

Diese Substanz war, gleichwohl, keine Handelsseife, sondern besaß annähernd die Zusammensetzung einer Seifenmasse, wie sie etwa bei der Fabrikation von Toilettenseifen in die Piliermaschine gebracht wird.

Die eben beschriebenen Versuche haben nicht die Schwierigkeit beseitigt, die sich mir gegen die unbedingte Annahme der M e r k l e n s c h e n Anschauungen darzubieten scheint. Vorläufig ist es mir unmöglich, seine Angabe, sechs Handelseifen mit höherem Seifengehalt als 69% erhalten zu haben, mit meiner eigenen Erfahrung in Einklang zu bringen.

Offenbar kann diese Schwierigkeit, wobei ich

von unbedeutenden Details, wie dem Einflusse der stets vorhandenen Metallseifen usw., völlig absehen, nur durch weitere Versuche beseitigt werden. Wie aber auch immer das Resultat neuer Experimente ausfallen mag, M e r k l e n s Anschauungen können nicht verfehlt, zu neuen Forschungen über die Zusammensetzung der Seife anzuregen und so die Seifenfabrikation, die nur zu lange als eine Kunst betrachtet wurde, zu dem Range einer wissenschaftlich gut begründeten Industrie zu erheben, deren Operationen den Gesetzen der chemischen Massenwirkung, der Phasenregel und der modernen Kolloidechemie unterliegen.

Referate.

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

H. Kinder. Fehlerquellen bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens mit Permanganat. (Chem.-Ztg. 30, 631—632. 27./1. 1906. Ruhrort.)

Bei der Titerstellung der Permanganatlösung ist darauf zu achten, daß sie unter denselben Bedingungen geschieht, wie solche bei der Titration von Eisenerzproben vorliegen. Es war z. B. der Titer einer Permanganatlösung nach R e i n h a r d t auf weiches Flußeisen gestellt gleich 0,01001 g Fe, auf Tetraoxalat gestellt gleich 0,010187 g Fe und auf Ferroammoniumsulfat gestellt gleich 0,01018 g Fe. Die Gehaltsbestimmung einer Eisenlösung durch Fällen mit Ammoniak und gewichtsanalytischer Bestimmung als Eisenoxyd, wie M e i n e k e empfiehlt ist nicht einwandfrei, weil Tonerde mit fallen kann. Die Titerstellung der Permanganatlösung auf Eisendraht ist nicht empfehlenswert, weil ein solcher Draht kaum rostfrei zu bekommen ist; gut geeignet sind dagegen Bohrspäne aus einem Stabe aus reinem Flußeisen. Um den Carbidgehalt der Späne unschädlich zu machen, gibt man beim Lösen des Eisens etwas chlorsaures Kalium hinzu; nach dem Auskochen des Chlors ist die Lösung zur Gehaltsbestimmung fertig. Bei der Gehaltsbestimmung von Eisenerzen sind Kupfer und Arsen vorher durch Schwefelwasserstoff zu entfernen; organische Substanzen und Schwefel werden durch Rösten entfernt. Muß das Erz durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen werden, so ist darauf zu achten, daß die Lösung nicht durch Platin verunreinigt ist. Bei der Titration nach der R e i n h a r d t s c h e n Methode muß die mit Zinnchlorür reduzierte Flüssigkeit nach dem Zusatz von Quecksilberchlorid wenigstens 25 Sekunden in mäßiger Bewegung erhalten werden, ehe sie in das mit Mangansulfat versetzte Wasser gegossen wird, weil die Reaktion zwischen dem überschüssigen Zinnchlorür und dem Quecksilberchlorid nicht momentan zu Ende geht.

V.

Wilhelm Schulte. Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen. (Stahl u. Eisen 26, 985—991. 15./8. 1906.)

Die Anwendung von starker Salzsäure vom spez.

Gew. 1,19 bei der Schwefelbestimmung im Eisen wurde bereits von C. R e i n h a r d t (Stahl u. Eisen 10, 430 [1890]) und W. S c h i n d l e r (diese Z. 6, 11 [1893]) empfohlen. Durch eine größere Reihe von Versuchen konnte Verf. nun feststellen, daß beim Auflösen in viel starker HCl (1,19) praktisch kein organischer Schwefel entweicht, sondern der flüchtige Schwefel so gut wie ausschließlich in Form von H_2S entbunden wird. Das Glühen der entwickelten Gase ist daher überflüssig. Ein zwischen Auflösungskolben und Vorlage befindlicher Kochkolben enthält destilliertes Wasser, das selbst beim Sieden die mechanisch mitgerissene HCl zurück hält. Der Boden des Auflösungskolbens befindet sich 6 cm über dem obersten Rande des Bunsenbrenners. Die zwei erforderlichen Lösungen werden in folgender Weise hergestellt: I. 25 g Kadmiumacetat (oder billiger, doch gleich gut: 5 g Kadmiumacetat und 20 g Zinkacetat) werden in einer Literflasche mit 250 ccm destilliertem Wasser und 250 ccm Eisessig auf dem Wasserbade unter Erwärmung gelöst, die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser auf 1 l gebracht und filtriert. II. 120 g kristallisierte Kupfervitriol, gut zerrieben, werden in einer Porzellanschale mit 800 ccm destilliertem Wasser und 120 ccm konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade unter Umrühren gelöst, die Lösung in eine Literflasche gegossen, abgekühlt, auf 1 l aufgefüllt und filtriert. Die Arbeitsweise nach der jetzt vereinfachten H_2S -Cds-CuO-Methode wird eingehend beschrieben. Der einfache Apparat wird von der Firma C. G e r h a r d t, Bonn, geliefert. Ditz.

Jacob Petrén. Schwefelbestimmung im Eisen. (Jernkontoret Annaler 1905, nach Stahl u. Eisen 26, 544—545. 1./5. 1906.)

Verf. hat die verschiedenen Schwefelbestimmungsmethoden einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Bei den Methoden der direkten Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure und der Bestimmung der letzteren als $BaSO_4$ wurde gefunden, daß die Oxydation vollständig ist, wenn man zum Lösen HCl und $KClO_3$ verwendet und nach T a m m das Eisen zu der kochenden Lösung setzt, und zwar eingeschlossen in einem Röhrchen. Die Fällung des $BaSO_4$ erfolgt am besten in der Kälte bei Anwesenheit von 5—10 ccm Salzsäure in 200 ccm Flüssigkeit; man läßt 24—48 Stunden stehen. Es lassen sich Genauigkeiten von 0,002—0,003% erreichen.

Die Methoden, bei denen der Schwefel durch Lösen des Eisens in Säuren in H_2S übergeführt wird, geben die gleichen Resultate, weil auch die Fehler dieselben sind, nämlich eine unvollständige Überführung des Schwefels in H_2S bei der Auflösung des Eisens. Nach dem Verf. bilden sich organische Schwefelverbindungen, die im geheizten Rohre nicht zersetzt sind. Bei Gegenwart von As, W, Mo könnten vielleicht auch unzersetzbare Metall-sulfide entstehen. Die Verwendung eines geheizten Rohres ist ohne Bedeutung, da die organischen Schwefelverbindungen im Lösungskolben bleiben. H_2SO_4 gibt bedeutend geringere Mengen H_2S als HCl, eine Mischung von beiden ein wenig mehr als HCl allein. Die Konzentration der Salzsäure spielt eine große Rolle, Säure von 1,19 spez. Gew. gibt höhere Werte als solche von 1,12 spez. Gew. Auch die Temperatur ist von Einfluß, bei starkem Kochen sind die Werte höher. Richtige Resultate erhält man, wenn man kochend mit verdünnter HCl oder kalt mit konz. HCl löst; im letzteren Falle bilden sich keine organischen Schwefelverbindungen. Zum Schlusse wird die kolorimetrische Bestimmung nach Wiborg h besprochen. Ditz.

C. Reinhardt. Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen mit besonderer Berücksichtigung des maßanalytischen Verfahrens. (Stahl u. Eisen 26, 799—806. 1./7. 1906.)

Die maßanalytische Bestimmung des Schwefels im Roheisen oder Stahl beruht auf der Zersetzung mit HCl (spez. Gew. 1,19), Auffangen der entwickelten Gase in ammoniakalischer Kadmiumacetatlösung, Behandlung des abfiltrierten Kadmiumsulfids mit einem Überschusse von Jodlösung von bekanntem Gehalt unter Zusatz von Salzsäure und Rücktritration des Jodüberschusses mit $Na_2S_2O_3$ unter Zusatz von Stärkelösung. Verf. beschreibt an der Hand von Zeichnungen eingehend den verwendeten Apparat, ferner die Darstellung der erforderlichen Lösungen und die Ausführung der Bestimmung. Schließlich wird die Titerstellung der jodometrischen Maßflüssigkeiten besprochen. Ditz.

E. Jabonay. Bestimmung von Kohlenstoff in Eisenlegierungen. (Rev. chim. pure et appl. 9, 178 bis 180. 13./5. 1906.)

Am einfachsten und genauesten wird der Kohlenstoff in Eisenlegierungen durch direkte Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmt. Der Verf. empfiehlt, den Sauerstoff aus Oxyolith zu entwickeln. Zur Erhitzung des Verbrennungsrohres diente ein elektrischer Ofen von Heraeus, Modell C₂. Um eine leichte und vollständige Verbrennung zu erzielen, wird das betreffende Metall zweckmäßig innig mit Wismutoxyd, Bi₂O₃, gemischt; man wendet für die Verbrennung an:

Ferrowolfram (unter 1% C).	3	g	
Ferrowolfram (1—5% C) ...	1	g	
Ferrovanadin	1	g	
Ferrotitan	1	g	
Ferrochrom (5—10% C) ...	0,5	g + 1,5	g Bi ₂ O ₃
Ferrochrom (unter 5% C) ..	1	g + 3	g „
Ferromangan	0,5	g + 1,5	g „
Ferromolybdän	1	g + 1	g „
Ferrosilicium (25—33% Si) .	0,5	g + 5	g „
Ferrosilicium (50% Si)	0,5	g + 10	g „
Ferrosilicium (75—85% Si) .	0,5	g + 16	g „

V.

W. Funk. Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Acetatverfahren. (Z. anal. Chem. 45, 181—196. April 1906. Freiberg.)

Die Metallchloridlösung wird, unter Zusatz von etwa 0,35 g Kaliumchlorid auf 0,1 g Eisen, in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade eingedampft, darauf der Rückstand oberflächlich zerrieben, noch einige Minuten erhitzt und dann in 10—20 ccm Wasser gelöst. Man braucht mit dem Verjagen der freien Säure nicht übermäßig behutsam zu sein: es soll sogar eine geringe Menge zurückbleiben zur Bildung freier Essigsäure, wofür man dann letztere als solche nicht zugibt. Hierauf gibt man zur konz. Ferrilösung die anderthalbfache bis doppelte Menge des theoretisch erforderlichen Natriumacetates zu. Letzteres hat man in Wasser gelöst und die Lösung, wenn nötig, schwach mit Essigsäure angesäuert. Nun verdünnt man, bei 0,2 g Eisen auf 400—500 ccm, erhitzt unter Umrühren allmählich auf 60—70°, bei welcher Temperatur der Niederschlag sich abscheidet, läßt absitzen, dekantiert, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht mit heißem Wasser aus. Wr.

W. Funk. Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Formiatverfahren. (Z. anal. Chem. 45, 489—504. Juli 1906. [Oktober 1905.].) Freiberg i. S.)

Die Lösung der Metalle wird in einer Schale unter Zusatz von zwei Molekülen Ammoniumchlorid auf ein Atom Eisen auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand oberflächlich zerrieben und noch kurze Zeit erhitzt, in wenig Wasser aufgenommen und die doppelte bis dreifache Menge des zur Ausfällung des Eisens theoretisch erforderlichen Ammoniumformiats zugesetzt. Hierauf wird so weit verdünnt, daß der Gehalt der Lösung an Ammoniumformiat nicht kleiner wird als $1/_{500}$ bis $1/_{800}$, dann erhitzt, bis ein Niederschlag entsteht, und nun unter Umrühren stark verdünnte Ammoniaklösung tropfenweise zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagiert, und das erste Wölkchen von andersfarbigem Metallhydroxydul entsteht. Nach einer Minute läßt man absitzen, filtriert und wäscht mit heißer Ammoniumformiatlösung (0,1—0,2%ig) aus; der getrocknete Niederschlag wird im bedeckten Tiegel vorsichtig erwärmt, zum Schluß stark geglüht. Nach dem Wägen wird das Eiseoxyd mit Salpetersäure befeuchtet und zur Kontrolle nochmals gebrannt und gewogen. Wr.

W. Funk. Die Trennung des Eisens und Mangans von Nickel und Kobalt durch Behandeln ihrer Sulfide mit verd. Säuren. (Z. anal. Chem. 45, 562—570. September [Januar] 1906. Freiberg i. S.)

Zur Trennung des Eisens von Mangan, Nickel und Kobalt wendet man das Formiatverfahren an und trennt sodann Mangan von Nickel und Kobalt auf folgende Weise: Man fällt die erhitzte, auf 200 ccm etwa 0,1 g Nickel oder Kobalt und 2% Ammoniumchlorid oder -sulfat enthaltende Lösung mit Schwefelammon in möglichst geringem Überschuß, läßt absitzen und die Flüssigkeit sich abkühlen. Nun setzt man etwas $1/2$ -n. Amiensäure zu, bis das Schwefelmangan gelöst ist, der übrige Niederschlag sich leicht absetzt und die Flüssigkeit nur noch durch Schwefel getrübt erscheint. Die Lösung soll etwa

1% freie Säure enthalten. Nun wird unter Umrühren in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann sofort filtriert und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Das Filtrat wird zur Abscheidung der geringen mit in Lösung gegangenen Mengen Nickel und Kobalt in gleicher Weise behandelt. Hat man vorher das Eisen nach dem Acetatverfahren ausgefällt, so wird man zweckmäßig Nickel und Kobalt mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer statt ameisensaurer Lösung abscheiden.

Wr.

D. L. Randall. Das Verhalten von Ferrichlorid im Zinkreduktor. (Z. anorg. Chem. 48, 389—392.

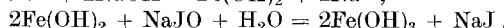
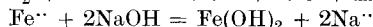
3./3. [23./1.] 1906. New-Haven, U. S. A.)¹⁾.

Ferrichlorid läßt sich mit dem Jones'schen Reduktor (amalgamiertem Zink) reduzieren und mit Permanganat titrieren. Die Lösung muß hinreichend verdünnt sein und Manganosulfat enthalten. Ein kleiner Überschuß von Salzsäure stört die Reaktion nicht, bei größerer Verdünnung als 11 können ohne Schaden 25 ccm konzentriertester Säure zugegen sein.

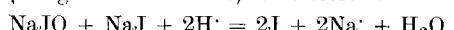
Sieverts.

E. Rupp und M. Horn. Über die Titration von Ferrosalzen mit Alkalihypojodit. (Ar. d. Pharmacie 244, 571—575. 16./10. [21./10.] 1906. Marburg.)

Verff. haben eine Methode zur Bestimmung der Ferrosalze ausgearbeitet, die nicht viel mehr Zeit als die Permanganatmethode beansprucht und nicht wie diese durch Chlorionen störend beeinflußt wird. Die neue Methode beruht auf der Titration der neutralen oder mäßig sauren Eisensalzlösung mit alkalischer Jodlösung. Hierbei scheidet sich das Ferrosol in Form von Ferrihydroxyd gemäß folgender Gleichung ab:



Um nun den Überschuß von Hypojodit bzw. Jod zurückzubestimmen, ist ersteres durch Säurezusatz (Essig- oder Oxalsäure) zu zerstören :



Gleichzeitig hiermit geht das Ferrihydroxyd in Lösung, so daß das klare Gemisch ohne Schwierigkeit mit Thiosulfat nebst Stärkelösung als Indicator titrierbar ist. Die Resultate sind sehr scharfe. Ammoniumsalze stören. Die genaue Arbeitsvorschrift ist im Original ersichtlich.

Fr.

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Metallreaktionen. Eine neue Reaktion des Nickels.

(Chem.-Ztg. 30, 556—557. 6./6. 1906.)

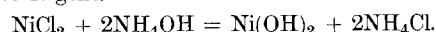
Verreibt man ein wenig wasserfreies Nickelsulfat — oder auch Nickelnitrat oder -chlorür — mit etwas Methylaminchlorhydrat und erhitzt die Mischung, bis weiße Dämpfe sublimieren, so entsteht allmählich eine intensiv dunkelblaue Färbung, die beim Abkühlen wieder verschwindet, bei erneutem Erhitzen wieder erscheint, solange noch Methylaminchlorhydrat vorhanden ist. 0,1 mg Nickel konnte mit dieser Reaktion genau nachgewiesen werden. Kobalt verhält sich beim Erhitzen mit Methylaminchlorhydrat ähnlich, aber die blaue Färbung verschwindet nicht beim Erkalten.

V.

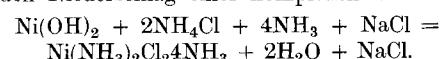
¹⁾ Aus dem Amer. Journ. of Science (Silliman) übersetzt.

G. Maderna. Über die Trennung des Nickels. (Annuario Società chimica di Milano 12, 133.)

Frasch hat neuerdings (D. R. P. 146 363) eine Methode für die Darstellung von Nickel vorgeschlagen, welche sich auf die Behandlung einer Lösung von Nickelchlorür mit Ammoniak in Gegenwart von Natriumchlorid gründet. Wenn man eine Nickelchlorürlösung mit Ammoniak behandelt, findet folgende Reaktion statt:



Fügt man nun eine stark ammoniakalische Lösung von Natriumchlorid hinzu, so erhält man einen blauen Niederschlag einer komplexen Verbindung



Da Frasch mit dieser Methode fast quantitative Resultate erreicht hat, so hat Verf. versucht, diese Methode auch analytisch zu verwenden. Dies ist leider nicht möglich. Eine quantitative Trennung findet indessen statt, wenn eine alkoholische Lösung von Nickelchlorür mit gasförmigem Ammoniak behandelt wird.

Bolis.

N. O. Orlow. Zur Technik der Analyse von Platinmetallen. (Chem.-Ztg. 30, 714—715. 21./7. 1906. St. Petersburg.)

I. Über die Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds auf Osmium. Während Platin, Iridium, Ruthenium und Rhodium sich gegen Wasserstoffsuperoxyd wirklich als Katalysatoren verhalten, scheint Osmium unter denselben Umständen merklich in Lösung zu gehen. Osmiumhydroxyd — $\text{Os}(\text{OH})_4$ — löst sich schnell in Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Tetroxyd; durch Osmiumsäure geschwärzte histologische Präparate werden durch Wasserstoffsuperoxyd allmählich entfärbt. Fällt man die Platinmetalle durch Zink oder Magnesium, so kann man den Niederschlage durch Wasserstoffsuperoxyd Osmium entziehen, die anderen Metalle bleiben ungelöst.

II. Über die Wirkung des Jodsilbers auf Palladiumchlorid. Wird eine Lösung von Metallechloriden mit frisch gefälltem Silberjodid behandelt, so verwandelt sich nur Palladiumchlorid in schwarzes Jodid, während andere Platinmetalle in Lösung bleiben. Aus dem schwarzen Niederschlage läßt sich Palladium mittels Jodkalium- oder Rhodankaliumlösung ausziehen oder durch Erhitzen und nachherige Behandlung mit Königswasser in Lösung bringen.

V.

F. von Konek. Einige Beobachtungen über elementaranalytische Aschebestimmungen. (Chem.-Ztg. 30, 567—568. 9./6. 1906. Budapest.)

Bei der Elementaranalyse nach von Konek ist hinter dem Verbrennungsschiffchen eine Kupferspirale nicht nötig; man kann daher nach beendigter Verbrennung die Schiffchen zurückwagen und so eine Aschebestimmung ausführen. Der Verf. beobachtete nun, daß die so erhaltenen Werte immer erheblich höher sind, als die bei gewöhnlicher Veraschung erhaltenen. Bei Kohlen z. B. betrug die Differenz 0,3—3,3% bei Verwendung von Platinschiffchen; beim Arbeiten mit Porzellanschiffchen waren die Differenzen kleiner, aber immer noch erheblich. Die Differenzen werden zurückgeführt auf das verschiedene Verhalten der Ascheteilchen bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen

Gasen, wobei besonders die verschiedenen starke Dissoziation der Erdalkali- und Alkalicarbonate in Betracht kommt. Beim Platin kommt auch die Sauerstoffabsorption des glühenden Metalls in Frage.

V.

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

Der Verf. hat mit dem von Heraeus konstruierten elektrisch geheizten Verbrennungsofen für Elementaranalyse seit drei Jahren regelmäßig gearbeitet. Der Ofen hat sich in jeder Beziehung sowohl bei leicht flüchtigen wie auch bei schwer verbrennlichen Substanzen bestens bewährt; eine Abnutzung desselben ist bei sachgemäßer Behandlung kaum zu bemerken. In einer Fußnote bemerkt der Verf., daß sich 100%iger Alkohol leicht und sicher durch 1—2stündiges Kochen von 96%igem Alkohol mit überschüssigem, 2—10%igem Magnesiumamalgam und Abdestillieren von dem entstehenden Quecksilber und Magnesiumhydroxyd bereiten läßt.

V.

H. Seibert. Aschenbestimmung im elektrisch geheizten Elementaranalysenofen. (Chem.-Ztg. **30**, 965 [1906].)

Der Verf. teilt seine Erfahrungen bei vergleichenden Aschenbestimmungen mit, die ungefähr bei derselben Temperatur im elektrischen Elementaranalysenofen, im geheizten Muffelofen und in der calorimetrischen Bombe ausgeführt wurden. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Hauptresultate sind kurz folgende: In Übereinstimmung mit v. Koneck¹⁾ findet Verf. im elektrischen Ofen einen ca. 0,25% höheren Aschengehalt als beim Ausglühen derselben Asche an der Luft. Die Abweichung wird darauf zurückgeführt, daß beim Nachglühen der Asche an der Luft, wobei etwa 1000° erreicht werden, ein Teil der Asche als CO₂ oder Kali entweicht. Die von v. Koneck behauptete Okklusion von Sauerstoff konnte nicht bestätigt werden. Die von diesem beobachteten Fehler sind vielmehr darauf zurückzuführen, daß sich allmählich in Platin und Porzellanschiffchen eine Schicht von Eisenoxyd usw. einbrennt, welche einen verschiedenen Sauerstoffgehalt, also auch ein verschiedenes Gewicht hat, je nachdem sie an der Luft oder im Sauerstoffstrom ausgeglüht wurde. Dieser Fehler läßt sich natürlich leicht dadurch vermeiden, daß das Schiffchen schon vor der Analyse im Sauerstoffstrom ausgeglüht wird.

Liesche.

Charles J. Robinson. Die Verbrennung von Halogenverbindungen in Gegenwart von Kupferoxyd.

(Am. Chem. J. **35**, 531—533. April 1906.)

Um bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Halogenverbindungen die gewöhnliche, mit Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsrohre benutzen zu können, wendet Verf. eine Bleichromatpatrone an, ähnlich der von Morse und Taylor (Am. Chem. J. **33**, 602) bei der Analyse von Schwefelverbindungen benutzten. Ein Stück starkes Kupferdrahtnetz wird zu einem hohlen Zylinder von 6—7 cm Länge zusammengerollt und dieser mit Bleichromat gefüllt. Die Enden werden mit Kupferdraht verschlossen und zur leichteren

Handhabung mit Ösen versehen. Die Kupferenteile werden oxydiert. Bei der Analyse liegt die Patrone vor dem Schiffchen und muß gut erhitzt werden, ehe die Zersetzung der Substanz beginnt. Eine Patrone reicht für mehrere Bestimmungen aus. Auch für Stickstoffbestimmungen kann sie benutzt werden.

Wr.

Hugo Schiff. Zur Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen. (Z. anal. Chem. **45**, 571 bis 572. September [Januar] 1906. Florenz.)

Verf. erinnert an eine frühere Veröffentlichung (Liebigs Ann. **195**, 293) von ihm, nach welcher zur Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen diese in einem, in einen größeren Platinriegel umgekehrt eingesetzten kleineren Tiegel durch Erhitzen mit Alkali zersetzt werden. Als Zersetzungsmasse dient reines, wasserfreies Natriumcarbonat. Der Zwischenraum zwischen den Tiegeln wird ebenfalls mit diesem Carbonat ausgefüllt. Man erhitzt bei aufgelegtem Deckel erst mit kleiner, dann mit größerer Flamme in 20—30 Minuten bis zum schwachen Glühen, nicht zum Schmelzen. Der abgekühlte Tiegelinhalt wird in einem 1½ cm hoch mit Wasser gefüllten Becherglas durch vorsichtiges Auftröpfen von Salpetersäure gelöst, die Lösung mit überschüssiger 1/10-n. Silberlösung versetzt, in ein Meßkölbchen (200 ccm Inhalt) filtriert und in 50 ccm der Überschuß von Silber nach V o l h a r d zurücktitriert. Bei Jodbestimmungen muß die Silberlösung vor dem Lösen in Salpetersäure zugesetzt werden.

Wr.

W. Vaubel und O. Scheuer. Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen. (Chem.-Ztg. **30**, 167—168. 24./2. 1906. Darmstadt.)

Die Verff. haben die Halogene in organischen Verbindungen durch Austreiben mit konz. Schwefelsäure zu bestimmen gesucht; bei einer ganzen Reihe von Substanzen gab die Methode gute Resultate. Die Ausführung der Bestimmung erfolgte in einem Fraktionierkolben von ca. 150—200 ccm Inhalt mit tief angesetztem, etwas nach oben gebogenem Ansatzrohr. Angewandt wurden 0,2—0,5 g Substanz, 30—50 ccm konz. Schwefelsäure wurden durch einen Scheidetrichter einfließen gelassen, dann wurde langsam erwärmt, und schließlich wurden die letzten Reste der Halogene durch einen langsamen Luftstrom in die mit Silbernitratlösung beschickte Vorlage — eine V o l h a r d sche Flasche mit 3 Kugeln — übergetrieben. Damit genügend schweflige Säure zur Reduktion von Halogensauerstoffverbindungen vorhanden ist, wird etwas Filterpapier mit in den Zersetzungskolben gegeben. Das ausgeschiedene Halogensilber wird durch Kochen mit Salpetersäure von schwefligsaurem Silber befreit und dann wie üblich weiter behandelt. — Bei Substanzen, die flüchtig und wenig angreifbar sind, versagt diese Methode.

V.

H. Volkholz. Notiz zur Stickstoffbestimmung nach Jodbaur. (Chem.-Ztg. **30**, 370. 21./4. 1906. Cöslin.)

Anstatt bei der Stickstoffbestimmung nach Jodbaur den Zinkstaub unter Kühlung in die Säure einzutragen, kann man einfacher so verfahren, daß man im Moment des jedesmaligen portionsweisen Zinkstaubzusatzes durch starkes drehendes Schütteln des Aufschlußkolbens für eine sofortige gleich-

¹⁾ Chem.-Ztg. **30**, 567 [1906]; s. Ref. S. 959.

mäßige Verteilung des Zinkstaubes in der Säure sorgt. Die Reduktion geht fast ohne Gasentwicklung vor sich, und die Resultate sind übereinstimmend mit den unter „Kühlung“ gewonnenen. V.

Vladimir Stanek. Über eine Verbesserung des Verfahrens zur Stickstoffbestimmung in Aminosäuren. (Ber. Vers. Stat. f. Zuckerind. in Prag 10, 108—115 [1905].)

Verf. benutzt zur Zersetzung der Aminosäure eine Lösung, welche durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf rauchende Salzsäure entsteht und wahrscheinlich Nitrosylchlorid enthält. Der entstehende Stickstoff wird volumetrisch bestimmt.

pr.

L. Rosenthaler. Alkalische Quecksilberjodidlösung als Reagens auf Hydroxylgruppen. (Ar. d. Pharmacie 244, 373—375. 22./9. [15./8.] 1906. Straßburg.)

Neßler'sches Reagens wird von allen Stoffen mit primär- oder sekundär-alkoholischer Hydroxylgruppe mit Ausnahme von Benzhydrol, Oktyl- und Cetylalkohol bei einminutenlangem Erhitzen nach eingetretenem Sieden reduziert. Die drei letztgenannten Stoffe brauchen einige Stunden zur Oxydation. Stoffe mit tertiär-alkoholischem Hydroxyl reduzieren Neßler'sches Reagens nicht. Das Verhalten von Stoffen mit phenolischen Gruppen gegen erwähntes Reagens ist verschieden. Keine Reduktion bewirken Phenol, Salicylsäure, Guajakol, Thymol, Resorcin, Phloroglucin und Orcin. Die anderen Phenole wirken reduzierend, o- und p-Xylenole und Kreosol äußerst schwach, Hydrochinon, Brenzkatechin und Gallussäure stark. Neßler'sches Reagens lässt sich sonach zur Prüfung auf primär- und sekundäralkoholische Hydroxylgruppen und zur Unterscheidung dieser von tertiären anwenden. Die Aldehydgruppe der Oxyaldehyde ist vor der Prüfung auf Alkoholgruppen zu oxydieren. Neßler'sches Reagens kann weiter zur Prüfung des Amylenhydrates auf Gärungsmethylalkohol und der Zitronensäure auf Weinstinsäure benutzt werden. Schließlich ist noch Vorsicht bei der Verwendung alkalischer Quecksilberjodidlösungen zum Nachweis und zur Bestimmung des Zuckers in der Harnanalyse geboten. Ähnlich wie Neßler'sches Reagens verhält sich die Sachsse'sche Flüssigkeit; nicht verwendbar hierzu ist die nach Knappe genannte alkalische Quecksilbercyanidlösung. Fr.

A. Reychter. Mitteilung über das Studium der Reaktionen, welche zu der Bildung von magnesiumorganischen Verbindungen führen. (Bll. Soc. chim. de Belgique 20, 249—252. August [15./7.] 1906. Saint-Nicolas.)

Die Reaktionen, welche zu Anfang äußerst langsam, später aber sehr energisch verlaufen, sind nach Ansicht des Verf. von der gleichzeitigen Bildung von Katalysatoren begleitet, deren Natur erst noch aufgeklärt werden muß.

pr.

M. E. Voisenet. Über eine neue Methode zum Nachweis von Methylalkohol. (Bll. Soc. chim. Paris 16—17, 748—760. September 1906.)

Dieser neuen Methode liegt die vom Verf. gefundene Reaktion der Eiweißkörper mit Formaldehyd zu grunde (Bll. Soc. chim. Paris, November 1905). Behandelt man nämlich einen Eiweißkörper mit nitrithaltiger Salz- oder Schwefelsäure bei Gegenwart von

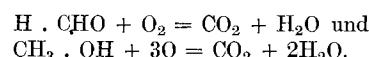
Spuren von Formaldehyd, so erhält man eine violette Färbung. Diese Reaktion lässt sich nach vorhergegangener Oxydation auch auf den korrespondierenden Alkohol anwenden. Zu dem Zweck wird der Methylalkohol enthaltende Äthylalkohol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt. Bei dieser Oxydation liefert der Äthylalkohol hauptsächlich Acetaldehyd und Äthylal, der Methylalkohol Methylal. Wird nun das obige Oxydationsgemisch der Destillation unterworfen, so geht zuerst der Acetaldehyd, dann das Methylal über. Letzteres wird getrennt aufgefangen und mittels Eiweiß und nitrithaltiger Säure nachgewiesen. Wr.

H. Scudder und R. B. Riggs. Der Nachweis von Methylalkohol. (J. Am. Chem. Soc. 28, 1202 bis 1204. Sep. [23./7.] 1906. Hartford.)

Die von Leach und Lythgoe empfohlene Prüfung auf Methylalkohol durch Oxydation der Lösung mit einer erhitzen Kupferspirale und Nachweis des entstandenen Formaldehyds ist nicht empfehlenswert, weil auch 10%ige Lösungen von Äthylalkohol, Essigsäure oder Aceton unter den gleichen Bedingungen dieselbe Reaktion geben. Die Verff. empfehlen deshalb die Sanglé-Ferrière-Cumassese Probe in folgender Ausführungsform: 10 ccm der zu prüfenden wässrigen Lösung werden mit 0,5 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm konz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, wobei die Temperatur 20—25° betragen soll. Nach 2 Minuten fügt man so viel schweflige Säure hinzu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, kocht dann die überschüssige schweflige Säure und den Acetaldehyd weg und weist den Formaldehyd durch die Resorcinprobe nach. Bei Gegenwart genügender Mengen Formaldehyd scheiden sich bald die charakteristischen Flocken aus, bei geringen Mengen zeigt sich nur ein rötlicher Ring; manchmal kann man eine flockige Abscheidung auch nach zweistündigem Stehenlassen und darauffolgendem Erhitzen erreichen. Die Flockenbildung beweist das Vorhandensein von Methylalkokol sicher; tritt nur ein rötlicher Ring auf, so empfiehlt es sich, einen Kontrollversuch mit reinem Äthylalkohol auszuführen. Nach dieser Methode kann man noch 2—3% Methylalkohol in Äthylalkohol nachweisen. V.

O. Blauk und H. Finckenheimer. Methylalkoholbestimmung in Formaldehydlösungen mittels Chromsäure. (Berl. Berichte 39, 1326—1327. 21./4. [22./3.] 1906. Berlin.)

Die im Handel vorkommenden 40%igen Lösungen von Formaldehyd enthalten ca. 12—18% Methylalkohol; für die rasche und zuverlässige Bestimmung desselben empfehlen die Verff. folgende Methode: 1 g der zu untersuchenden Formaldehydlösung wird in einem kleinen, offenen Wägegläschen abgewogen und in ein Gemisch von 50 ccm 2-n. Chromsäurelösung (66,86 g Chromsäure im Liter) und 20 ccm reiner konz. Schwefelsäure (98%ig) eingetragen. Nach zwölfständigem Stehenlassen wird die Flüssigkeit zu 1 l verdünnt, und 50 ccm der Lösung werden mit einem Körnchen Kaliumjodid versetzt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung titriert: Die Reaktionen bei der Oxydation sind folgende:



Bei Anwendung von genau 1 g Formaldehyd berechnet sich der Prozentgehalt an Methylalkohol wie folgt: Angewendet wurden 0,8 g Sauerstoff; nach der Reaktion ist vorhanden: ccm verbraucht Thiosulfatlösung mal 0,016; die Differenz ist gleich: Summe des Sauerstoffverbrauches = a . Für die Oxydation des Formaldehyds wurden gebraucht:

$$\frac{32 \cdot \% \text{-Gehalt}}{100} = b ;$$

$$\frac{32}{30}$$

zur Oxydation des Methylalkohols wurden verbraucht $a - b$. Prozentgehalt an Methylalkohol

$$= \frac{32(a - b) \cdot 100}{48} \quad V$$

M. J. Stritar. Über die Bestimmung kleiner Mengen von Äthylalkohol. (Z. physiol. Chem. **50**, 22—29. 12/1. [25./10.] 1906. Chem. Lab. der Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

Verf. beschreibt ein Verfahren, nach welchem kleine Mengen Alkohol, und zwar wenn mindestens 0,05 g vorhanden sind, bis auf 0,5 bzw. 1% Genauigkeit bestimmt werden können, und das bei Gegenwart zahlreicher Stoffe, bei der die bekannten Oxydationsmethoden versagen, anwendbar ist. Handelt es sich um den Äthoxyl- oder Methoxylgehalt einer nicht oder schwer flüchtigen, durch Lauge verseifbaren Verbindung, so wird verseift, der entstandene Alkohol quantitativ in einem Meßkolben überdestilliert, zur Marke aufgefüllt und in 5 cem der Alkoholgehalt nach dem zur Ermittlung von Methylalkohol (Stritar, M. J., und Zeidler, Z. anal. Chem. **43**, 387 [1904]) dienenden *Jodidverfahren* (Überführung mit Jodwasserstoff in Jodalkyl und Bestimmung des Jods als AgJ) bestimmt. Bei Ermittlung des Alkoholgehalts wässriger Lösungen soll die Konzentration etwa 1—1½% betragen; bei dementsprechender Anreicherung wird jeweils ⅔ der Flüssigkeit in gut schließendem Apparat — bei nur 0,05 g Alkohol unter gewissen Vorsichtsmaßregeln — abdestilliert. Bei Konzentrationen von 1 : 500 bis 1 : 1000 muß, um den gesamten Alkohol ins Destillat zu erhalten, die Hälfte, bei größerer Verdünnung 1/4—3/10 abdestilliert werden. — Störend bei obiger Methode wirkt die Anwesenheit von Jodsilber liefernden Substanzen, wie homologe Alkohole, flüchtige Äther und Ester (letztere würden als Alkohol mit berechnet werden) bzw. Stoffe, die an sich oder mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind, wie im allgemeinen Schwefelverbindungen (Bildung von Mercaptan und dadurch Jodsilberverlust!), die jedoch, in gewisser Grenze vorhanden, die Bestimmung von Äthylalkohol nicht sehr beeinträchtigen.

K. Kautzsch.

C. Goldschmidt. Über den Nachweis von Formaldehyd. (J. prakt. Chem. **72**, 536 [1905].) Der Verf. gibt eine Zusammenstellung teilweise bekannter Reaktionen zum Nachweis von Formaldehyd. Das durch Kondensation von Formaldehyd mit Dimethylanilin entstehende Kondensationsprodukt wird durch Bleisuperoxyd und Essigsäure zu dem blauen Tetramethyldiamidobenzhydrol oxydiert. — Mit Anilin bildet Formaldehyd das unlösliche Anhydroformaldehydanilin; eine Trübung entsteht noch bei Verdünnung 1 : 20 000. — Tetrahydrochinolin in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart

von Eisenchlorid gibt einen grünen Farbstoff; ähnlich verhält sich asym. Methylphenylhydrazin. — Resorcinnatronlauge gibt Rötung, Phloroglucin in salzsaurer Lösung eine weiße Trübung. — Mit salzsaurem Phenylhydrazin, Ferrichlorid und Schwefelsäure entsteht intensive Rotfärbung; mit dieser Reaktion ist noch ein Teil Formaldehyd in 40 000 Teilen Wasser nachweisbar. Über den Gehalt von Formaldehydlösungen gibt folgende Reaktion einen qualitativen Aufschluß: Pyridin- und Chinolinbasen lösen sich spielend leicht in der Kälte in 30—40%igen Formaldehydlösungen, nicht aber in 25%igen Lösungen. V.

Meth. Über den Nachweis von Formaldehyd. (Chem.-Ztg. **30**, 666. 4/7. 1906.)

Die von R i m i n i angegebene Reaktion des Formaldehyds, Rotfärbung mit Eisenchlorid, Phenylhydrazinchlorhydrat und Salzsäure, tritt auch beim Akrolein ein, wenn auch in Nuance und Stärke etwas verschieden. Dagegen tritt die andere, gleichfalls von R i m i n i angegebene Reaktion des Formaldehyds: Blaufärbung mit Phenylhydrazin-chlorhydrat, Nitroprussidnatrium und Natronlauge, mit Akrolein nicht ein. V.

F. Ruß und B. Larsen. Zur Kenntnis der quantitativen Bestimmung von Formaldehyd. (Mitt. d. K. K. Technol. Gew.-Mus. **16**, 85—98 [1906]. Wien.)

Verff. haben die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Formaldehyds nämlich 1. die jodometrische nach R o m i j n , 2. das Ammoniakverfahren nach L e g l e r , 3. das Sulfitverfahren nach L e m m e geprüft. Während bei reinem Formaldehyd übereinstimmende Werte erhalten werden, müssen bei Handelsaldehyd, der stets wenige Prozente Methylalkohol enthält, um die Bildung von Paraformaldehyd zu vermeiden, bestimmte Konzentrationen eingehalten werden. Die jodometrische und Ammoniakmethode geben innerhalb der Konzentration von 0,5% bis 40% brauchbare Resultate, aber bei Konzentrationen, die unterhalb 0,5% liegen, werden viel zu hohe Werte erhalten. Die Versuche über die Abhängigkeit der Formaldehydwerte bei sich gleich bleibenden Mengen Aldehyd und Alkohol, aber bei verschiedenen Konzentrationen, ergaben, daß Methylalkohol durch seine Gegenwart die Aldehydbestimmung derart beeinflußt, daß zu hohe Werte erhalten werden, doch nehmen diese mit fallender Konzentration ab. Hingegen wurde gefunden, daß reiner Methylalkohol für sich allein unter den bei der jodometrischen Aldehydbestimmung herrschenden Verhältnissen sich Jod gegenüber indifferent verhält, während er gemeinsam mit Formaldehyd dessen Werte erhöht. Durch einige mit reinem Aceton angestellte Versuche wurde erwiesen, daß Gegenwart von Aceton im Handelsaldehyd zu hohe Aldehydwerte liefert und bei der Aldehydbestimmung nach R o m i j n Jodoformbildung veranlaßt, so daß also ein Teil des zugesetzten Jods vom Aceton in Beschlag genommen wird. Ebenso wie bei Methylalkohol nehmen diese zu hohen Aldehydwerte mit steigender Verdünnung ab. Wiesler.

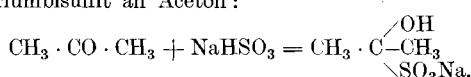
H. Großmann und A. Aufrecht. Die titrimetrische Bestimmung des Formaldehyds und der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lö-

sung. (Berl. Berichte **39**, 2455—2458. 21./7. [11./7.] 1906. Berlin.)

Nach V a n i n o und S e i t t e r verläuft die Oxydation des Formaldehyds durch Permanganat in der Kälte glatt innerhalb 10 Minuten, indem die intermediately entstehende Ameisensäure zu Kohlensäure weiteroxydiert wird; nach Versuchen der Verff. ist zur vollständigen Oxydation aber mindestens eine Stunde erforderlich. Die Oxydation der Ameisensäure selbst verläuft in der Kälte sehr langsam, und sogar in stark schwefelsaurer Lösung scheidet sich stets Mangansuperoxyd ab. Da stärker konz. Schwefelsäure auch auf das Permanganat einwirkt, empfiehlt es sich, mit einer Säure zu arbeiten, die auf einen Teil Schwefelsäure mindestens fünf Teile Wasser enthält. Nach sechsstündigem Stehen im Dunkeln ist die Oxydation beendet; nach Erwärmung auf 40° wird dann das überschüssige Permanganat mit Oxalsäure zurücktitriert. Die Resultate fallen etwas zu hoch aus, doch scheint die Methode bei genauer Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen genügende Resultate zu geben. *V.*

A. Jolles. Zur quantitativen Bestimmung des Acetons. (Berl. Berichte **39**, 1306—1307. 21./4. [3./3.] 1906.)

Die Methode beruht auf der Anlagerung von Natriumbisulfit an Aceton:



Die zu analysierende Acetonlösung wird mit den drei- bis vierfachen Überschuß einer titrierten Natriumbisulfatlösung versetzt, und nach 30ständigem Stehen wird der Überschuß mit Jodlösung zurücktitriert. Die Reaktion zwischen Aceton und Natriumbisulfit verläuft sehr träge; die Einwirkungszeit konnte trotz zahlreicher Versuche nicht abgekürzt werden. Für die Versuche wurden 2,4 g Aceton zu 1000 ccm gelöst; 25 ccm dieser Lösung wurden mit 25 ccm $1/5$ -n. Bisulfatlösung 30 Stunden unter Luftabschluß stehen gelassen; dann wurde zurücktitriert. Die Resultate sind recht genau. *V.*

George F. Jaubert. Einwirkung von Acetylen auf Jodsäureanhydrid. (Rev. chim. pure et appl. **9**, 41—42. 4./2. 1906.)

Nicht nur Kohlenoxyd, sondern auch Acetylen wird von Jodsäureanhydrid unter Jodausscheidung oxydiert, wie sich beim Durchleiten acetylenhaltiger Luft durch ein mit Jodsäureanhydrid beschicktes U-Rohr bei 80° und Aufnehmen des freiwerdenden Jods in Chloroform zeigen läßt. Die Reaktion entspricht der Gleichung: $\text{J}_2\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{J}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Man wird also in einer Atmosphäre erst auf Acetylen prüfen müssen, ehe man daran geht, Kohlenoxyd nach der Methode von Albert Levy und Pérou kolorimetrisch zu bestimmen.

Bucky.

J. Klein. Die Bestimmung der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat. (Berl. Berichte **39**, 2640 bis 2641. 29./9. [25./7.] 1906. Mannheim.)

Der Verff. bemerkte zu der Abhandlung von Großmann und Aufrecht (s. vorst. Ref.), daß er schon im Jahre 1887 (Ar. d. Pharmacie **225**, 522 [1887]) eine Methode zur Titration der Ameisensäure mit Permanganat angegeben habe. Danach geschieht die Titration in kochender, schwach alkalischer Lösung, Zersetzen des überschüssigen

Permanganats durch Zusatz zuerst von Oxalsäure und dann von Schwefelsäure (diese Reihenfolge ist wesentlich!) und Rücktitration der Oxalsäure mit Permanganat. *V.*

Zur Untersuchung technischer Milchsäure. Mitteilung der chemischen Fabrik von C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh. (Günthers Gerber-Ztg. Nr. 60. 19./5. 1906.)

Die Methoden, welche sich nach langjähriger Erfahrung als zweckmäßig zur Untersuchung technischer Milchsäure erwiesen haben, werden bekannt gegeben. Die Prüfung erstreckt sich auf die Bestimmung der Gesamtsäure, der freien Säure, auf das Vorhandensein von Schwefelsäure, Salzsäure und Eisen. *Schröder.*

P. Carles. Zur technischen Weinsäurebestimmung. (Ann. Chim. anal. appl. **11**, 58—62. 15./2. 1906.)

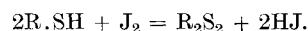
Die Methode zur Weinsäurebestimmung von Guillard und Géromon ergab in einem Falle bei drei unabhängig voneinander arbeitenden Chemikern bei der Untersuchung desselben Weinsteinmusters Resultate, die um ca. 4% voneinander abwichen. Der Verf. hat deshalb etwaige Fehlerquellen der Methode aufzufinden gesucht. Die Fehler, die bei der Umwandlung des Calciumtartrats in das neutrale Kaliumtartrat auftreten können, werden sicher vermieden, wenn man nach dem Vorschlage des Verf. die Tartratlösung zur Pottaschelösung — also nicht umgekehrt — langsam in der Kälte einfliessen läßt und dann 25 Minuten kocht. Das Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol geschieht zweckmäßig unter wiederholter Dekantation. Die zur Titration dienende Lauge muß frei sein von Kohlensäure und auf reinen Weinstein eingestellt sein. Als Indikator dient zweckmäßig Phenolphthalein. *V.*

P. Carles. Zur Bestimmung der Weinsäure in der Industrie. (Bll. Soc. chim. Paris (3) **35**—**36**, 571—575. 20./6. 1906.)

Bei der Untersuchung weinsäurehaltiger Stoffe nach dem Verfahren von Goldemann und Géromon soll das Abdampfen der Alkalitartratlösung bei 13—15° geschehen, der Zusatz von Eisessig soll 3—4 ccm betragen und in der Kälte erfolgen, die Mischung soll 10 Minuten gerührt werden; die Gegenwart von Calciumphosphat ist ohne Einfluß, Gegenwart von Eisenphosphat verursacht einen Verlust an Weinstein von etwa 1%, Gegenwart von Aluminium erhöht diesen Verlust auf 2%. *C. Mai.*

P. Klason und T. Carlson. Über die volumetrische Bestimmung von organischen Sulphydraten und Thiosäuren. (Berl. Berichte **39**, 738—742. 24./2. [15./2.] 1906. Stockholm.)

Organische Sulphydrate werden durch Jod zu Disulfiden oxydiert nach der Gleichung:



Die Verff. fanden, daß diese Reaktion unter gewissen Bedingungen quantitativ verläuft; nur Rhodanwasserstoff verhält sich indifferent gegen Jod. Die Anwesenheit von Bicarbonat ist überflüssig und kann sogar zu Oxydationen führen. Abgewogene Mengen der Sulphydrate, z. B. p-Thiokresol, β -Thionaphtol, wurden in Alkohol gelöst und mit $1/10$ -n. Jodlösung titriert bis zur schwachen Gelbfärbung. Der Endpunkt ist genau und scharf erkennbar, wenn so viel Alkohol an-

gewandt wurde, als nötig ist, das entstehende Disulfid in Lösung zu halten. — Die aromatischen Sulfhydrate sind so starke Säuren, daß sie mit Alkalien in alkoholischer Lösung neutrale Salze geben und infolgedessen mit Alkali und Phenolphthalein als Indikator titriert werden können. V.

Adolf Jolles. Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen. (Z. anal. Chem. 45, 196—204. April 1906.)

Das Verfahren beruht darauf, daß Pentose durch Salzsäure in Furfurol übergeführt, dieses mit Wasserdampf destilliert und mit Bisulfit gemessen wird. Ein Mol. Furfurol verbraucht ein Mol. Bisulfit. 0,2 bis 1 g Pentose werden in einem Rundkolben (I) von ca. $1\frac{1}{2}$ l Inhalt mit 200 ccm Salzsäure (1,06) versetzt. In einem zweiten ebenso großen Rundkolben (II) werden ca. 900 ccm destilliertes Wasser zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe werden durch ein Glasrohr bis zum Boden des Kolbens I geleitet; durch die zweite Bohrung des Gummistopfens von I führt ein gebogenes Glasrohr zu einem absteigenden Liebigschen Kühler. Die Destillation ist durch Regulieren der Brenner so zu leiten, daß, während aus Kolben II 7—800 ccm Wasser übergetrieben werden, das Volumen im Kolben I nicht unter 100 ccm sinkt. Man läßt hierauf abkühlen, fügt zu Kolben I 50 ccm Salzsäure (1,06) und zu Kolben II 800 ccm destilliertes Wasser und beginnt von neuem zu destillieren. Dieses Verfahren wird solange fortgesetzt, bis 1 ccm des Destillates mit dem Bialischen Reagens beim Kochen keine Reaktion zeigt. Erfahrungsgemäß ist die Destillation bei den angegebenen Quantitäten bei 2000 bis 3000 ccm Destillat beendet. Gemessene Mengen (100 ccm) des Destillates werden unter Kühlung mit 20%iger Natronlauge und Methylorange als Indikator neutralisiert, ca. 2 Tropfen überschüssige Lauge hinzugefügt und hierauf mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure bis zur Rotfärbung titriert. Die Rotfärbung bleibt erst nach wiederholtem weiteren Zusatz von Salzsäure bestehen. Man verdünnt nun mit ca. 200 ccm destilliertem Wasser, läßt eine gemessene, überschüssige Menge Bisulfitlösung von bekanntem Gehalt zufließen und titriert nach zweistündiger Einwirkung mit Jodlösung zurück. Die Titration des Furfurols gelingt nur, wenn die Lösung neutral ist oder höchstens 3 Tropfen $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure im Überschuß enthält. Wr.

H. Pellet. Analyse zuckerarmer Härne. (Ann. Chim. anal. appl. 11, 330—331. 15./9. 1906.) Obwohl das von Blaise angegebene Verfahren zur Zuckerbestimmung sehr einfach ist, hält der Verf. doch seine eigene Ausführungsform für besser, weil sie sichere Resultate gibt. Der Verf. reduziert bei Wasserbadtemperatur, filtriert das Kupferoxydul ab, wäscht aus, glüht und wählt als Kupferoxydul. V.

J. Blaise. Verfahren zur Beseitigung der bei der Analyse zuckerarmer Härne auftretenden Störungen. (Ann. Chim. anal. appl. 11, 285—287. 15./8. 1906.)

Bei der Zuckerbestimmung in zuckerarmen Härnen mit Fehlingscher Lösung ist der Endpunkt der Reaktion durch das entstehende gelblichgrüne Kupferoxydulhydrat verschleiert. Der Verf. beobachtete nun, daß diese Trübung von Kupferoxydulhydrat nicht entsteht, wenn bereits rotes Kupfer-

oxydul vorhanden ist. Deshalb ist es zweckmäßig, aus der zu einer Titration dienenden Menge Fehlingscher Lösung zuerst durch eine titrierte Zuckerlösung etwa ein Fünftel des Kupfers als rotes Oxydul zu fällen und dann erst mit dem zu prüfenden Harn weiter zu titrieren. V.

P. N. Raikow und E. Ürkewitsch. Erkennung und Bestimmung von Nitrotoluol in Nitrobenzol und Toluol in Benzol. (Chem.-Ztg. 30, 295—296. 4./4. 1906. Sofia.)

Nitrotoluol und Nitrobenzol geben beide mit pulverisiertem festen Ätzkali braune Färbungen; mit pulverisiertem Ätznatron gibt dagegen in der Kälte nur Nitrotoluol eine gelbbraune Färbung. Durch diese Reaktion läßt sich die Anwesenheit von Nitrotoluol in Nitrobenzol leicht erkennen. Die Reaktion zwischen Natronhydrat und Nitrobenzol gewinnt an Empfindlichkeit, wenn man Gasolin als Verdünnungsmittel benutzt. 0,0025 mg Nitrotoluol in 1 ccm Gasolinlösung ist noch erkennbar. Die Menge des Nitrotoluols im Nitrobenzol läßt sich annähernd quantitativ ermitteln, wenn man die entstehende gelbbraune Färbung mit derjenigen vergleicht, welche Natronhydrat in einem Gemisch aus Gasolin oder Nitrobenzol mit bekannten Mengen Nitrotoluol hervorbringt.

Die Anwesenheit von Toluol in Benzol läßt sich sicher erkennen, wenn man das fragliche Benzol nitriert und das entstandene Nitrobenzol mit Ätznatron prüft. In „krist.“ Benzol pro analysi“ werden ca. 5% Toluol gefunden, welches auch durch fraktioniertes Umkristallisieren nicht vollständig entfernt werden konnte. Durch partielles Nitrieren eines Gemisches aus Benzol und Toluol läßt sich schließlich toluolfreies Benzol erhalten. V.

L. S. Munson. Die Prüfung von Schreibtinten. (J. Am. Chem. Soc. 28, 512—516. [1906].)

Verf. hat eine größere Anzahl von Tinten daraufhin untersucht, ob sie den Anforderungen entsprechen, welche von den amerikanischen Behörden an Tinten zu dokumentarischen Zwecken gestellt werden. Die Untersuchung erstreckte sich auf die chemische Analyse, die Behandlung von Schriftproben mit Reagenzien und Einwirkung des Sonnenlichtes, die Beschaffenheit der Kopien und Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Kopien und die Originalschrift nach dem Kopieren. Eine Anzahl der untersuchten Tinten entsprechen den Anforderungen nicht, welche verlangen, daß die betreffende Tinte einer solchen gleichwertig ist, welche in 1000 ccm 23,4 g Tannin, 7,7 g Gallussäure, 3 g Ferrosulfat, 10 g Gummi arabicum, 25 ccm verd. Salzsäure und 1 g Carbonsäure enthält. Letztere Tinte hat ein spez. Gew. von 1,0360 und enthält etwa 0,60% Eisen. Schröder.

E. Feder. Quantitative Bestimmung der Pikrinsäure. (Z. Unters. u. Nahr.-Genußm. 12, 216. 15./8. 1906. Aachen.)

Pikrinsäure läßt sich in wässriger Lösung mit Kalilauge und Phenolphthalein titrieren. Besser noch benutzt man die Eigenschaft der Pikrinsäure, aus Kaliumjodid und -jodat Jod freizumachen, das in bekannter Weise titriert werden kann. C. Mai.

K. Konto. Über eine neue Reaktion auf Indol. (Z. physiol. Chem. 48, 185—186. 21./7. [16./5. 1906. Kyoto.])

Eine verdünnte Indollösung gibt mit Formaldehyd

und konz. Schwefelsäure eine violettrote Färbung. Zum Nachweis von Indol in gefaulter Eiweißlösung verfährt man wie folgt. Von der abkolierten Lösung destilliert man ein Drittel ab; das Destillat wird zur Trennung von Indol und Phenol mit Natronlauge alkalisch gemacht und destilliert; das so erhaltene Destillat wird von Ammoniak befreit, indem man Schwefelsäure hinzusetzt und dann wieder destilliert. Zu 1 ccm des ammoniakfreien Destillates fügt man 3 Tropfen Formaldehydlösung (4%-ig) und das gleiche Volumen konz. Schwefelsäure und bringt die beiden Schichtungen zur Mischung. Eine Spur Indol gibt prachtvolle violettrote Färbung. Kleine Mengen Skatol stören nicht. 1 g Indol in 700 000 g Wasser ist noch eben nachweisbar. V.

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen des Pikrotoxins. (Chem.-Ztg. 30, 109—111. 7./2. 1906.)

Auf diese Arbeit kann wegen der zahlreichen, beachtenswerten Einzelheiten hier nur verwiesen werden. V.

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Chinoidin. (Pharm. Ztg. 51, 532 bis 533. 16./6. 1906. Berlin.)

Chinoidin ist kein einheitliches Alkaloid, sondern ein Basengemisch. Aus diesem Grunde müssen zum einwandfreien Nachweise desselben mehrere Reaktionen herangezogen werden. Verf. zeigt den Weg hierzu. Er teilt viele wichtige Erkennungszeichen des Chinoidins mit. Zu den charakteristischsten zählen nachstehende Reaktionen: 1. Befeuchtet man etwas Chinoidin mit einem Tropfen konz. CuSO_4 -Lösung, so tritt lebhafte Grünfärbung ein. Der Verdunstungsrückstand an der Luft sieht dunkelgrün aus. Fügt man zu letzterem einen Tropfen einer konz. salzsauren Methylaminlösung, so ist ein plötzlicher Umschlag von Dunkel- in Hellgrün bemerkbar. Beim Trocknen in der Wärme bleibt die erzeugte Färbung bestehen. Ein Tropfen konz. Kalilauge zum Trockenrückstande ruft eine tiefblaue Farbe hervor. 2. Saugt man aus einer Mischung von Chinoidin und wenigen Tropfen 25%iger HCl einen Tropfen der grünen Lösung mittels eines sehr feinen Kapillarröhrchens ab, verdunstet diesen zur Trockene und fügt dann eine Spur vanadinsaurer Ammoniums (meta-V.) und einen Tropfen konz. H_2SO_4 hinzu, so scheidet sich fast momentan eine tiefdunkelgrünschwarze, feste Masse aus. 3. Ein Gemenge von etwas Chinoidin und einer Messerspitze Pikrinsäure ist unter gelindem Erwärmen mit einem Tropfen 40%iger Kalilauge zu verrühren und danach einzudunsten. Mit dem Trockenrückstande ruft ein Tropfen konz. Kaliumpersulfat-Lösung fast augenblicklich eine schöne rotbraune Färbung hervor, die sich besonders rein auf Fließpapier zeigt. 4. Nach dem Versetzen des Trockenrückstandes von Chinoidin und einem Tropfen konz. Kobaltnitratlösung mit einem Tropfen 25%iger HCl färbt sich die Salzsäure zunächst blau, mit dem freiwilligen Verdunsten tritt die ursprüngliche Farbe des Kobaltnitrates wieder auf, und nach 12—15 Stunden nimmt schließlich der Verdunstungsrest eine intensiv dunkelgrüne Farbe an.

Fr.

C. Reichard. Reaktionen der Borsäure mit Opiumalkaloiden. (Pharm.-Ztg. 51, 817—818. 15./9. 1906. Berlin.)

Borsäure wirkt auf alle 6 Hauptalkaloide des Opiums bei höherer Temperatur ein und dient zur Unterscheidung der 2 Gruppen derselben: 1. der des Morphins, Codeins und Thebains, 2. der des Narkotins, Narceins und Papaverins. Dabei verhalten sich Morphin und Codein verschieden vom Thebain, wonach sich letzteres mittels Borsäure nachweisen und von den beiden anderen Alkaloiden unterscheiden lässt. Die zweite Gruppe der Opiumbasen — Narcein, Papaverin und Narkotin — verhält sich bei dieser Borsäurereaktion wesentlich anders. Sind auch alle drei Basen in ihrem Verhalten zu Borsäure fast gleichartig, so lässt sich doch jede einzelne derselben von der Morphingruppe unterscheiden. Und zwar zeigen Narcein, Papaverin und Narkotin in Verreibung mit Borsäure (H_3BO_3 = Orthoborsäure) bei verhältnismäßig niedrigen Hitzegraden, noch ehe sich das Kristallwasser der Borsäure völlig verflüchtigt hat, eine haltbare, schöne gelbe Färbung. Nach weiterem Erhitzen geht die Farbe der zwei erstgenannten Alkaloiden in Rotbraun, und die der zuletzt erwähnten Base in Grau bis Grauschwarz über. Anders verhalten sich Thebain, Codein und Morphin. Zur Erzielung der Farbenreaktion ist eine größere Wärmezufuhr als bei den zuvor behandelten Alkaloidgruppen nötig. An Stelle von Gelb tritt hier bei Thebain ein Grünlich bis Blaugrün, bei Codein ein undefinierbares Bräunlich und bei Morphin kein besonders charakteristischer Farbenton — anfangs gelblich, später grünlich, schließlich bräunlich — ein.

Fr.

C. Mai und C. Rath. Kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Morphin. (Arch. d. Pharmacie 244, 300—301. 11./8. [5./7.] 1906. München.)

Die Marquische Reaktion, nach welcher Morphin mit einer Mischung von etwa 2 Tropfen 40%iger Formaldehydlösung und 3 ccm Schwefelsäure eine Violettfärbung erzeugt, benutzen Verff. zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Morphin, die sie, wie folgt, ausführen: Der Endampfungsrückstand eines ccm einer wässerigen 1%igen Morphinchlorhydratlösung wird mit 1 ccm Marquischen Reagenzes verrührt, die tief violett gefärbte Lösung in kleine Röhrchen von etwa 10 mm Weite übergeführt und darin unter Nachspülen des Schälchens mit 4 ccm Schwefelsäure verdünnt. 1 mg Morphinchlorhydrat verursacht eine tief violettblaue Färbung. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei etwa 0,00003 g Morphin. Nach Vollkommenheit dieser Methode werden Verff. von neuem hierüber berichten.

Fr.

C. Reichard. Über zwei neue Reaktionen des Kokains. (Pharm. Ztg. 51, 591—592. 4./7. 1906. Berlin.)

I. Die Naphtholkokainreaktion: Ausführung: Man löst eine kleine Messerspitze *a*-Naphthol in 40%iger Kalilauge (tropfenweise) ohne Erwärmen und bringt in die Lösung einige Kristalle salzsaurer Kokains, worauf binnen weniger Augenblitze, lokal begrenzt, eine anfangs bläuliche, später tief dunkelblaue Färbung entsteht. Letztere lässt sich durch Aufsaugen der Lösung auf Fließpapier fixieren. II. Die Rotholzkokainreak-

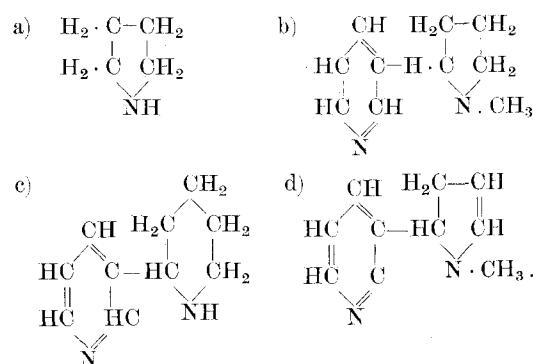
t i o n: Zur Ausführung dieser Reaktion stellt man zunächst das Rotholzpapier durch Tränken reinen Fließpapiers mit einem weingeistigen (90—96%) Auszuge von Rotholz und Trocknen desselben an der Luft her. Rotholzpapier ist von lederbrauner Farbe und haltbar. Jetzt bringt man ein solches etwa 49 cm großes Papierstück auf eine Glasscheibe, benetzt es mit etwas Wasser und bringt in die Mitte des auf der Platte fest anliegenden Papiers einige Kriställchen reinen salzsäuren Kokains; diese rufen eine starke Rotfärbung hervor, die dem Karminrot gleicht, welches auf dem gleichen Papier auch Ammoniak, und Alkalien, Hydroxyde und Carbonate hervorbringen. Verf. setzt seine Untersuchungen fort und teilt vorläufig mit, daß er mittels des Rotholzpapiers eine neue Borsäurereaktion entdeckt hat.

Fr.

Amé Pictet. Untersuchungen über die Alkaloide des Tabaks. (Ar. d. Pharmacie 244, 375—389. 22./9. 1906. Berlin.)

Zur Gewinnung von Nikotin benutzte Verf. einen konz. wässerigen Saft von Tabakblättern aus einer Zigarrenfabrik. Der Saft war im Vakuum bis zu 40° Bé eingedampft worden und enthielt 10% Nikotin, letzteres wurde durch Zusatz von Soda frei gemacht und durch Wasserdämpfe abdestilliert. Das Hauptaugenmerk legte Verf. auf die Gewinnung von „N e b e n a l k a l o i d e n“. Durch Ätherextraktion der als Rückstand bei der Wasserdampfdestillation verbleibenden alkalischen Flüssigkeit isolierte Verf. zwei Basen: Eine flüssige der Formel $C_{10}H_{12}N_2$, die also $2H =$ Atome weniger als Nikotin enthält und Nikotein genannt wurde; ferner eine feste $C_{10}H_8N_2$, die die Bezeichnung Nikotellin erhielt. Aus dem unter 100° siedenden Anteile des Rohnikotins isolierte Verf. eine Base der Formel C_4H_9N , während der etwas höher als das Nikotin übergehende Anteil, ein Isomeres des Nikotins, den Namen „N i k o t i m i n“ erhielt. Die Ausbeute der vier neuen Alkaloide des Tabaksaftes ist gering. Verf. erhielt auf je 100 g Nikotin: 2 g Nikotein, 0,5 g Nikotimin, 0,2 g der Base C_4H_9N und 0,1 g Nikotellin. Das Gesamtgewicht der Nebenalkaloide überstieg in dem Tabaksaft, den Verf. mit seinen Mitarbeitern untersuchte, nicht 3% von dem Gewichte des Nikotins. Die Eigenschaften erwähnter Alkaloide sind vom: I. N i k o t e i n: farblose, stark alkalische Flüssigkeit, erstarrt selbst bei — 80° noch nicht, Kp. 266 bis 267°, D²⁰. 1,077, lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach links ab (— 46° bei 17°), besitzt einen Pyridin- und Pyrrolkern, der Geruch des Nikoteins erinnert an Petersilie, die physiologische Wirkung der Base ist der des Nikotins ähnlich; etwas giftiger usw. II. N i k o t i m i n: Es gleicht als Isomeres vom Nikotin letztterem viel mehr als das Nikotein. Sein Siedepunkt ist nur um wenige Grade höher als der des Nikotins, auch sein Geruch und seine physikalischen Eigenschaften sind dem Nikotin sehr ähnlich. Ein Unterschied besteht nur darin, daß die neue Base eine sekundäre ist. III. N i k o t e l l i n: Es ist fest, kristallisiert in kleinen, prismatischen Nadeln von rein weißer Farbe, F. 147—148°, Kp. über 300°, wenig löslich in Wasser und Äther; die wässrige Lösung ist neutral gegen Lackmus. Unter der Tabalkalkaloiden liefert es allein ein in Wasser lösliches Bichromat. IV. Die

Base C_4H_9N : Siedepunkt liegt zwischen 80 und 90°, ein farbloses, sehr bewegliches, stark alkalisches Liquidum von penetrantem, an Piperidin crinnendem Geruche, identisch mit Pyrrolidin; Verf. nimmt vorläufig an, daß es sich in den Tabakblättern als präexistierend vorfindet, wonach es das einfa ch s t e, vegetabilische Alkaloid sein würde, sowohl nach Zusammensetzung als auch nach Konstitution, welches wir gegenwärtig kennen. An Strukturformeln nennt Verf. für die Base $C_4H_9N =$ Pyrrolidin, die mit a) bezeichnete, die Isomerie des Nikotins und Nikotimins bringt er durch die hier mit b) und c) bezeichneten Formeln zum Ausdruck, schließlich sei unter d) die nach Verf. einzige mögliche, der optischen Aktivität des Alkaloides Rechnung tragende Formel von Nikotein genannt:



Zum Schluße sei an dieser Stelle nur noch auf die Abhandlung des Verf. über die Bildungsweise der Alkaloide in den Pflanzen hingewiesen, die sich an das Vorstehende unmittelbar anschließt. Fr.

E. Grandmougin. Über Ligninreaktionen. (Zeitschr. f. Farbenindustrie 5, 321 [1906].)

An die Beobachtung von A. Bergé - Brüssel¹⁾, daß schwefelsaures Paranitranilin der Holzfaser eine weinrote Färbung erteilt, anknüpfend, hat der Verf. in Gemeinschaft mit W a l d e r eine Reihe analoger und isomerer Verbindungen versucht, um den Einfluß der Konstitution der Reagenzien auf die Ligninreaktion zu ersehen. Dabei haben sich beachtenswerte Resultate ergeben. Die Aminoreaktionen sind insofern empfindlicher als die Phenolreaktionen, als sie meistens sofort oder nach kurzer Zeit in voller Intensität auftreten, während es bei Phenolen fast immer der Einwirkung des Lichtes bedarf, um die Farbe zu voller Intensität zu entfalten. Belichtet man jedoch zu lange, so kann Verschleissen der Färbung eintreten. Phloroglucin macht jedoch in letzterer Hinsicht eine Ausnahme. Es ist beachtenswert, daß von o-, m- und p-Nitranilin nur das letztere eine tieforange Färbung erzeugt, während das o-, und m-Derivat mehr dem Anilin entsprechen. Durch Diazotieren der Amidogruppe wird das Anfärben verhindert. Dieselbe Abnahme in der Färbung wird beobachtet, wenn das primäre Amin durch Methylieren z. B. in Monomethylanilin, welches noch schwach anfärbt, oder in Dimethylanilin, welches nicht mehr anfärbt, übergeführt wird. Auch das Chinolin färbt nicht mehr. Die Abnahme der Basizität bewirkt anscheinend eine ähnliche Veränderung, während p-Nitranilin

¹⁾ Chem.-Ztg. 30, 222 (1906).

lin stark orange färbt, ist bei dem Dibromparanitranilin nur noch eine schwache Färbung zu beobachten. Hervorzuheben ist ferner das p-Amidodiphenylamin (Diphenylschwarzbase I), welches ein sehr empfindliches Reagens darstellt und ein intensives, bräunliches Bordeaux auf verholzter Faser erzeugt und säureunempfindlich ist, während Dimethyl-p-phenylen diamin²⁾) nur in neutraler Lösung die empfindliche rote Reaktion zeigte. Die wichtigsten Resultate sind übersichtlich in Tabellenform zusammengestellt.

Massot.

C. Neuberg. Notiz über die Reaktion von Cholesterin mit d-Methylfurfurol. (Z. physiol. Chem. 47, 335. 27./2. 1906. Berlin.)

Der Verf. hatte in Gemeinschaft mit D. Rauchweger eine Farbenreaktion des Cholesterins beschrieben, die darin besteht, daß Cholesterin in alkoholischer Lösung mit einer Spur Rhamnose oder δ-Methylfurfurolösung versetzt und dann mit konz. Schwefelsäure unterschichtet wird. Es entsteht eine himbeerfarbener Ring, und beim Schütteln unter Kühlung färbt sich die ganze Flüssigkeit himbeerfarben und zeigt, ev. nach Verdünnung mit Alkohol, einen charakteristischen Absorptionsstreifen von E bis b. Die früher geäußerte Vermutung aber, daß diese Reaktion zur Unterscheidung von Cholesterin und Phytosterin geeignet sei, hat sich nicht bestätigt, denn Phytosterin gibt die gleiche Reaktion.

V.

C. J. Reichardt. Vorprüfung des Harnes. (Pharm. Ztg. 51, 818—819. 15./9. 1906. Berlin.)

Verf. gibt Erkennungszeichen für normale und unnormale saure Harne an. Er verwendet hierzu chemisch reine, salpetersäurefreie Schwefelsäure (3 ccm) und frischbereitete Ferrosulfatlösung (3 ccm); letztere 1 : 10 + 1—2 Tropfen Schwefelsäure. Zu einem solchen Gemisch läßt man ebensoviel Harn zufließen und beobachtet die eventuelle Ringbildung. Harne mit nur mattrosa bis violett gefärbten Ringen überläßt man einige Zeit der Ruhe. Bei Beginn des Auflösens des Ringes schwenkt man vorsichtig um, ohne die untere Flüssigkeit stark zu erschüttern. Dieser Farbenton ist mit der durch die Oxydation der Chromogene mittels Salpetersäure in der Kochprobe entstandenen Harnfärbung zu vergleichen. Gleichfärbungen oder nur geringe Abweichungen im Farbenton sprechen für frisch gelassenen normalen Harn. Verf. gibt weiter die Bedingungen an, unter denen normale, saure Harne mit und ohne Kochen mit Säuren „gleichfähig“ geben können. Aus seinen Befunden zieht Verf. folgendem Schluß: Der Gehalt eines normalen, sauren Harns an seinen Säuren — gebundenen, durch Umsetzung entstandenen, oder freien — muß im engsten Zusammenhange mit der durch die Säuren bewirkten Harnfärbung stehen, so daß nicht lediglich Oxydations- oder Reduktionsvorgänge die Harnfärbungen beeinflussen, sondern auch der jeweilige Gehalt an freier oder gebundener Säure.

Fr.

²⁾ Dr. C. Wurster: Die neueren Reagenzien auf Holzschliff und verholzte Pflanzenteile 1900.

I. 4. Agrikultur-Chemie.

A. Koch. Arbeiten des Kgl. landwirtsch.-bakteriologischen Instituts der Universität Göttingen. (Mitt. d. deutsch. Landw.-Gesellschaft 10, [1906]; Bied. Centralbl. Agric.-Ch. 35, 364—67 [1906].)

1. Versuche über stickstoffbindende Bakterien. Die Versuche zeigen, daß die stickstoffbindenden Bakterien es sehr wohl verstehen, im Kampfe mit Zucker oder sonstigen ihnen Betriebskraft für den Lebensunterhalt liefernden Stoffen anderer Bodenbakterien, besonders den salpeterzerlegenden, stickstoffbindenden Bakterien gegenüber Sieger zu bleiben. Voraussetzung ist, daß die stickstoffbindenden Bakterien günstige Lebensbedingungen haben, wie für eine Lebensbedingung, die Temperatur, erwiesen wurde. — 2. Zur Frage der ertragssteigernden Wirkung des Schwefelkohlenstoffs. Verf. kann der Meinung Hiltner und Störmers nicht zustimmen, daß die ertragssteigernde Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf einer Schwächung der Entbindung von Salpeterstickstoff teilweise beruhe. — 3. Versuche über Grunddüngung. Eingehende Versuche über den Mechanismus des Stickstoffverlustes bei Senfgründüngung sind noch im Gange. — 4. Lösende Wirkung von Bakterien auf phosphorthaltige Düngemittel. Wenn in humusreichen Böden, wie Söderbaum angeführt, Knochenmehlphosphorsäure am besten ausgenutzt wird, so kann dies nicht nur an den sauren Eigenschaften solcher Bodenarten liegen, sondern auch daran, daß die Bakterien aus den organischen Substanzen des Bodens Säuren bilden, und diese die Phosphorsäure löslich machen.

Rh.

Tacke. Ergebnis mehrjähriger Düngungsversuche im Felde auf verschiedenen Bodenarten. (Mitteil. d. deutschen Landwirtschafts-Gesellsch. 43; Bied. Centralbl. Agric.-Ch. 35, 100 bis 101 [1906].)

Auf dem Acker- wie Wiesenland der schweren Bodenarten ist fast allgemein eine Wirkung der Kalkung zu beobachten gewesen, deren Betrag allerdings in den einzelnen Jahren und bei den verschiedenen Früchten schwankt. Auf Acker tritt ferner fast ohne Ausnahme eine starke Wirkung der Stickstoffdüngung hervor, und fast regelmäßig bleibt der Stalldünger, der allerdings im allgemeinen wenig sorgsam behandelt wird, in seiner Wirksamkeit hinter den Handeldüngemitteln zurück. Auffallend stark macht sich die Wirkung des Kalis und der Phosphorsäure auf Mäherwiesen auf den schweren Bodenarten bemerkbar, und zwar im allgemeinen in stärkerem Grade, als auf den gleichartigen Ackerböden. Bestimmte regelmäßige Beziehungen zum Gehalt der betreffenden Böden an Kali und Phosphorsäure treten nicht auf. Die Wirkung des 40%igen Kaliumsalzes ist im Durchschnitt von der des Kainits nicht verschieden; stärkere Vorratsdüngungen hatten vor den schwächeren Düngungen keinen Vorzug. Bei den Ackerversuchen auf leichtem Sandboden ist trotz großer Armut dieser Böden an Kalk die Wirkung einer Kalkzufuhr nur gering. In Übereinstimmung mit ähnlichen Erfahrungen auf anderen kalkarmen Böden genügt offenbar der

Kalk des als Phosphorsäuredüngemittel verwendeten Thomasmehls, den Kalkbedarf dieser Böden annähernd zu decken; eine Beobachtung, wonach die auch aus anderen Gründen gebotene Vorsicht bei Anwendung von Kalk oder Mergel auf leichten wasserarmen Böden bestärkt wird. Auf den moorigen Böden ist die Wirkung des Kalis und der Phosphorsäure durchgehend recht stark und bei den allerdings durchschnittlich höheren Ernten stärker, als auf den tonigen Bodenarten. *Rh.*

Oswald Schneider. Verhältnismäßiger Einfluß von organischen und mineralischen Stoffen auf Bodenextraktkulturen. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 195.)

Verf. berichtet über eine Reihe von Experimenten mit Weizen und anderen Samen, durch welche er den Einfluß der organischen und anorganischen Bestandteile der Bodenlösung und organischer Dungstoffe festzustellen versucht hat. U. a. weist er nach, daß der giftige Einfluß gewisser Bodenextrakte durch Düngemittelsalze nicht vollständig aufgehoben wird, daß jedoch in dieser Hinsicht organische Stoffe, wie Pyrogallol, sowie die organischen Bestandteile von gewöhnlichem Stalldünger usw. von größerer Einwirkung sind. Die organischen und anorganischen Bestandteile von einem Stalldüngerextrakt sind geschieden und der Einfluß der Fraktionen auf Weizensämlinge untersucht worden, wobei sich herausgestellt hat, daß die organischen Stoffe eine sehr bedeutende Rolle bei der Wirkung des Extraktes spielen. *D.*

Clausen. Ammoniak oder Salpeter? (Deutsche landw.-Presse 32, 62, 611; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 35, 320—22 [1906].)

Seit einer Reihe von Jahren sind mit den verschiedensten Früchten vergleichende Düngungsversuche mit schwefelsaurem Ammonium und Salpeter vom Verf. im Freien und in Vegetationsgefäßen ausgeführt worden, bei denen sich im Durchschnitt der Ammoniakstickstoff dem Salpeterstickstoff vollkommen ebenbürtig zeigte. Die Wirkung beider Düngemittel ist stark von den klimatischen Verhältnissen abhängig. Im allgemeinen werden starke Niederschläge gerade dem Ammoniakstickstoff in der Wirkung günstig sein. Wo Frühjahrsniederschläge in genügender Menge fallen, ist der Ammoniakstickstoff dem Salpeterstickstoff im praktischen Effekt vollständig ebenbürtig. *Rh.*

Friedrich Falke. Die Bedeutung der Salpeterdüngung auf jungen Wiesen unter besonderer Berücksichtigung des Futterwertes der Heuernte. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 35, 81—87 [1906].)

In einem trockenen futterarmen Jahre bringt auf einer neu angelegten Wiese weder die Kalidüngung, noch die Kaliphosphatdüngung im Vergleich zu „Ungedüngt“ einen Mehrertrag hervor. Erst durch die Hinzugabe einer Salpeterdüngung zur Kaliphosphatdüngung wird die letztere zur Ausnutzung gebracht, so daß dadurch die Kosten für beide Düngungen mehrmals gedeckt werden. Hierbei wird der Futterwert des geernteten Heues in keiner Weise geschädigt. In einem feuchten Jahre vermag eine Kalidüngung wohl eine starke Vermehrung des Heuertrages hervorzurufen, es wird aber dieser Mehrertrag auf Kosten des Futterwertes gewonnen. Die Kaliphosphatdüngung wird qualitativ besser; in

Verbindung mit einer Salpeterdüngung bringt sie aber erst höchste Erträge von höchstem Futterwert. Bei einer neuangelegten Wiese ist eine Salpeterdüngung der spontanen Entwicklung von Leguminosen nicht hinderlich. Man darf aber annehmen, daß eine Salpeterdüngung zu einer Kaliphosphatdüngung auf Wiesen unentbehrlich ist, um große Heuernten von hohem Futterwert zu erzielen. *Rh.*

II. Wehnert. Der Rendsburger Fäkaldünger. (Mitt. d. deutsch. Landw. Ges. 53, 327; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 35, 67—68 [1906].)

Der R e n d s b u r g e r H a u s m ü l l f ä k a l d ü n g e r stellt, wie schon der Name sagt, ein Gemisch von Fäkalien mit Straßenmüll und Abgängen aus den Häusern dar, welches in Bänken von ca. 1 m Höhe schichtweise (4 Schichten Hausmüll und 4 Schichten Fäkalien) aufbewahrt und ca. 5 Monate lagern bleibt. Die Masse nimmt ein erdiges Aussehen an, und alle Reste von Papier, Lumpen usw. sind dann vergangen. Die Zersetzungsfähigkeit des Düngers nimmt mit der Zeit zu, so daß unter Umständen Verluste entstehen, wenn der Dünger nicht möglichst bald untergebracht wird. Das Gewicht von 1 cbm dieser Masse beträgt ca. 1000 kg. Man gibt etwa 5 cbm für 1 t, der Dünger eignet sich besonders für Steckrüben, weniger gut für Roggen. Im Frühjahr ist er vorzüglich zur Beidüngung der Weide. Der Dünger enthält

	nach 1jähriger Lagerung %	nach ca. 1 monatl. Lagerung %
Drockensubstanz	34,09	42,68
Glühverlust	20,31	31,49
Mineralstoffe	79,71	68,52
Gesamtstickstoff	0,959	1,077
Gesamtphosphorsäure	1,039	0,816
Calcium	4,307	3,717
Kalium	0,575	0,434
Chlor	0,437	0,363
Bei längerer Lagerung treten Stickstoffverluste ein.		

Rh.

G. Wein. Das Wolterphosphat. (Mitt. d. deutsch. Landw. Ges. 53, 294; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 35, 66—67 [1906].)

Nachdem die Gefäßversuche, welche W a g n e r , G e r l a c h und B ö t t c h e r mit Wolterphosphat angestellt, sehr günstige Resultate ergeben hatten, wurde seine Wirksamkeit auch in Freilandparzellen mit den verschiedensten Feldfrüchten versucht, mit Hafer, Gerste, Kartoffeln, weißem Senf und auf Wiesen. Auch verschiedene Bodenarten wurden herangezogen, um die Wirksamkeit unter den verschiedenen Verhältnissen festzustellen. Als Vergleichsdüngemittel dienten Superphosphat, Thomasmehl und Knochenmehl, auf Wiesen auch Belg. Phosphat. Das Gesamtergebnis aller Feldversuche zeigte, daß die Phosphorsäure des Wolterphosphats dem der Superphosphate gleichwertig ist und dem aller anderen überlegen. Bei Gerste war die Ertragsteigerung durch Wolterphosphat sogar noch größer, als durch Superphosphat, was vielleicht darauf schließen läßt, daß das Wolterphosphat noch Nebenbestandteile enthält, welche das Wachstum der Gerste günstig beeinflussen. Das Thomasmehl blieb in seiner Wirkung nur wenig zurück, während

das Knochenmehl eine viel geringere Wirksamkeit zeigte.

Rh.

H. Rößler. Gefäß- und Feldversuche mit Kalkstickstoff. (Illustr. landw. Ztg. 25, Nr. 33; Bied. Centralbl. Agric.-Ch. 35, 87—90 [1906].)

Der Kalkstickstoff ist ein langsam wirkendes Düngemittel, welches hinsichtlich der Art und des Grades seiner Wirkung den schneller wirkenden organischen Düngern nach Art des Blutmehls am nächsten kommt. Derselbe ist vor der Saat anzuwenden und unterzubringen. Als Kopfdünger eignet sich derselbe nicht, weil er nicht genügend wirkt und zu vorübergehender Schädigung Veranlassung gibt. Auf den nicht sauren Böden mineralischer Konstitution ist er bei Anwendung von 1 g Stickstoff auf 14 kg Erde sogar schädlich. Bei Anwendung von 43 kg Stickstoff pro Hektar zur Saat wurden durch Kalkstickstoff keine Schädigungen verursacht. Rh.

H. J. Wheeler und B. L. Hartwell. Magnesium als Dünger. (Agric. Experim. Station, Kingston R. J. 17th Annual Report 221; Bied. Centralbl. Agric.-Ch. 35, 90—100 [1906].)

Durch eine Düngung mit Magnesiumsalzen in Gegenwart von genügenden Mengen der drei Hauptnährstoffe und von so viel Kalk, daß dadurch irgend welcher Schaden durch die saure Reaktion verhindert wurde, wurde eine günstige Wirkung erzielt. Ein Mangel an Magnesia würde durch eine einmalige Anwendung von stark magnesiahaltigem Kalk auf Jahre hinaus gedeckt werden. Gelegentliche Gaben von Holzasche oder von Kalium- und Magnesiumsulfat würden zu demselben Ziele führen. Die Gefahr, daß einzelne magnesiahaltige Düngemittel und Magnesiumsalze eine vergiftende Wirkung auf die Pflanzen ausüben könnten, ist nicht so groß, wie einzelne Forscher es hingestellt haben, und in vielen Fällen, in denen nach der Loeewe'schen Theorie der Magnesiavergiftung Schlüsse gezogen worden sind, lassen sich andere, befriedigendere Lösungen finden. Es erscheint noch zu vorzeitig festzustellen, welches das günstigste Verhältnis von Kalk zu Magnesia für die Pflanze ist, weil die verschiedenen Pflanzen sich in dieser Beziehung sehr voneinander unterscheiden.

Rh.

M. Kling und O. Engels. Zur Bestimmung des Kalis in Kaliumsalzen und Mischdüngern nach der von Neubauer modifizierten Finkenerschen Methode. (Z. anal. Chem. 45, 315—332. Mai 1906. Speyer.)

1. Methode für Kaliumsalze: 10 g Substanz werden in einem 500 ccm Kolben mit heißem Wasser gelöst, und nach Auffüllen zur Marke 25 ccm nach Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid eingedampft. Der Rückstand wird mit etwas Wasser und Alkohol aufgenommen und in einem Neubauer-Gooch'schen Tiegel filtriert. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Alkohol auf einer mäßig warmen Metallplatte vorgetrocknet und dann im Leuchtgasstrom reduziert. Hierbei wird zuerst 5 Minuten lang über kleiner leuchtender, dann weitere 5 Minuten über etwas größerer nicht-leuchtender Flamme erhitzt und endlich 20 Minuten bei schwacher Rotglut gehalten. Nach Beendigung der Reduktion glüht man noch 2 Minuten auf der freien Flamme des Teeklubrenners, wäscht etwa 15 mal mit heißem Wasser und 2—3 mal mit 15%iger Salpetersäure. Dann wird der Tiegel in

ein Gefäß mit 15%iger Salpetersäure gestellt, so daß er zu $\frac{3}{4}$ in der Säure steht und selbst zu $\frac{3}{4}$ mit der Säure gefüllt. Das Ganze wird $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten der Tiegelinhalt erst mit warmem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, gegläut und gewogen. 2. Methode a) für Mischdünger (gemischte Superphosphate): 20 g Mischdünger werden mit 800 ccm Wasser in einer Literflasche $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt; nach dem Auffüllen zur Marke wird filtriert und in dem Filtrat Stickstoff, Phosphorsäure und Kali bestimmt. Zur Kalibestimmung werden 100 ccm in einem 200 ccm-Kolben mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat in der Kälte behandelt. Nach dem Auffüllen und Filtern werden 50 ccm = 0,5 g in einer Platinenschale eingedampft, der Rückstand getrocknet, nach dem Abrauchen der Ammoniumsalze bis zum beginnenden Schmelzen gegläut und mit heißem Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen. Ein etwa verbleibender Rückstand wird abfiltriert. In dem Filtrat wird dann das Kali nach der 1. Methode bestimmt. Methode b): Von der wässrigen Lösung des Mischdüngers werden 25 ccm = 0,5 g Substanz in einer Platinenschale eingedampft. Der Rückstand wird getrocknet, über freier Flamme schwach gegläut, mit heißem Wasser aufgenommen und filtriert. Im Filtrat wird das Kali in der oben beschriebenen Weise bestimmt. Der Arbeit ist eine Tabelle zum Umrechnen der gewogenen Mengen Platin auf den Prozentgehalt an K_2O bei Anwendung von 0,5 g Substanz beigefügt. Wr.

Jacob G. Lipman. Chemische und bakteriologische Faktoren bei der Ammoniabildung des Bodenstickstoffs. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 195—196.)

Bekanntermaßen wird der organische Stickstoff, sei es, daß er in Form von natürlichen oder künstlichen Düngemitteln zugesetzt wird, oder daß er einen Teil des Bodenhumus bildet, in verschiedenen Bodenarten in ungleichem Grade verwertet. Da die Pflanzen ihre Stickstoffnahrung nicht direkt aus den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen beziehen, sondern diese erst benutzen, nachdem sie auf dem Wege der Zersetzung in einfachere Stoffe umgewandelt worden sind, so folgt daraus, daß die ungleiche Verwertung des organischen Stickstoffes in verschiedenen Bodenarten in engster Beziehung zu den quantitativen und qualitativen Unterschieden in der Entwicklung gewisser Klassen von Bodenorganismen steht. Auf der anderen Seite wird das Wachstum der Bodenbakterien selbst wiederum durch die chemische und physikalische Zusammensetzung des Bodens beeinflußt und die Vereinfachung organischer Verbindungen in kulturfähigem Land ist daher eine Funktion sowohl chemischer wie bakteriologischer Tätigkeit. Wenn 100 ccm einer 10%igen Peptonlösung mit 10 g frischen Bodens versetzt werden, so tritt eine schnelle Umwandlung des Peptonstickstoffes ein. Bei der Destillation mit einem Überschuß von Magnesia geht ein großer Teil dieses Peptonstickstoffes als Ammoniak über. Die Menge dieses Ammoniaks hängt von der Natur des Bodens ab. Es entsteht daher die Frage, ob die Verschiedenheit der in verschiedenen Bodenarten gebildeten Ammoniakmenge von der Zahl oder der Art der darin vor-

handenen Bakterien oder aber auf der verschiedenen chemischen Zusammensetzung der ersten beruht. Wie die Experimente ergeben haben, spielt der bakteriologische Faktor die vorherrschende Rolle bei der Ammoniakbildung des Bodenstickstoffs und wird selbst durch die chemische Zusammensetzung des Bodens beeinflußt.

D.

A. D. Hall. **Bodenanalyse durch die Pflanze.** (The Journal of Agricultural Science [Cambridge University Press] 1, 65 ff.; Bied. Centralbl. Agric.-Ch. 34, 649—50 [1905].)

Man läßt die Pflanze auf dem zu untersuchenden Boden wachsen und bestimmt in der Asche dann die Phosphorsäure und das Kalium; jede Abweichung von dem normalen Verhältnisse dieser Stoffe wird dann hinweisen auf einen Mangel oder Überschuß dieser Bestandteile und Anleitung geben, welcher Art der fehlende Dünger sein soll. Diese Theorie fußt auf zwei Annahmen, nämlich 1., daß jede Pflanze eine charakteristische Zusammensetzung der Asche aufweist, die unter gleichen Umständen konstant bleibt; 2. daß die Veränderung eines Aschebestandteiles, wie z. B. der Phosphorsäure, sich widerspiegeln wird als das Resultat der Veränderung in der Menge phosphorsäurehaltigen Düngers. Der Verf. untersucht an der Hand des zu R o t h a m s t e d t vorliegenden umfangreichen Materials die allgemeine Anwendbarkeit einer solchen Methode. Er sieht und ordnet sorgfältig das bis auf 1852 zurückgehende und bis in die neueste Zeit fortlaufende Analysenmaterial und kommt zu dem Schluß, daß die Methode unzweckmäßig sei und eine chemische Bodenanalyse nicht zu ersetzen vermag.

Rh.

G. Köck. **Ergebnisse mit der Iszleibschen Nährsalz-imprägnation.** (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. 35, 151—158. Wien [1906].)

Nach Angaben von I s z l e i b soll das Wachstum des Keimes im Samenkorn dadurch gefördert werden, daß der Samen schon vor der Aussaat künstlich gedüngt wird, und zwar durch Imprägnation des Saatgutes mit einer Nährsalzlösung, welche aus 250 g Ammoniumnitrat, 250 g Kaliumnitrat, 250 g Ammoniumphosphat in 5 kg Wasser gelöst besteht. Verf. hat eingehende Versuche mit Futterrüben, Weizen, Gerste, Hafer, Roggen, weißem Senf, Möhren, Zwiebeln und Mais angestellt und ist zu dem Resultat gekommen, daß man die I s z l e i b sche Saatgutimprägnation den landwirtschaftlichen Kreisen nicht empfehlen kann, da eine starke Beeinträchtigung sowohl der Keimungsenergie als auch der Keimkraft eintritt. Außerdem wurde starke Verschimmelung beobachtet.

pr.

Y. Yamano. **Können Aluminiumsalze den Pflanzenwuchs fördern?** (Bull. of the College of Agric., Tokio, Imp. University, Japan 4, 429; Bied. Centralbl. Agric.-Ch. 35, 141—142 [1906].)

0,2% Alaun wirkten auf in Wasser gezogene Gerstenpflanzen nach 3 Wochen schon schädlich, und 0,8% davon töteten die jungen Pflanzen in wenigen Tagen; bei Bodenkulturen dagegen war die Wirkung viel schwächer. Versuche mit Gerste und Flachs ergaben, daß Aluminiumsalze in mäßigen Mengen eine anregende Wirkung auf das Pflanzenwachstum ausüben können.

Rh.

W. Seifert und R. Reisch. **Über die Zusammensetzung einiger Mittel zur Bekämpfung von Pflan-**

zenkrankheiten. (Die Weinlaube 33, 387 u. f.; Bied. Centralbl. Agric.-Ch. 35, 248—250 [1906].)

1. G a r t e n s e i f e von R. R a n n e r & Co. in Paternion, die zur Bekämpfung von Obst- und Rosen-schädlingen empfohlen wird, besteht aus Natronölseife mit einem Zusatz von rotem Teerfarbstoff. $\frac{1}{4}$ kg Seife dürfte mit 2 M etwas teuer bezahlt sein. — 2. E c l a i r von V. V e r m o r e l in Villefranche, ein grünes, gegen Peronospora wirksames Pulver, enthält nach den Untersuchungen 38,9% essigsaurer Kupfer und 24,6% schwefelsaures Natrium, der Rest besteht aus unlöslichen mineralischen Bestandteilen. — 3. A n t i s p o r a von Dr. K e l e t i ú n d M u r à n y i in Ujpest enthält ca. 80% Talkum, 15% rohe Carbolsäure und 5% Feuchtigkeit. Nach der Verdünnungsvorschrift arbeitet man mit einer Lösung, die 0,25% Phenol enthält, wonach wohl kaum auf einen Erfolg gerechnet werden kann. — 4. T u v von H. E r m i s c h Burg bei Magdeburg (D. R. P.) ist eine schwarzbraune Flüssigkeit mit Bodensatz. Eine Dose à 5 kg kostet 2,50 M. Das Präparat enthält 86,7% Carbolsäure und 6,1% Kalk. — 5. Dr. J e n k n e r s A n t i d i n von H. B e n s m a n n , Bremen, ein graues, ungleichartiges, stark nach Leuchtgas riechendes Pulver, enthält in Prozenten folgende Bestandteile: Kalk 26,7, kohlensaurer Kalk 9,6, schwefelsaurer Kalk 10,6, schwefligsaurer Kalk 1,6, Eisenoxyd 16,9, Schwefeleisen 3,2, Tonerde 4,2, Kieselsäure 11,1, Schwefel 8,6, Wasser 5,2. Außerdem sind noch etwas organische Substanz mit Spuren von Ammoniak und Cyan vorhanden. Nach dieser Zusammensetzung scheint das Präparat eine mit Kalk versetzte Gasreinigungsmasse zu sein. Die Wirkung ist als zweifelhaft einzustellen. — 6. P l a n t o l I und II von K r e w e l & Co., Köln, eine breiige, gelbliche, alkalisch reagierende Flüssigkeit, in der feste Teile suspendiert sind. Als Hauptbestandteil sind Mineralöle und Harzseife, während in Plantol II außerdem noch leichtflüssige Teeröle und ätherische Öle vorzuliegen scheinen. Infolge ihrer guten Emulsion können diese Mittel wohl mit Vorteil verwendet werden. — 7. Ein in Frankreich seit längerer Zeit mit scheinbarem Erfolg verwendetes Mittel das P a r' O i d i u m von G o u n e l l e j e u n e in Aix en Prov. besteht nach Angabe des Fabrikanten aus gefälltem Schwefel, Schwefelcalcium, Eisenoxyd und verschiedenen in der Gasreinigungsmasse enthaltenen Stoffen; dem Par' Oidium combiné ist außerdem zur spezifischen Wirkung gegen Peronospora Kupfervitriol (8%) beigemengt.

Rh.

Jonas Wieden. **Über die Ursache der Verweigerung von Erdnußkuchen bei Kühen.** (Deutsche landwirtschaftliche Presse 1906, 171; Bied. Centralbl. Agric.-Ch. 35, 400—403 [1906].)

Die Erdnußkuchen sind im allgemeinen aus sorgfältig gesählten Erdnüssen gepréßt. Aber die Eiweißsubstanzen können im Laufe der Zeit einer teilweisen Zersetzung unterliegen, wobei Trimethylamin bzw. dessen Salze gebildet werden, deren Geruch gewissen Tieren sehr widerlich ist. Die Tiere scheinen hierfür ein sehr scharfes Empfindungsvermögen zu haben, und gerade aus diesem Grunde sind jene Kuchen einigen Tieren sofort, anderen erst allmählich zuwider geworden; für solche Tiere aber, denen der Trimethylaminruch nicht unan-

genehm ist, haben sie sich als ein appetitliches und durchaus bekömmliches Futter erwiesen. Rh.

A. Wenk. Über den Einfluß des Hegelundsehen

Melkverfahrens auf die Milchabsonderung. (Mitt. d. landw. Inst. der Univ. Leipzig [1905] und Milchwirtsch. Centralbl. I, 259 [1905]; Bied. Centralbl. Agric.-Ch. 35, 64—66 [1906].)

In der Milch- und Fettmenge, welche durch die Hegelu nd sche Massage nach der Beendigung des gewöhnlichen Melkens aus jedem Euter gewonnen werden kann, hat man nicht einen wirklichen Mehrertrag zu schen, sondern nur einen Vorschuß auf das Ergebnis der nächstfolgenden Melkung. Die Rentabilitätsberechnungen, welche auf diesem scheinbaren Gewinn aufgebaut sind, entbehren daher der Grundlage. Die Hegelu nd sche Methode macht die Milch etwas reicher an Trockensubstanz, sie regt weniger die Milchproduktion an, als daß sie einen Rückgang der Leistung aufzuhalten vermag, der durch das Vorschreiten der Laktation bedingt ist. Die Wirkung ist unabhängig von Rasse, Alter, Milchergiebigkeit, sowie der Schwierigkeit des Melkens, sie ist abhängig vom Laktationsstadium und vom Individuum. Die allgemeine Einführung der Methode ist nicht zu empfehlen, weil der Mehrertrag nicht ausreicht, um die Mehrkosten zu decken. Nur bei sehr gewissenhaftem Personal und schärfster Aufsicht kann man durch diese Melkweise einen Erfolg erzielen. Außerdem ist es bei der Ausführung der Massage noch schwieriger, den Anforderungen der Reinlichkeit gerecht zu werden, wie bei gewöhnlichem Melken, weil vom ganzen Euter Schmutz, Hautschüppchen und schädliche Keime in die Milch hinabgestrichen werden. Das Abreiben mit einem trockenen Tuche genügt nicht, um den Forderungen der Reinlichkeit zu entsprechen. Rh.

Dr. Stritter. Berieselungskühler für den Molkereibetrieb. (Z. f. chem. App.-Kunde I, 504—506. 1906.)

Verf. beschreibt einen aus einem Rohr gewundenen Verdampfkühler ohne Flanschenverbindung für eine Leistung bis 2500 l Milch pro Stunde. Die Kühlflüssigkeit resp. das Kühlgas läuft durch das Rohr, während die Milch über das Rohr rieselt. Durch besonders exakte Verteilung wird eine gute Ausnutzung der Kühlfläche gewährleistet. W.

II. 3. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben).

Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Erdalkalialuminatsilikaten oder künstlichen Zeolithen. (Nr. 174 097. Kl. 12i. Gr. 37. Vom 12./1. 1905 ab. Dr. Robert Gans in Pankow b. Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Erdalkalialuminatsilikaten oder künstlichen Zeolithen, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Vermeidung der Bildung freien, die Zeolithen zerstörenden Kalkes entweder eine von ungebundenem Alkali freie Alkalialuminatlösung auf Kieselsäurehydrat unter nachträglichem Zusatz von Erdalkalichloridlösung oder aber unlösliche Erdalkalialuminate auf vollständige oder unvoll-

ständige Lösungen von Kieselsäurehydrat in Alkali einwirken läßt. —

Die natürlichen Zeolithe sind nach Untersuchungen des Erfinders Gemische von Aluminatsilikaten und Tonerdedoppelsilikaten. Die künstlichen werden zur Filtration der Melasse benutzt, wobei sie die Alkalien der Melasse gegen ihren Erdalkaligehalt umtauschen. Sind die Alkalien, insbesondere das Kali, aus der Melasse entfernt, so kann noch ein großer Teil des Zuckers durch Kristallisation gewonnen werden. Ein schneller Austausch findet nur bei den Erdalkalialuminatsilikaten statt, nicht aber bei den Tonerdedoppelsilikaten. Die Formel der Zeolithe ist:



Wiegand.

Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Zinnoxyd. (Nr. 173 774. Kl. 12n. Vom 11./1. 1905 ab. Dr. Hans Foersterling in Perth Amboy [V. St. A.].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Zinnoxyd, dadurch gekennzeichnet, daß man den offenen Herd eines Flammofens in Zwischenräumen oder kontinuierlich mit metallischem Zinn beschickt und dieses in Gegenwart von Luft erhitzt, welche, bevor sie mit dem Zinn in Berührung kommt, in dem Grade vorerhitzt wird, daß die Temperatur, bei welcher sich Zinn und Luft begegnen, über der Bildungstemperatur der niedrigen Oxydationsstufen des Zinns liegt.

2. Eine dem Verfahren nach Anspruch 1 dienende Einrichtung, gekennzeichnet durch eine mit Gas oder sonstwie geheizte Schmelzpfanne in Verbindung mit Kammern, welche von den Abgasen des Ofens durchstrichen werden, dabei das etwa von dem Strom der Luft und der Feuergase mitgerissene Zinnoxyd auffangen und mit doppelten Wänden versehen sind, durch welche die für die Reaktion nötige Luft vor ihrem Eintritt in den Reaktionsraum streichen muß, um auf die erforderliche Temperatur vorgeheizt zu werden.

3. Eine Ausführungsform der Einrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzraum Doppelwände hat, welche in der Fortsetzung der Doppelwände der Sammelkammern liegen und von der vorzuheizenden Luft ebenfalls durchstrichen werden. —

Die Erfindung bezweckt die Gewinnung eines vollkommen weißen für Emaillierzwecke geeigneten Zinnoxyds, wobei das Entstehen von mißfarbigen niederen Oxyden vollständig ausgeschlossen ist.

Wiegand.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung flüssiger Luft. (Nr. 169 359. Kl. 17g. Vom 13./12. 1902 ab. Raoul Pierre Pictet in Wilmersdorf.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung flüssiger Luft, dadurch gekennzeichnet, daß man eine im Kreislauf arbeitende Kompressions-Kälteanlage mit flüssiger, kohlensäurefreier Luft als Kälteträger arbeiten läßt, indem eine von dieser flüssigen Luft ständig umgebene Rohrschlange dergestalt abgekühlt wird, daß andere frische, unter Druck zugeführte Luft in dieser Schlange verflüssigt wird.

2. Verfahren zur Herstellung flüssiger Luft

nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der mit kohlensäurefreier Luft im Kreislauf arbeitenden Kompressions-Kälteanlage die adiabatische Entspannung irgend eines Motors benutzt wird.

3. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein die flüssige Luft und die Rohrschlange enthaltender Behälter zugleich Zylinder und Kolben eines Motors in sich aufnimmt, in welchen die beim Abkühlen der Schlange verdampfte, darauf wieder komprimierte und abgekühlte Luft durch gesteuerte Ventile eingeschlossen und einer starken Expansion ausgesetzt wird, infolge deren sich ein Teil der Luft flüssig niederschlägt und in den Behälter abfließt, während die nicht niedergeschlagene Luft von neuem den Weg zum Kompressor und Kühler macht. —

Die bisher üblichen Vorrichtungen hatten den Fehler, daß durch Absetzen von Eis und fester Kohlensäure Verstopfungen der Apparate eintreten, und außerdem durch die auf den Rohrwandungen niedergeschlagenen Kristallschichten der Wärmedurchgang verhindert wird. Dies wird bei dem vorliegenden Verfahren vermieden, das sich folgendermaßen kennzeichnet: Man erhält in leichter Weise flüssige Luft durch die gleichzeitige Anwendung zweier Kreisläufe atmosphärischer Luft. Ein erster Kreislauf ist vollkommen in sich geschlossen und stellt den Kreislauf einer Kältemaschine dar, welcher mit einer stets gleich bleibenden Luftmenge, die von Wasserdampf und Kohlensäure gereinigt ist, betrieben wird. Diese Kältemaschine nimmt an Kraft zu durch die Wirkung eines adiabatischen Entspannungsmotors, welcher äußere Arbeit hervorbringt. Dieser Motor wird mit flüssiger Luft geschmiert, welche sich während der Expansion bildet, der Motor verstopt oder verschmiert sich niemals, weder dadurch, daß sich der Wasserdampf in Eis verwandelt, noch durch den Schnee von Kohlensäure. Die Kältemaschine hat also einen ständigen Betrieb. Der zweite Kreislauf atmosphärischer Luft ist nicht in sich geschlossen. Ein Kompressor saugt gewöhnliche Luft an, komprimiert dieselbe auf einen schwachen Druck von 2—3 Atm. Diese Luft wird wasserfrei beim Durchgang durch Kühlvorrichtungen und verflüssigt sich vollständig, wobei die Kohlensäure sich in Form von Schnee in der Rohrschlange niederschlägt, welche in die flüssige Luft des ersten Kreislaufes untertaucht. Die im Innern der Rohrschlange erhaltene flüssige Luft strömt durch ein Kohlensäurefilter und tritt klar nach außen. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift näher beschrieben.

Karsten.

Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzen Torf. (Nr. 175 401. Kl. 12k. Gr. 3. Vom 6./10. 1903 ab. G. W. Ireland und H. St. Sugden in London.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzen Torf, dadurch gekennzeichnet, daß man das Luftpawsserdampfgemisch auf den Torf bei einer 500° nicht übersteigenden Temperatur einwirken läßt, zu dem Zwecke, durch die gemeinsame Einwirkung von Luft und Wasserdampf eine langsame, von keiner Feuererscheinung begleitete Verbrennung

des Kohlenstoffs unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff, der sich im Entstehungszustande mit dem Stickstoff der Luft zu Ammoniak verbindet, stattfinden zu lassen. —

Von den älteren, sehr ähnlichen Verfahren des Patentes 8238 unterscheidet sich das vorliegende durch die Verwendung niedrigerer Temperaturen. Bei den in dem älteren Patent verwendeten Temperaturen von 550—800° findet der Zusammentritt von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak sehr wenig oder überhaupt gar nicht statt. Das vorliegende Verfahren beruht im Gegensatz zu dem älteren auf einer ganz langsamen Zersetzung des Wasserdampfes, so daß eine feuchte Oxydation unter Bildung einer geringen Menge Wasserstoff stattfindet, die für die Synthese des Ammoniaks indessen genügt.

Karsten.

Verfahren zur Nutzbarmachung und Reinigung der Abgase der Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridfabrikation. (Nr. 170 554. Kl. 12k. Vom 21./4. 1905 ab. Aaronout Jacobus van Eyndhoven in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Nutzbarmachung und Reinigung der Abgase der Ammoniumsulfat- und Ammoniumchloridfabrikation, wobei die Abgase nach Verlassen des Sättigungskastens zwecks Abscheidung der Cyanverbindungen einem Cyanwäscher und hierauf zwecks Abscheidung des Schwefels einem Clausischen Apparat zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgase vor ihrem Eintritt in den Cyanwäscher zunächst noch, zwecks Kondensation der Wasserdämpfe, durch einen Kühlgeleitet werden. —

Bei dem Verfahren findet keine Verdünnung der Absorptionsflüssigkeit in dem Wascher statt, so daß die Ausbeute an Cyan wesentlich verbessert wird. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift beschrieben.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure. (Nr. 170 532. Kl. 12i. Vom 23./2. 1904 ab. Chemische Fabrik Griseheim-Elektron in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß der Salpeter und die Schwefelsäure gleichzeitig, aber getrennt, möglichst unter Luftabschluß allmählich in solchem Maße in die heiße Retorte eingeführt werden, daß in dieser konstant eine oberhalb 140° liegende Temperatur erhalten bleibt. —

Der bekannten Salpetersäurefabrikation gegenüber, die periodisch erfolgt, und bei der die etwa 300° heiß gewordene Retorte nach dem Ablassen des Bisulfats erst wieder abgekühlt werden muß, bevor die neue Charge eingeführt werden kann, besitzt das vorliegende Verfahren nachstehende Vorteile: 1. Vermeidung stoßweisen, mit Ausstoßen von Dämpfen oder Überschäumen des Retorteninhalts verknüpften Destillierens. 2. Bedeutende Schonung der Retorte und der Steinzeugapparatur wegen Vermeidung größerer Temperaturdifferenzen. 3. Beste Ausnutzung der Anlage wegen der fast gleichmäßig starken Beanspruchung. *Wiegand.*

Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat. (Nr. 177 172. Kl. 12k. Vom 2./2. 1905 ab. Walter Feld in Hönningen a. Rh.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat durch Einwirkenlassen von Ammoniak und Kohlensäure enthaltenden Gasen auf Alkali- oder Erdalkalinitratlösungen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Destillationsgasen der Kohle und ähnlichen Gasen, welche neben nur wenig Feuchtigkeit Ammoniak und Kohlensäure als Verunreinigung in großer Verdünnung nebeneinander enthalten.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Alkalinitratlösungen diese zunächst mit Ammoniak und Kohlensäure enthaltenden Destillationsgasen der Kohle und darauf noch mit Kohlensäure allein oder mit Kohlensäure und kein Ammoniak enthaltenden Gasen behandelt, zum Zwecke, das Alkalosalz vollkommen in Bicarbonat überzuführen. —

Je konzentrierter die zur Gasmischung verwendete Lauge ist, desto höher sind die Ausbeuten an Alkalibicarbonat und desto vollkommener die Überführung in Ammoniumnitrat. *Wiegand.*

Desgleichen. (Nr. 178 620. Kl. 12k. Vom 5./11. 1905 ab. Derselbe. Zusatz zum Patent 177 172 vom 2./2. 1905; siehe vorst. Ref.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat nach dem Patent 177 172, dadurch gekennzeichnet, daß man solchen Gasen der dort gekennzeichneten Art, welche neben Ammoniak und Kohlensäure auch noch Schwefelwasserstoff enthalten, letzteren entzieht, ehe man die Gase auf die Nitratlösungen einwirken läßt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aus den fraglichen Gasen das Ammoniak und die Kohlensäure durch Erdalkali- oder Magnesiumsalzlösungen auswäscht und die beim Erhitzen der so gewonnenen Lösungen entstehenden, Ammoniak und Kohlensäure enthaltenden, aber schwefelwasserstofffreien Gase nach vorheriger Verdünnung mit Gasen (wie z. B. Luft) auf die Nitratlösungen einwirken läßt.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Erhitzen der Ammoniak und Kohlensäure enthaltenden Salzlösungen Luft oder Kohlensäure enthaltende Verbrennungsgase durch die Lauge leitet und die dabei erhaltenen, Ammoniak und Kohlensäure enthaltenden Gase auf die Nitratlösungen einwirken läßt. —

Bei dem Verfahren des Hauptpatentes hat sich gezeigt, daß der den Ammoniak und Kohlensäure enthaltenden Gasen häufig beigemengte Schwefelwasserstoff in solchen Fällen schädlich wirkt, wo Alkalinitrat als Absorptionsmittel dient. Die gewonnenen Nitratlösungen enthalten dann Schwefelverbindungen, die erst wieder besonders entfernt werden müssen. Vorteilhafter ist es aber nach vorliegendem Verfahren, überhaupt die Aufnahme von Schwefelverbindungen durch die Ammoniumnitratlösungen zu verhindern. *Wiegand.*

Verfahren zur Konzentration verdünnter Salpetersäure. (Nr. 174 736. Kl. 12i. Vom 8./9. 1903 ab. Dr. Otto Dieffenbach in Darmstadt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Konzentration verdünnter Salpetersäure durch Destillation über wasseraufnehmenden Substanzen, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man hierbei Polysulfate der Alkalien anwendet. —

Erhitzt man 100 g Salpetersäure von 36° Bé. mit 1 kg Natriumpolysulfat ($\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) auf 105—120°, so destilliert mehr als 95% Salpetersäure ab, während das verdünnte Polysulfat leicht wieder konzentriert werden kann. *Wiegand.*

Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem, rotem Phosphor. (Nr. 171 364. Kl. 12i. Vom 5./6. 1904 ab. Dr. F. Todenhausen in Dessau.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem, rotem Phosphor durch Erhitzen einer Lösung von gelbem Phosphor unter Zusatz von Jod, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin oder ähnliche Kohlenwasserstoffe verwendet. —

Um die Darstellung von fein verteiltem, rotem Phosphor im Großen zu ermöglichen, bedarf es eines Lösungsmittels, das durch Phosphor auch bei entsprechend hoher Temperatur nicht zersetzt wird, keine selbstentzündliche Lösung gibt und keine schädlichen Dämpfe entwickelt. Eines der genannten Lösungsmittel wird gemeinschaftlich mit etwas Jod verwendet. Es bildet sich vermutlich sofort Phosphorjodür, PJ_3 , das bei hoher Temperatur nicht beständig ist, vielmehr in roten Phosphor und freies Jod zerfällt, welch letzteres dann weitere Mengen gelben Phosphors in gleicher Weise umwandelt. *Wiegand.*

Verfahren zur Abscheidung reiner Vanadinsäure aus unreinen, insbesondere kieselsäurehaltigen Alkalivanadatlösungen. (Nr. 173 900. Kl. 12i. Vom 12./7. 1903 ab. H. L. Herrenschmidt in Genest [Mayenne].)

Patentanspruch: Verfahren zur Abscheidung reiner Vanadinsäure aus unreinen, insbesondere kieselsäurehaltigen Alkalivanadatlösungen, wie solche z. B. durch Behandeln vanadinhaltiger Erze mit Alkalibicarbonat und Kohle gewonnen werden können, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalivanadatlösungen nach der durch Eindampfen zur Kristallisation und Wiederauflösen der Ausscheidung oder zweckmäßiger durch Fällen mit Vanadinsäure bewirkten Abscheidung der Kieselsäure bis zur Sirupkonsistenz eindampft und mit Schwefelsäure fällt. —

Nach der vorliegenden Erfindung gelingt es, die Vanadinsäure unmittelbar aus unreiner kieselsäurehaltiger Alkalivanadatlösung darzustellen. Die Benutzung von Vanadinsäure nach vorliegendem Verfahren bietet den Vorteil, daß dadurch schon aus verdünnten Alkalivanadatlösungen, wie solche im Laufe der Fabrikation erhalten werden, die Kieselsäure gefällt wird, was bei Verwendung anderer Säuren nicht bewirkt werden könnte, da diese erst in konz. Lösungen eine Fällung hervorrufen, wodurch auch Vanadinsäure gefällt würde, und somit eine Trennung dieser beiden Säuren nicht bewerkstelligt werden könnte. *Wiegand.*

Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen. (Nr. 173 239. Kl. 12i. Vom 12./7. 1904 ab. Chemische Fabrik Rheinania und Fritz Projahn in Stolberg b. Aachen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder solchen ent-

haltenden Gasgemischen in einem schachtförmigen oder ähnlich geformten Ofen, in welchem die mit Sauerstoff oder Luft gemischten schwefelwasserstoffhaltigen Gase von oben nach unten über Kontaktmaterial geführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Kontaktsubstanz Bauxit oder ähnlich zusammengesetzte aluminiumoxydhaltige Materialien benutzt werden. —

Bauxit soll im Clausofen eine wesentlich höhere Kontaktwirkung entwickeln als das bisher verwendete Rasenerz. Die Verluste an Schwefel bei den Abgasen betragen bei einem Versuch andauernd weniger als die Hälfte des bei einem mit Rasenerz gefüllten Ofens.

Wiegand.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozeß. (Nr. 171 088. Kl. 12i. Vom 15./1. 1904 ab. Società Anonima Ing. L. Vogel per la Fabbricazione di Concimi chimici in Mailand.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozeß, bei welchem die aus einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure entwickelten Salpetersäuredämpfe den Bleikammern indirekt zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salpetersäuredämpfe, ohne sie vorher zu flüssiger Salpetersäure zu kondensieren, durch die Säure des Gay-Lussacturnes zur Absorption bringt, um sie nach Bedarf durch Demitrifikation der Absorptionssäure im Gloverturm den Bleikammern zuzuführen. —

Die Vorteile des Verfahrens bestehen in der Möglichkeit, große Mengen von Salpetersäure den Bleikammern rasch zuführen, und die Salpetersäurezufuhr in die Kammern genau regulieren zu können, so daß der stoßweise Eintritt der Salpetersäure in die Kammer vermieden wird. Das Verfahren bewirkt einen äußerst regelmäßigen Kammergang, ferner, begünstigt durch den eingeschalteten Ventilator, eine glatte Zersetzung des Salpeters ohne Austritt von Salpetersäuredämpfen aus den Salpeterzersetzungszylin dern durch die Be schickungstüren und endlich einen niedrigen Salpeterverbrauch.

Wiegand.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure in mehreren hintereinander geschalteten, nach Art der Glovertürme mit nitroser Schwefelsäure berieselten turmartigen Apparaten. (Nr. 169 729. Kl. 12i. Vom 7./5. 1902 ab. Dr. M. Neu man in Haren [Belg.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure in mehreren hintereinander geschalteten, nach Art der Glovertürme mit nitroser Schwefelsäure berieselten turmartigen Apparaten, gekennzeichnet durch Schaffung von Kühlzonen im oberen und Heizzonen im unteren Teil dieser Apparate, und zwar in der Art, daß die Temperatur der aufeinanderfolgenden Heizzonen in dem Maße steigt, wie der Gehalt der Gase an schwefliger Säure abnimmt. —

Die Vorteile des Verfahrens sind: Erhebliche Beschleunigung des Schwefelsäurebildungsprozesses bei Ersparnis an Reaktionsraum, d. h. also eine Produktionserhöhung der Anlage, ferner Ersparnis an Salpetersäure, da bei den niedrigen Glovereintrittstemperaturen eine Reduktion des Stickoxyds bis zum Stickoxydul nicht mehr zu befürchten ist, und drittens Schonung des Glovermaterials. *Wiegand.*

Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. (Nr. 169 728. Kl. 12i. Vom 25./12. 1900 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünning in Höchst a. M.)

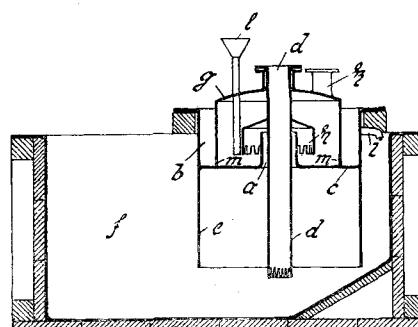
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schweflige Säure und Sauerstoff enthaltenden Gasen, nach dem Kontaktverfahren unter Anwendung von Platin als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man behufs höheren Umsatzes bzw. Platinersparnis das Gasgemisch durch den ersten, eine entsprechend geringere Menge Kontaktsubstanz enthaltenden Teil des Kontaktraumes bzw. bei mehreren Kontakträumen durch den oder die ersten derselben, welche entsprechend weniger Kontaktsubstanz enthalten, bei einer Temperatur hindurchleitet, welche merkbar über den für die SO_3 -Bildung besonders günstigen Gleichgewichtstemperaturen, also zwischen 450 und 550° liegt, und hierauf die Gase den zweiten Teil des Kontaktraumes bzw. bei Anwendung mehrerer solcher Räume den oder die folgenden Kontakträume bei einer niedrigeren, für die prozentuale Ausbeute an SO_3 günstigen Temperatur passieren läßt. —

Es ist festgestellt, daß große Reaktionsgeschwindigkeiten erst bei Temperaturen eintreten, bei denen die prozentuale Ausbeute an SO_3 schlecht zu werden beginnt, so daß eine Vereinigung großer Reaktionsgeschwindigkeit mit großer Ausbeute bei der bisher üblichen, gleichmäßigen Temperatur des ganzen Kontaktraumes nicht möglich ist. Bei dem vorliegenden Verfahren wird in der ersten heißen Zone ein großer Teil der schwefligen Säure mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit oxydiert und der Rest in der zweiten kühleren Zone umgewandelt, wo die geringere Reaktionsgeschwindigkeit wegen der geringeren Menge von schwefliger Säure genügt. Hierdurch wird eine Ersparnis an Katalysatormenge ermöglicht.

Karsten.

Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammonium. (Nr. 170 807. Kl. 12k. Vom 31./3. 1904 ab. Karl Zimpell in Stettin. Zusatz zum Patente 161 718 vom 6./6. 1903; siehe diese Z. 18, 1909 [1905].)

Patentansprüche: 1. Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammonium mit in die Glocke des Hauptsättigungsgefäßes eingebautem



Nachsättiger gemäß Patent 161 718, dadurch gekennzeichnet, daß der Boden des Nachsättigungsgefäßes (b) sich über die ganze innere Breite der Glocke (e) des Hauptsättigungsgefäßes (f) erstreckt,

zu dem Zwecke, eine Abkühlung der Abgase bei ihrem Übertritt in den Nachsättiger nach Möglichkeit zu vermeiden.

2. Der Sättigungsapparat gemäß Patent 161 718 bzw. gemäß vorstehendem Anspruch 1, dahin abgeändert, daß das Nachsättigungsgefäß mit seinem Boden auf dem oberen Rande der Glocke des Hauptsättigungsgefäßes angeordnet ist, zum Zweck, den Durchmesser des Nachsättigungsgefäßes von dem Durchmesser der Glocke des Hauptsättigungsgefäßes unabhängig zu machen.

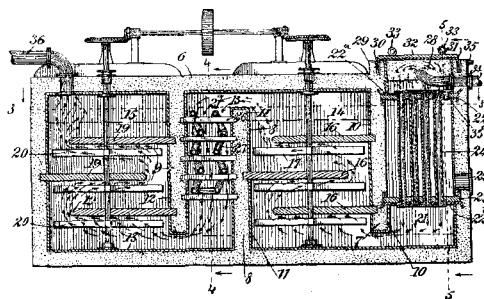
3. Eine Ausführungsform des Hauptsättigungsgefäßes nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Nachsättigungsgefäß (b) nach oben offen und in dieses Gefäß eine Glocke (g) derartig eingesetzt ist, daß ein innerer geschlossener und ein äußerer offener Teil des Nachsättigungsgefäßes entsteht, die mittels Durchbrechungen (m) dieser Glocke oder dgl. miteinander in Verbindung stehen, zum Zweck, den Inhalt des Gefäßes (b) leicht überwachen und in gewünschter Konzentration halten zu können. —

Die Anordnung ermöglicht einen regelmäßigen, ununterbrochenen Betrieb. *Karsten.*

Apparat zur Darstellung von Bisulfitlauge. (Nr. 173 976. Kl. 12i. Gr. 21. Vom 4./1. 1905 ab. George Alfred Stebbins in Watertown [Verein. Staaten].)

Patentansprüche: 1. Apparat zur Darstellung von Bisulfitlauge, bei welchem mehrere mit Absorptionslauge gefüllte Zellen eines geschlossenen Behälters von den zuvor abgekühlten schwefligsauren Gasen durchströmt werden, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen je zwei Zellen (14 und 15) des Behälters (6) eine Kühlkammer (21^a) eingeschaltet ist, die der Gassstrom beim Übertritt von einer Absorptionszelle in die andere durchströmen muß.

2. Apparat zur Darstellung von Bisulfitlauge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die



Absorptionszellen (14, 15) und Kühlkammern (21, 21^a) durch nicht bis auf den Boden bzw. an die Decke des Behälters reichende Scheidewände (7, 8, 9) gebildet sind, zum Zweck, die Gase beim Überströmen von einer Absorptionszelle in die anliegende Kühlkammer und von dieser in die nächste Zelle in Gestalt eines breiten Bandes zu führen, wodurch sie sowohl der Absorptionslauge als auch dem Kühlmittel eine große Angriffsfläche darbieten.

3. Apparat zur Darstellung von Bisulfitlauge nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen vor dem ersten Kühlraum oder dgl. (21) für das in den Apparat einströmende schwefligsaure Gas vorgesehenen Verteilungsraum, welchem das schwefligsaure Gas durch eine oder mehrere Düsen zerteilt

zugeführt wird, um in dieser Verteilung den Kühlraum (21) zu durchströmen. —

Durch den Apparat wird eine durchgreifende Kühlung des schwefligsauren Gases vor dem Hindurchströmen und beim Übertritt aus einer Zelle in die nächste gesichert und dadurch die bisher vorhandene Betriebsunsicherheit vermieden.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite.

(Nr. 171 362. Kl. 12i. Vom 19./8. 1904 ab.

B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von haltbaren, kristallwasserfreien Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß man die kristallwasserhaltigen Salze der hydroschwefligen Säure in fester Form oder als Pasten mit hochprozentiger Alkalilauge bzw. festem Atzalkali, zweckmäßig bei höherer Temperatur, behandelt, die Mutterlauge tunlichst entfernt und dann eventuell noch das erhaltene Produkt direkt oder nach entsprechendem Nachwaschen trocknet oder mit gegen das wasserfreie Hydrosulfit indifferenten Mitteln, wie Alkohol, Glycerin, Alkalilauge usw., zu einer Paste anteigt. —

Bisher ist das Kristallwasser den Hydrosulfiten durch Flüssigkeiten oder Dämpfe entzogen worden (Patent 160 529; siehe diese Z. 18, 1151 [1905]). Nach vorliegendem Verfahren gelingt die Entziehung mittels fester Körper oder sehr konz. Lösungen, und man erhält in hoher Ausbeute ein trockenes, kristallwasserfreies, sehr beständiges Hydrosulfit von nahezu theoretischem Gehalt. *Karsten.*

Desgleichen. (Nr. 171 363. Kl. 12i. Vom 23./9. 1904 ab.

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patentes 171 362 zur Darstellung haltbarer, kristallwasserfreier Hydrosulfite, darin bestehend, daß man an Stelle der festen kristallwasserhaltigen Salze der hydroschwefligen Säure konz. Lösungen dieser Salze in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkoholen bei höherer Temperatur mit hochprozentiger Alkalilauge behandelt. —

Man erreicht das gleiche Resultat wie bei dem Verfahren des Hauptpatents. In früheren Verfahren, bei denen Hydrosulfitlösungen mit Natronlauge behandelt worden waren, hatte es sich nur um die Ausscheidung in fester Form, aber ohne Entziehung des Kristallwassers gehandelt. *Karsten.*

Desgleichen. (Nr. 171 991. Kl. 12i. Gruppe 22. Vom 2./4. 1905 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite, darin bestehend, daß man wasserhaltige Hydrosulfite — in abgeschiedener oder gelöster Form — mit zum Aus salzen oder Fällen von Hydrosulfiten geeigneten festen bzw. gelösten Salzen (wie Kochsalz, Chlorcalcium usw.) einige Zeit in der Wärme behandelt, heiß filtriert und in bekannter Weise weiter verarbeitet. —

2. Abänderung des unter 1. beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß man die wasserhaltigen Hydrosulfite direkt in ihren Abscheidungsmutterlauge mit oder ohne Zusatz der in Anspruch I vorgesehenen Aussalz- bzw. Fällungsmittel einige Zeit in der Wärme behandelt und nach Anspruch I weiter verarbeitet. —

Bisher wurde beim Aussalzen ein kristallwasserhaltiges Hydrosulfat erhalten (Patentschrift 112 483), das durch eine Nachbehandlung (Patente 160 529, 162 912, 171 362 und 171 363¹⁾) vom Kristallwasser befreit wurde. Bei vorliegendem Verfahren erhält man sofort ein kristallwasserfreies Produkt, wofür wesentlich ist, daß man heiß filtriert. Aus der Mutterlauge kristallisiert dann wasserhaltiges Hydrosulfat aus. Das wasserfreie Hydrosulfat bildet harte Kristalle, die nahezu 100%ig und sehr unempfindlich gegen Luft sind.

Karsten

Desgleichen. (Nr. 172 929. Kl. 12i. Gruppe 22. Vom 4./4. 1905 ab. Zusatz zum Patente 171 362 vom 19./8. 1904.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patentens 171 362 zur Darstellung haltbarer, kristallwasserfreier Hydrosulfite, darin bestehend, daß man an Stelle der festen kristallwasserhaltigen Hydrosulfite hier kristallwasserfreie Zinkhydrosulfite und Zinkkalkhydrosulfite bei gewöhnlicher, zweckmäßig aber erhöhter Temperatur mit starker Alkalilauge behandelt. —

Die Möglichkeit der Umwandlung des kristallwasserfreien Zinkhydrosulfits in das ebenfalls kristallwasserfreie Natriumhydrosulfat war nicht vorauszusehen, weil eine analoge Umwandlung, z. B. beim Kalksalz, nicht erreichbar ist. Das Verfahren ermöglicht die unmittelbare Herstellung des kristallwasserfreien Alkalihydrosulfits in einer Operation.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse. (Nr. 170 311. Kl. 12i. Vom 28./8. 1904 ab. Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H. in Nürnberg, und Dr. Erich Müller in Dresden. Zusatz zum Patente 155 805 vom 5./3. 1904; siehe diese Z. 18, 142 [1905].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 155 805 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse von Lösungen der entsprechenden Sulfate, darin bestehend daß den zu elektrolysierten Lösungen an Stelle der Fluorverbindungen andere Verbindungen mit Ausschluß derjenigen der Chromsäure zugesetzt werden, welche durch Verzögerung der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung das Anodenpotential über normale Werte ansteigen lassen. —

Es ist gefunden worden, daß zur Erzielung guter Resultate ein möglichst hohes Anodenpotential erreicht werden soll, und dieses geschieht nach dem Hauptpatent, indem man Verbindungen des Fluors, d. h. Fluorionen, zu den Lösungen der Resultate hinzusetzt. Es wurde nun weiter gefunden, daß auch andere Ionen, welche die Sauerstoffentwicklung an der Anode verzögern, und demgemäß ein hohes Anodenpotential zu erreichen gestatten, also der Anode gewissermaßen eine hohe Überspannung verleihen, die Persulfatbildung begünstigen. —

Beispiel: Bei der Elektrolyse einer an Natriumbisulfat und Natriumpersulfat gesättigten Lösung bei 11° und einer anodischen Stromdichte von 0,5 A./qcm betrug die anodische Sauerstoffentwick-

lung (volumetrisch gemessen) 79,9% des Stromäquivalents. Bei Zusatz von 0,5% HCl ging sie auf 25% des Stromäquivalents zurück. Die Persulfatausbeute war also von 20,1 auf 67% gestiegen. In analoger Weise wurde die anodische Sauerstoffentwicklung durch Zusatz von 1% NaClO₄ von 83,6 auf 44,4% herabgedrückt.

Wiegand.

Dasselbe. (Nr. 173 977. Kl. 12i. Vom 8./10. 1905 ab. Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg. Priorität vom 20./2. 1905 [Frankreich].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse von Lösungen schwefelsaurer Salze, dadurch gekennzeichnet, daß die im Elektrolyten entstehende Caro'sche Säure in dem Maße ihrer Bildung durch Zufügen geeigneter Substanzen zerstört wird. —

Jede Anreicherung an Caro'scher Säure hat ein Sinken der Ausbeute zur Folge, und durch geeignete Zerstörung dieser Säure kann eine erhebliche Verbesserung der Ausbeute erzielt werden.

Beispiel: 25 l gesättigter Natriumsulfatlösung wurden durch Zusatz von 125 g 1/2%igem Natriumperchlorat mit 25 Amp. bei 15° elektrolysiert. Da die Bildungsgeschwindigkeit der Caro'schen Säure unter diesen Umständen 0,3% in 24 Stunden, somit 3 g Na₂SO₅ pro Stunde beträgt, so wurden dem Elektrolyten stündlich 4 ccm 40%ige Salzsäure zugesetzt. Die Stromausbeute an Natriumpersulfat betrug zu Beginn der Elektrolyse 68%, nach achtätigiger ununterbrochener Elektrolyse 63%.

Wiegand.

Verfahren zum Aufschließen von Chromisenstein zwecks Herstellung von Chromaten. (Nr. 171 089. Kl. 12m. Vom 30./3. 1904 ab. Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Heil & Sthamer, A.-G. in Hamburg. Zusatz zum Patente 163 814 vom 28./2. 1904; s. diese Z. 19, 347 [1906].)

Patentanspruch: Verfahren zum Aufschließen von Chromisenstein zwecks Herstellung von Chromaten nach Patent 163 814, dadurch gekennzeichnet, daß durch die aus Chromisenstein und überschüssigem Ätznatron bestehende leichtflüssige Schmelze Luft in feiner Zerteilung geblasen wird, um eine schnelle Oxydation des Chromgehaltes zu erzielen und den Zusatz von Sauerstoffüberträgern möglichst entbehrlich zu machen. —

Das Hauptpatent bezieht sich auf ein Verfahren, Chromisenstein durch Erhitzen mit Ätznatron mittels Sauerstoffüberträger und Überleiten von Luft unter Bildung von Natriumchromat aufzuschließen. Nach vorliegender Erfindung kann die Oxydation des Chromoxyds stark beschleunigt und ohne Sauerstoffüberträger vorgenommen werden, wenn der Chromisenstein mit so viel Ätznatron zusammen geschmolzen wird, daß eine leichtflüssige Schmelze entsteht, und durch diese Schmelze dann Luft in feiner Zerteilung bei einer Temperatur von 500—600° hindurchgetrieben wird. Das im Chromisenstein enthaltene Eisenoxydul wirkt nach seiner teilweisen Oxydation zu Eisenoxyd als Sauerstoffüberträger, ebenso wie das Manganoxyd, welches in den meisten Chromisensteinen enthalten ist.

Wiegand.

¹⁾ Siehe diese Z. 18, 1151. 1910 (1905) u. die vorstehenden Referate.

Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Halogenverbindungen. (Nr. 174 128. Kl. 12i. Gr. 8. Vom 11./I. 1905 ab. Deutsche Solvay-Werke-A.G. in Bernburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Halogenverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Verhinderung der kathodischen Reduktion dem Elektrolyten in demselben lösliche Vanadiumverbindungen zusetzt. —

Die Vanadiumverbindungen unterdrücken die an der Kathode stattfindenden Reduktionsvorgänge, die zu hohen Stromverlusten führen. Der Vorgang ist ähnlich wie bei dem schon früher vorgeschlagenen Zusatz von Chromaten und beruht darauf, daß das Vanadium als solches oder in einer niederen Oxydationsstufe an der Kathode ein Diaphragma bildet, wie dies für das Chrom bereits vermutet, aber nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen war. Die Wirkung dauert im Gegensatz zum Chrom auch bei weitgehender Durchführung der Elektrolyse bis zu reichlicher Chloratbildung an, ohne daß besondere Vorsichtsmaßregeln notwendig sind. Wegen der Einzelheiten muß auf die ausführlichen Angaben der Patentschrift verwiesen werden.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung einer nicht wegwaschbaren Kalkfarbe. (Nr. 171 842. Kl. 22g. Vom 5./3. 1904 ab. Julius Ullrich in Radebeul bei Dresden und Hermann Freund gen. Müller in Zittau.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer nicht wegwaschbaren Kalkfarbe, dadurch gekennzeichnet, daß Kalkhydrat einem Gemisch von filtrierter Jauche, Salpetersäure und Glycerin zugesetzt wird. —

Der Kalk bildet salpetersauren Kalk, der sich mit den anwesenden Sulfaten zu Gips umsetzt und außerdem die Eiweißkörper bindet. Dadurch wird eine erhärtende Masse gebildet, während das Glycerin der Farbe die nötige Geschmeidigkeit gibt und das vorzeitige Trocknen verhindert. Die Mischung kann mit kalkreichen bunten Farben beliebig abgetönt werden. Sie wird an Stelle von Ölfarbe verwendet, besitzt aber nicht deren Nachteile, wie Abblättern und mangelnde Widerstandsfähigkeit gegen Luft, erhärtet vielmehr immer mehr und ist wetterbeständig.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Ölfarben oder Pasten aus Zinkoxyd oder anderen Farbenpigmenten. (Nr. 175 402. Kl. 22g. Gr. 2. Vom 13./5. 1905 ab. C. Parrot in Levallois-Perret bei Paris.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Ölfarben oder Pasten aus Zink oder anderen Oxyden oder Metallsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man oxydiertes Leinöl mit Wasser und Metalloxyd zur Emulsion schlägt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als oxydiertes Leinöl ein Produkt verwendet, das aus gewöhnlichem Leinöl durch 50—60stündige Behandlung mit Luft bei einer Temperatur von etwa 75° erhalten ist.

3. Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem nach Anspruch 2 vorbehän-

delten Öl im Mischarrapparat allmählich pro 13 bis 15 kg Öl etwa 74—75 kg Zinkweiß beigibt, das vorher mit 10—12 kg Wasser vermischt ist. —

Das Produkt vereinigt die guten Eigenschaften des Bleiweißes mit denen des Zinkweißes. Es ist homogen, beständig, trocknend und nicht gesundheitsschädlich. Das erhaltene Produkt läßt sich sowohl mit flüchtigem als mit fettem Öl gleichmäßig mischen, auch kann die Paste zur Herstellung von Kittens und dgl. benutzt werden. Die wasserhaltigen Farben besitzen gegenüber den Ölfarben den Vorzug, daß sie auch bei längerem Lagern homogen bleiben.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung einer weißen Deckfarbe.

(Nr. 171 460. Kl. 22f. Gruppe 1. Vom 7./5. 1904 ab. Gustav von Rockenthien in Köln-Ehrenfeld.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer weißen Deckfarbe, dadurch gekennzeichnet, daß man in Wasser suspendiertes Bleisulfat mit Baryumhydroxyd umsetzt und sodann in die erhaltene Reaktionsmasse Kohlensäure einleitet.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Beschleunigung des Umsetzungsprozesses dem in Wasser verteilten Bleisulfat zunächst Natronlauge und dann nach dem Erwärmen dieses Gemisches heiße Baryumhydroxydlösung zugesetzt wird. —

Durch das Verfahren werden Bleiweiß und Baryumsulfat in viel innigerer Vereinigung und Verteilung erhalten als bei der mechanischen Mischung. Auch gegenüber der Herstellung einer Farbe durch Eintragen von Schwerspatmehl in Bleisalzlösung und Ausfällen von Bleihydroxyd wird eine feinere Verteilung erhalten und außerdem die Anwesenheit von Bleihydroxyd vermieden, das mit Öl gelb einträgt.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von im Sonnenlicht weißbleibenden Lithoponen. (Nr. 170 478. Kl. 22f.

Vom 27./5. 1905 ab. Dr. Rudolf Alberti in Goslar a. H. Zusatz zum Patente 163 455 vom 29./12. 1904; s. diese Z. 19, 347 [1906].)

Patentanspruch: Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 163 455 zur Herstellung von im Sonnenlichte weißbleibenden Lithoponen, dadurch gekennzeichnet, daß das dort zur Anwendung kommende Baryumsuperoxyd hier durch Wasserstoffsuperoxyd oder durch die Superoxyde der Alkalien und der anderen alkalischen Erden ersetzt wird. —

Der Vorteil des vorliegenden Verfahrens ist, daß das fertige Produkt weder Baryumoxyd, noch kohlensaure Baryt enthält, also frei von jeder schädlichen Beimengung ist.

Wiegand.

Verfahren zur Darstellung von Bleiweiß, Lithopon und Zinksulfid. (Nr. 178 983. Kl. 22f. Vom 8./11. 1905 ab. Dr. Julius Frölich in Frankfurt a. O.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Bleiweiß, Lithopon und Zinksulfid durch Fällung aus Lösungen von Blei- bzw. Zinksalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällung in Gegenwart von Kolloiden vornimmt.

Die krystallinische Struktur eines Farbpulvers steht in engen Beziehungen zu seiner mangelnden Deckkraft. Die Erfindung besteht nun darin, daß man Farbpulver von großer Deckkraft erhalten

kann, wenn man die Fällung dieser Farben aus ihren Salzlösungen bei Gegenwart von Kolloiden vornimmt. Im vorliegenden Falle eignen sich alle diejenigen Kolloide, welche mit den Salzlösungen selbst keine Niederschläge ergeben, also beispielsweise Gelatine, Leim, Gummi usw. Die auf diesem Wege hergestellten Farben sind den nach anderen Verfahren gefällten in bezug auf Deckkraft erheblich überlegen.

Wiegand.

Verfahren zur Darstellung einer im wesentlichen aus normalem Bleiacarbonat bestehenden weißen Farbe. (Nr. 174 024. Kl. 22f. Vom 12./6. 1904 ab. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H. und Dr. Adolf Wultze in Charlottenburg.)

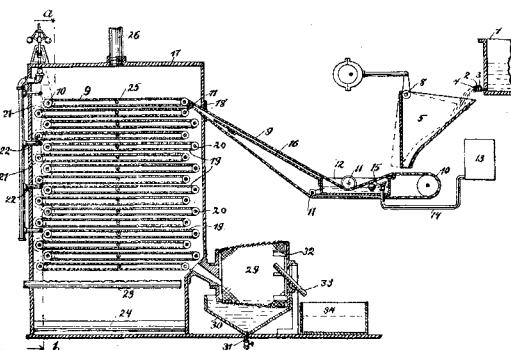
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer im wesentlichen aus normalem Bleiacarbonat bestehenden weißen Farbe, dadurch gekennzeichnet, daß in eine Lösung von normalem Bleiacetat Kohlensäure unter Druck eingeleitet wird. —

Es läßt sich aus Bleizucker, d. h. aus neutralem Bleiacetat, eine besonders gute weiße Farbe erzeugen, wenn man das Einleiten der Kohlensäure unter Druck vornimmt. Das entstandene kohlensäure Blei hat 16,1% Kohlensäuregehalt gegenüber 16,49% der Theorie bei normalem kohlensaurer Blei und 11% beim gewöhnlichen Bleiweiß. Der neue Farbstoff hat eine größere Deckkraft als die bisher bekannten Bleiweißsorten und ist gegenüber den atmosphärischen Einflüssen in bezug auf das Geschwärztwerden widerstandsfähiger. Wiegand.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bleiweiß. (Nr. 169 376. Kl. 22f. Vom 14./9. 1902 ab. Union Lead & Oil Company in Neu-York.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß aus Bleifasern, welche unmittelbar nach ihrer Herstellung auf ein als Träger dienendes endloses Band aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleifasern im lockeren Zustand ohne weitere Manipulation in die Ätzkammer eingeführt und durch sie hindurchgeführt werden.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen zwi-



schen dem Schmelztopf (1, 2, 3, 4) und dem endlosen Band schwingbar angeordneten Trichter (5). —

Durch das Verfahren wird vermieden, daß die Bleifasern bei der Behandlung infolge ihrer weichen und dehbaren Beschaffenheit zu unregelmäßigen und kompakten Massen zusammengebaut werden, so daß die Ätzgase nicht mehr an alle Teile des Bleies herantreten können, wodurch die Homogenität des Produktes beeinträchtigt wird und metallische Rück-

stände verbleiben, die abgetrennt werden müssen. Bei vorliegendem Verfahren bleiben die Fasern in ihrer lockeren Lage. Durch die Art der Anordnung der Förderbänder in der die Ätzgase enthaltenen Kammer werden die Fasern in geeigneten Zwischenräumen gewendet. Die Zuführung erfolgt periodisch, so daß die Bleimassen in der Kammer zeitweise in Ruhe verbleiben, wobei sie durch eine geeignete Vorrichtung feucht erhalten werden.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß. (Nr. 173 105. Kl. 22f. Vom 3./11. 1904 ab. Gebr. Heyl & Co. G. m. b. H. und Dr. Adolf Wultze in Charlottenburg.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Niederschlagsbleiweiß, dadurch gekennzeichnet, daß Bleisalzlösung und Kohlensäure unter entsprechenden Druckverhältnissen durch das gleiche Rohr hindurchgeleitet werden.

2. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 die Benutzung von Injektoren oder sonstigen Streu- und Saugdüsen, zum Zwecke, das Gas im Flüssigkeitsstrom fein zu verteilen und eventuell die Bewegung der Flüssigkeit zu bewirken und zu fördern. —

Nach vorliegendem Verfahren soll ein kontinuierlicher Betrieb unterhalten werden, wobei eine große Produktion bei denkbare kleinsten Apparatur und kleinstem Raumbedarf erreicht wird.

Wiegand.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiß. (Nr. 172 939. Kl. 22f. Vom 13./12. 1904 ab. Clinton Paul Townsend in Washington.)

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiß, dadurch gekennzeichnet, daß man den vom Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennten Anodenraum mit einer Salzlösung, welche durch elektrolytische Zersetzung mit der Bleianode lösliche Bleisalze liefert und mit Lösungen kohlensaurer Salze, den Kathodenraum dagegen mit einem Elektrolyten, der die gleiche Zusammensetzung wie der in dem Anodenraum befindliche aufweist, oder mit Wasser beschickt, zu dem Zwecke, die Fällung der Bleisalze als Bleiweiß ausschließlich und selbsttätig im Anodenraum vor sich gehen zu lassen. —

Bei dem Verfahren nimmt der die Kathode umgebende Elektrolyt scheinbar keinen Anteil an der Reaktion, diese ist vielmehr ausschließlich auf die Anode beschränkt. Das Bleiweiß wird in der Zelle, und zwar im Anodenraum, gebildet. Es wird vorteilhaft dauernd von dem die Anode umgebenden Elektrolyten mittels eines Filters, einer Klärvorrichtung oder irgend eines anderen Separators getrennt. Derjenige Teil des die Anode umgebenden Elektrolyten, der von der Farbe getrennt wird, kann durch Zusatz von Kohlensäure regeneriert und zu der Zelle zurückgeleitet werden.

Wiegand.

Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Antimon- und Arsenfarben. (Nr. 172 410. Kl. 22f. Vom 28./6. 1905 ab. Leon Brunet in Brioude [Frankreich].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Antimon- und Arsenfarben, dadurch ge-

kennzeichnet, daß Lösungen der schwefelantimonsäuren oder schwefelarsensauren Alkalien oder Erdalkalien usw. mit den bei der Röstung von Schwefelmetallen, besonders Antimonmineralien, erzeugten Gasen behandelt werden. —

Es wird die bei den älteren Verfahren ver-

wendete Mineralsäure gespart, außerdem die Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermieden, auch werden nicht mehr wertlose Ablaugen, sondern Lösungen von unterschwefligen sauren Alkalien erhalten, die später zur Fabrikation von Antimonrot oder Antimonzinneroher Verwendung finden. Wiegand.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Der Außenhandel der Vereinigten Staaten im Jahre 1906. Nach dem Berichte des statistischen Amtes in Washington hat die Wareneinfuhr im letzten Jahre einen Gesamtwert von 1320,6 Mill. Doll. gehabt gegenüber 1179,1 Mill. Doll. und 1035,9 Mill. Doll. in den beiden vorhergehenden Jahren. Es entfielen davon auf: Nahrungsstoffe in rohem Zustande, sowie lebendes Schlachtvieh 138,1 Mill. Doll. oder 10,46%; ganz oder teilweise präparierte Nahrungsstoffe 140,5 Mill. Doll. oder 10,64%; Rohstoffe für industrielle Zwecke 447,9 Mill. Doll. oder 33,92%; Halbfabrikate 249,5 Mill. Doll. oder 18,90%; gebrauchsfertige Fabrikate 334,8 Mill. Doll. oder 25,35% und verschiedene Waren 9,7 Mill. Doll. oder 0,73%. In dem Verhältnis der einzelnen Warengruppen ist insofern eine Veränderung eingetreten, als die Einfuhr von Nahrungsstoffen in rohem und noch mehr in präpariertem Zustand zurückgegangen ist. Dasselbe ist bei den industriellen Rohstoffen, wenn auch nur in geringem Maße, der Fall. Andererseits hat sich die Beteiligung der Halbfabrikate und der gebrauchsfertigen Fabrikate um ungefähr je 2% erhöht. Von der ganzen Wareneinfuhr gingen 44,81% zollfrei ein gegenüber 44,99% und 47,37% in den beiden Vorjahren.

Kaliumsalze darunter:

Kaliumcarbonat¹⁾
Ätzkali¹⁾
Chlorkalium
Salpeter
Kaliumsulfat¹⁾

Natriumsalze darunter:

Chilesalpeter, tons
Rohsoda

Ammoniumsulfat¹⁾

Chlorkalk

Jod, rohes¹⁾

Rohschwefel, tons

Rohrer Weinstein

Glycerin

Kohlenteerprodukte, weder eine Farbe, noch eine

Medizin darstellend¹⁾

Mineralwässer

Gummen und Harze

Die Ausfuhr von einheimischen Waren hat im letzten Jahre einen Wert von 1772,7 Mill. Doll. gehabt im Vergleich zu 1599,4 Mill. Doll. und 1425,7 Mill. Doll. in den vorhergehenden Jahren. Es entfielen davon im Jahre 1906 auf Nahrungsstoffe in rohem Zustand, einschließlich Schlachtvieh 177,2 Mill. Doll. oder 10,00%; ganz oder teilweise präparierte Nahrungsstoffe 344,1 Mill. Doll. oder 19,41%; Rohmaterialien für industrielle Zwecke 524,9 Mill. Doll. oder 29,61%; Halbfabrikate 248,9 Mill. Doll. oder 14,04%; gebrauchsfertige Fabrikate 470,0 Mill. Doll. oder 26,51% und verschiedene Waren 7,6 Mill. Doll. oder 0,43%. In dem Verhältnis der einzelnen Warengruppen zueinander sind dem Vorjahr gegenüber keine bemerkenswerten Veränderungen eingetreten.

Die Einfuhr von Chemikalien, Drogen und Farbstoffen hat sich in den letzten drei Jahren folgendermaßen gestaltet:

	i. J. 1906 Doll.	i. J. 1905 Doll.
insgesamt . . .	78 647 978	68 884 147
davon waren zollfrei . . .	50 351 592	43 658 231
" " zollpflichtig	28 296 386	25 225 916

Von besonderer Bedeutung sind folgende Einfuhrartikel:

Mengen in 1000 Pfund 1906	Mengen in 1000 Pfund 1905	Werte in 1000 Doll. 1906	Werte in 1000 Doll. 1905
321 220	307 054	6140	5522
12 186	—	333	—
2746	—	117	—
223 203	214 207	3859	3326
11 326	9912	372	305
41 456	—	696	—
—	—	14 510	11 657
372 222	321 231	14 115	11 206
6800	13 808	71	131
31 797	—	894	—
105 221	104 919	863	843
297	—	616	—
72 559	83 201	1283	1522
30 052	27 802	2 508	2 231
32 193	32 040	2 046	2 341
—	—	639	—
—	—	1 018	933
—	—	12 764	11 000

¹⁾ In der Statistik für das Jahr 1905 nicht besonders erwähnt.