Baumwolle zu färben. Von den Lacken hat sich der Chromlack als besonders wertvoll erwiesen. Derselbe besitzt einen intensiven braunen Ton, ist genügend echt und besitzt in einigen Punkten sogar Vorzüge von den Alizarinfarben. Die Verwendung des neuen Farbstoffs im Zeugdruck kann gleichzeitig mit anderen Farbstoffen erfolgen. Ähnlich dem Isohämatein verhält sich das Isobrasilein (aus

dem Brasilein des Rotholzes), indem sich gleichfalls eine lösliche Bisulfitverbindung bildet. Die technische Verwertung dieser Beobachtung scheiterte bisher an der Schwierigkeit, das Brasilein in einfacher Weise rein zu gewinnen. Bucherer.

**Verfahren zur Darstellung von Doppelverbindungen organischer Säuren oder deren sauren Alkalisalzen mit Hämatein und Metalloxyden.** (Nr. 166 087. Kl. 22e. Vom 7./4. 1904 ab. Richard Haack in Godesberg a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Doppelverbindungen organischer Säuren oder deren sauren Alkalisalzen mit Hämatein und Metalloxyden dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen Säuren in Gegenwart molekularer Mengen der Metalloxyde bzw. die Salze der organischen Säuren mit den Metalloxyden auf das Hämatein in äquivalenten Mengen einwirken läßt.

Es bildet sich beispielsweise nach den Gleichungen:



neutrales essigsäures Eisenhämateat bzw. saures oxalsäures Chromhämateat und neutrales weinsaures Kaliumaluminiumhämateat. Man geht von reinem Hämatein aus, das aus dem Hämatoxylin mittels salpetriger Säure in alkalischer Lösung und Ausfällen mittels Salz- oder Essigsäure gewonnen wird. Das Hämatein wird in Wasser gelöst und bei etwa 60—70° mit der äquivalenten Menge der organischen Säure, die das Metallhydroxyd gelöst enthält, versetzt. Die erhaltenen Doppelverbindungen sind in angesäuertem Wasser lösliche, direkt färbende Farbstoffe. Von den bisher bekannten aus Hämatein erhältlichen Lacken unterscheiden sie sich dadurch, daß sie in reinem Wasser unlöslich sind, während die bekannten Lacke erst auf der Faser mit dieser unlösliche Verbindungen liefern. Auch sind die Farbtöne andere, indem z. B. die oben erwähnte Eisenverbindung auf Seide ein schönes reines Silbergrau und bei größerer Konzentration graue bis grauschwarze und tiefschwarze Töne liefert, während der Blauholzeisenlack stets ein nur mit der Konzentration tiefer werdendes Blauschwarz ergibt. Karsten.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**Golddausbeute i. J. 1906.** Für ganz Australien ist die Ausbeute i. J. 1906 auf 3 964 843 Unzen Feingold im Werte von 16 850 582 gegen 4 141 748 Unzen im Werte von 17 602 429 Pfd. Sterl. i. J. 1905 zu schätzen. Die Golddausbeute der Transvaalminen berechnet sich für 1906 auf 24 579 987 (1905 20 802 074, 1904 16 054 809, und

1903 12 589 247) Pfd. Sterl. Für Transvaal hat also das Jahr 1906 einen neuen Rekord der Gold-erzeugung geschaffen. Es wird berechnet, daß aus den Transvaalminen seit ihrem Bestehen (1884) bis jetzt für rund 170 000 000 Pfd. Sterl. Gold herausgeholt worden ist.

**Neu-York.** Der amerikanische Generalkonsul in Brüssel, Geo. W. Roosevelt, teilt in einem nach Washington erstatteten Berichte mit, daß H. Monge und C. Arzano in Brüssel eine Fa-