

der Bauart nicht übereinstimmende, so muß entweder ein veralteter Typus zu den Versuchen gedient haben, oder der Exhaustor war nicht in Ordnung. Zur Genauigkeit eines Vergleichsversuches, dessen Ergebnisse veröffentlicht werden sollen, gehört aber für mich auch, daß die Maschine vor der Untersuchung von zuständiger Seite auf zeitgemäße Ausführung und richtigen Zusammenbau untersucht worden ist.

Wie übrigens aus dem Schaubild hervorgeht, ist der verschiedenartige Verlauf der Druckkurve in der Gegend des Enddrucks nicht etwa eine Folge der verschiedenen Meßverfahren, wenn auch die be-

sonders ausgeprägte Überhöhung des Kurvenendes sich aus ihnen erklärt und nicht aus einer durch die Schaufelform begünstigten Rückströmung, wie *Lindner* annimmt.

Hiernach kann ich Irrtümer auf meiner Seite nicht erkennen, mit Ausnahme des nunmehr berichtigten Textfehlers, der so sinnenstehend wirkte, daß es für jeden Fachmann ausgeschlossen war, es könne sich hier um eine „vorgetragene Lehrmeinung“ handeln. Daher verzichte ich auch gern auf die mildernden Umstände, die mir *Lindner* auf Grund meines „guten Glaubens“ freundlichst bewilligen zu wollen scheint.

## Referate.

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

**N. Schoorl.** Beiträge zur mikroskopischen Analyse. (Z. anal. Chem. **46**, 658—671. Nov. 1907. Amsterdam.)

Die Arbeit enthält allgemeine Bemerkungen über Empfindlichkeit, Geschwindigkeit und Sicherheit der mikroskopischen Analysemethoden. Verf. stellt die Metalle in 10 Gruppen zusammen, deren mikrochemische Trennung er in einigen aufeinanderfolgenden Aufsätzen zu veröffentlichen beabsichtigt. *Wr.*

**Thomas P. McCutcheon Jr. und Edgar F. Smith.** Die Elektrolyse von Metallchloridlösungen unter Anwendung einer rotierenden Silberanode und einer Quecksilberkathode. (J. Am. Chem. Soc. **29**, 1460—1464. Oktober. [15./8.] 1907. University of Pennsylvania.)

Die Elektrolyse verschiedener Metallchloride in der *Hildebrand* sehen Zelle (J. Am. Chem. Soc. **29**, 447) zeigte, daß Amalgame derjenigen Metalle, deren Oxyde dem Sesquioxidtypus angehören, sich unter Bildung beständiger kolloidaler Hydroxydlösungen zersetzen, während die sich zersetzenden Amalgame von Metallen des Mono- und Dioxidtypus entweder überhaupt keine oder äußerst unbeständige kolloidale Lösungen bilden. *M. Sack.*

**Jaroslav Milbauer.** Zwei analytische Bemerkungen. (Z. anal. Chem. **46**, 656—658. Nov. 1907. Prag.)

a. Colorimetrische Vergleichung von ammoniakalischen Kupfer- und Nickelsalzlösungen: Das Anion hat gar keinen Einfluß auf den Ton und die Intensität der Färbungen, und die Prüfung mit überschüssigem Ammoniak auf Nickel ist im Vergleich zu der auf Kupfer sehr wenig empfindlich.

b. Prüfung der Praseo- und Neodymsalze in Borax- und Phosphorsalzperlen: Die Farbe der Borax- und Phosphorsalzperle ist bei Gegenwart von Neodymsalz in der Oxydationsflamme farblos, nach Erkalten ebenfalls farblos, in der Reduktionsflamme farblos, nach Erkalten in starker Sättigung amethystviolett. Mit Praseodymsalz sind die Perlen in der Oxydationsflamme farblos, nach Erkalten in starker Sättigung gelblichgrün, in der Re-

duktionsflamme farblos, nach Erkalten farblos, in starker Sättigung grün. Beide stark gesättigten Perlen des Neodyms und Praseodyms lassen, hintereinandergehalten, wie die entsprechenden Lösungen, weißes Licht durch. *Wr.*

**L. Rosenthaler.** Versuche über eine titrimetrische Bestimmung des Magnesiums. (Z. anal. Chem. **46**, 714—716. Nov. 1907. Straßburg.)

Die Magnesiumsalzlösung wird mit überschüssiger jodometrisch eingestellter ca  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ -Lösung versetzt, mit Ammoniak übersättigt und wenigstens drei Stunden stehen gelassen. Dann wird ein aliquoter Teil abfiltriert, zur Trockne eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, in eine Stöpselflasche gebracht und mit Schwefelsäure (1:1) oder rauchender Salzsäure nachgespült. Sodann wird konz. wässrige Jodkaliumlösung zugeetzt und noch so viel Säure, bis ein Niederschlag entsteht, der durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung gebracht wird. Nach einer Viertelstunde wird das freigewordene Jod mit  $\frac{1}{10}$  Thiosulfat zurücktitriert. *Wr.*

**Jaroslav Milbauer und Vladimir Stanek.** Colorimetrische Studien über das Kupfer. (Z. anal. Chem. **46**, 644—656. Nov. 1907. Prag.)

Verff. haben eine große Anzahl von Körpern zusammengestellt, die mit Kupfer blaue bis grüne Färbungen geben, und vergleichen die Intensität dieser Färbungen colorimetrisch mit der der Cupraminlösungen. *Wr.*

**W. A. Seaman.** Untersuchung der Ferrocyanidmethode zur Bestimmung von Zink. (J. Am. Chem. Soc. **29**, 205—211. 1907. Chihuahua.)

Der Verf. hat den Einfluß von Säureüberschuß, Kaliumchlorat, Ammoniumchlorid, Metallsalzen und verschieden hohem Zinkgehalt auf die Genauigkeit der Ferrocyanidmethode festgestellt; auf Grund seiner Versuche empfiehlt er folgende Ausführungsform. 0,5 g des zu untersuchenden Zinkerzes werden zuerst mit 7 ccm konz. Salpetersäure und dann mit 7 ccm Salzsäure übergossen, 15 Min. bei einer Temperatur von höchstens 60° stehen gelassen, dann mit 7 g Ammoniumchlorid versetzt und auf einer Asbestplatte zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man mit 5 ccm Ammoniak und 15 ccm Bromwasser auf, kocht 3 Min., filtriert heiß und wäscht dreimal mit einer heißen Lösung von

Ammoniak und Chlorammonium. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Fällung von Kupfer, Blei und Cadmium 3 Min. lang mit einem Aluminiumblech in Berührung gebracht. Dann entfernt man das Blech, erhitzt die Lösung zum Sieden und titriert, ohne die gefällten Metalle vorher zu entfernen, nach Zusatz von 5 ccm konz. Salzsäure nach den Angaben von L o w. Das Flüssigkeitsvolumen soll bei den einzelnen Titrationen möglichst gleich sein und 150 oder 200 ccm betragen; man beginnt die Titration bei ca. 85°, so daß sie beendet ist, ehe die Flüssigkeit kälter als 40° geworden ist.

Die Titerstellung der Ferrocyanidlösung (22 g im Liter) geschieht auf reines Zinkoxyd unter den gleichen Bedingungen und möglichst auf gleiche Zinkmengen wie bei dem zu untersuchenden Erz.

Bei der Aufschließung von Sulfiden kann man bis 1 g Kaliumchlorat anwenden, ohne eine Störung der Titration befürchten zu brauchen; ein Mehr muß nach den Angaben von L o w entfernt werden. V. **Haßbreidler**. Über den Einfluß der Ammoniumsalze bei der Titrierung des Zinks nach dem Schaffnerschen Verfahren. (Bll. Soc. Chim. Belg. 20, 373—374.)

In einem, in Bll. Soc. Chim. Belg. 20, 164 veröffentlichten Artikel kommt M. Deckers zu dem Schluß, daß überschüssige Ammoniumsalze einen Mehrverbrauch von Natriumsulfid bedingen; Verf. findet gerade das Gegenteil, nämlich, daß bei Gegenwart überschüssiger Ammoniumsalze weniger Natriumsulfid verbraucht wird, als ohne einen solchen Überschuß. (Vgl. diese Z. 20, 1936 [1907].) W r.

M. **Huybrechts**. Einfluß von Eisen und Mangan bei der Zinktitration nach Schaffner. (Bll. Soc. Chim. Belg. 21, 121—127. März 1907. Lüttich.)

Die Bestimmung des Zinks durch Titration mit Schwefelnatrium liefert gute Resultate, wenn man der Einstellflüssigkeit ebensoviel Eisen und Mangan zusetzt, als die Zinkerklösung enthält. W r.

W. **Funk**. Die Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan durch Schwefelwasserstoff. (Z. anal. Chem. 46, 93—106. Februar 1907. Freiberg.)

Als einzig zuverlässig wird die Fällung des Zinks in ameisensaurer Lösung und die Aussalzmethode von T r e a d w e l l empfohlen. Bei der Ausfällung in ameisensaurer Lösung setzt man zu der mit Soda und Ameisensäure neutralisierten Lösung auf je 0,1 g Zink 0,2—0,3 g Natriumformiat zu und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Nickel kann zweimal soviel, Eisen ebensoviel, Mangan mehr wie doppelt soviel, Kobalt nur  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$  soviel als Zink vorhanden sein. Die Säurekonzentration soll 3% Ameisensäure, das Gesamtvolumen 150 ccm nicht überschreiten. Die Aussalzmethode von T r e a d w e l l (Z. anorg. Chem. 26, 104) läßt noch größere Mengen der Metalle zu. Die Lösung soll die Metalle als Chloride oder Sulfate enthalten; die Summe der Metalloxyde betrage  $\frac{1}{4}$ % der Lösung. Zur Ausführung wird die Lösung mit 8—10 Tropfen doppelt normaler Salzsäure angesäuert und mit 2% Ammoniumchlorid oder -sulfat versetzt, auf 50° erwärmt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Den Niederschlag läßt man bei mäßiger Wärme absitzen, filtriert und wäscht mit 2% Ammoniumsulfat enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser aus. W r.

K. **Kof** und H. **Haehn**. Ein interessanter Weg, um äußerst kleine Mengen Quecksilberchlorid nachzuweisen. (Ar. d. Pharmacie 245, 529—533. 23./11. 1907. Königsberg.)

Vgl. diese Z. 20, 1687 1907.

S. **Sadtler**. Eine bequeme Methode der Aschenbestimmung in Graphit. (J. Franklin Inst. 74, 201 [1907].)

Verf. hatte oft den Aschengehalt in Graphit zu bestimmen und den Rückstand zu untersuchen. Er verwendete dazu einen nach oben sich verengenden Tiegel von 40 mm Höhe, 25 mm unterem und 15 mm oberem Durchmesser. Die Veraschung erfolgt im Sauerstoffstrom, da aber durch die rapide Verbrennung des feinflockigen Graphits die Asche zusammenschmilzt und dann schwer zu analysieren ist, so mischt Verf. dem Graphit etwas gebranntes Magnesia bei, ca. 5—30 mg auf  $\frac{1}{3}$  g. Der Aschengehalt verschiedener Graphite schwankte von 2,65 bis 60,25%, von der gleichen Sorte war stets der Staub aschereicher als die gröberen Stücke. Graefe.

A. **Jouve**. Bestimmung des Siliciums in Ferrosilicium und Siliciummetallen. (Rev. chim. pure et appl. 10, 85—87. 24./2. 1907.)

Der Verf. hat nachgewiesen, daß es unbedingt erforderlich ist, die abgeschiedene Kieselsäure bei 125—130° zu trocknen. Für die Ausführung der Schmelze wendet man statt eines Platintiegels besser einen Nickeltiegel oder einen Tiegel aus Ferromnickel mit 10% Eisen an. Anstatt mit Soda zu schmelzen, empfiehlt der Verf., für diesen Zweck Ätznatron oder Ätzkali anzuwenden. Von der fein zerriebenen Legierung werden 0,2—0,5 g in einem Nickeltiegel mit einem entwässerten Gemisch von 15 g Ätznatron und 2 g Salpeter sorgfältig geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst; die Lösung wird mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und eingedampft. Das Eindampfen mit Salpetersäure wird ein zweites Mal wiederholt, und der Rückstand wird bei 130° getrocknet. Dann nimmt man den Rückstand in Wasser und etwas Salzsäure auf, filtriert die Kieselsäure ab, wäscht sie sorgfältig aus, glüht und wägt. V.

Hugo **Hermann**. Über den qualitativen Nachweis kolloidaler Kieselsäure. (Z. anal. Chem. 46, 318—320. April 1907. Wien.)

Kolloidale Kieselsäure wird in saurer Lösung durch Natriumparawolframat bei andauerndem Kochen als Silicowolframat gefällt. Da die Fällung in saurer Lösung vorgenommen werden muß, und eine Reihe von Wolframat ebenso wie die Silicowolframate in Mineralsäuren unlöslich sind, ist ein Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure nötig, um die Wolframate in Lösung zu halten. W r.

Paul **Faber**. Über das Wesen des sechswertigen Titans. (Z. anal. Chem. 46, 277—291. April 1907.)

Die Übertitansäure verhält sich in allen ihren Reaktionen ebenso wie Wasserstoffsuperoxyd; sie unterscheidet sich von diesem nur dadurch, daß ihre Reaktionen etwas weniger energisch verlaufen. — Bei Gegenwart einiger organischer Reduktionsmittel, wie Ameisensäure und Oxalsäure, läßt sich Wasserstoffsuperoxyd durch die Chromsäureätherreaktion nicht nachweisen, dagegen ungehindert durch die Titansäurereaktion. — Die Oxydation der

Titansäure, d. h., die Überführung des vierwertigen Titans in das sechswertige, beruht auf einer Anlagerung des Wasserstoffsperoxyds. — Es existiert ein Acetat des sechswertigen Titans, welches bei hohen Temperaturen unbeständig, bei niederen dagegen beständig ist; es ist gelb gefärbt, löslich in allen Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak, unlöslich in Essigsäure. Es zeigt beim Erhitzen ausgeprägte explosive Eigenschaften. — Es existiert ferner ein Phosphat des sechswertigen Titans, welches bei höheren Temperaturen unbeständig, bei niederen dagegen beständig ist; es ist gelb gefärbt, löslich in sämtlichen Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak, unlöslich nur in Essigsäure. Im Gegensatz zu allen anderen Titan-niederschlägen läßt es sich sehr gut filtrieren und auswaschen.

Wr.

**P. Faber.** Die colorimetrische Bestimmung des Titans und ihre Anwendbarkeit neben Eisen. (Chem.-Ztg. **31**, 263—265. 13./3. 1907. London.)

Durch genaue Versuche hat der Verf. nachgewiesen, daß in der Bisulfatschmelze bei zu hohen Temperaturen schwefelsäureärmere Titanverbindungen entstehen, und daß diese, was auch schon *Dunington* gefunden hatte, durch Wasserstoffsperoxyd weniger intensiv gefärbt werden als das normale Sulfat. Für die Ausführung der *Weller*-schen Titanbestimmungsmethode ist es daher zweckmäßig, die Kaliumbisulfatschmelze bei tunlichst niedriger Temperatur auszuführen und die erkaltete Schmelze mit 200—250 cem Schwefelsäure D. 1,10—1,12 zu übergießen und sofort auf dem Wasserbade zu erhitzen, wodurch die Lösung binnen einer Stunde vollendet ist. Dann gibt man sofort in der Siederhitze einen Überschuß an Wasserstoffsperoxyd hinzu und füllt mit kaltem Wasser in einem Meßkolben auf, welcher zweckmäßig so groß gewählt wird, daß nach dem Verdünnen zur Marke die anfangs rote Nuance der Lösung einer rein gelben Farbe gewichen ist, da diese einen genaueren colorimetrischen Vergleich zuläßt. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von 0,6003 g reinem bei niedriger Temperatur geglühtem Titanfluoralkalium, durch dreimaliges Abbrauchen mit Schwefelsäure, Aufnehmen mit wenig konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit 5—10% Schwefelsäure, Oxydieren mit 2—3 cem 100 vol.-%igem Wasserstoffsperoxyd und Auffüllen zu 1000 cem. Als Colorimeter sind zweckmäßig die von *Wolff*, *M'Millan*, *Dubosq* usw. zu benutzen.

Diese Methode ist auch, wie Verf. fand, bei Gegenwart von Eisen brauchbar, wenn man nur die störende Eisenoxysulfatfärbung durch Zusatz von Phosphorsäure beseitigt. Dann muß man aber auch den colorimetrischen Vergleich mit einer phosphorsäurehaltigen Titanlösung vornehmen, da die Titanphosphorsäureverbindung weniger intensiv gefärbt ist als das Sulfat. Diese Vergleichslösung wird, wie oben beschrieben, hergestellt, nur setzt man vor dem Auffüllen zu 1000 cem 40—50 cem Phosphorsäure D 1,3 hinzu.

V.

**Luther F. Witmer.** Die elektrolytische Bestimmung von Zinn mittels einer rotierenden Anode. (J. Am. Chem. Soc. **29**, 472—477. April [25./1.] 1907. University of Pennsylvania.)

Mit Hilfe der von *Exner* (J. Am. Chem. Soc. **25**,

896) beschriebenen spiralförmigen, rotierenden Anode läßt sich das Zinn rasch und genau aus einer Schwefelammoniumlösung abscheiden. Die Ausfällung wird durch Erhitzen des Elektrolyten beschleunigt, durch Anwesenheit von Polysulfiden verlangsamt, weshalb deren Gehalt möglichst klein sein muß. Bei 0,2 g Zinn sind die besten Bedingungen 15—20 cem Ammoniumsulfid und ein Strom von 5,5 Amp. und 9 Volt.

M. Sack.

**N. A. Puschin.** Die quantitative Trennung des Zinns vom Mangan, Eisen und Chrom durch Elektrolyse. (Z. f. Elektrochem. **13**, 153—154. 19./4. [2./4.] 1907. St. Petersburg.)

Die oxydierte und mit Ammoniak neutralisierte Lösung von Zinn- und Mangan-, bzw. Zinn- und Chromsalzen wird mit 25 cem einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung und 100 cem einer gesättigten Oxalsäurelösung versetzt, verdünnt und elektrolysiert. Dabei scheidet sich das Zinn quantitativ aus, während Mangan, bzw. Chrom gar nicht abgeschieden werden, vorausgesetzt, daß die Stromdichte nicht allzu groß ist, und die Lösung sauer bleibt. Die Trennung des Zinns vom Eisen und Mangan kann man weniger gut auch so ausführen, daß man die Oxydulsalze des Mangans und Eisens durch Erhitzen in saurer oxalsaurer Lösung ausfällt und das Zinn in Gegenwart von Ammoniumoxalat (*Classen*) elektrolytisch niederschlägt.

M. Sack.

**N. A. Puschin und R. M. Trechzinsky.** Die quantitative Trennung des Zinns von Nickel und Kobalt und des Kupfers von Antimon durch Elektrolyse. (Elektrochem. Z. **14**, 47—50. Juni 1907. St. Petersburg. Elektrotechn. Inst.)

Zu einer neutralen Salzlösung von Nickel bzw. Kobalt und Zinn werden Ammoniumoxalat und Oxalsäure zugesetzt und die Flüssigkeit erhitzt, wobei Nickel-, bzw. Kobaltoxalat ausfällt. Ohne abzufiltrieren, wird das Zinn nach *Classen* elektrolytisch ausgefällt. Das Nickel, bzw. Kobalt wird nach Auflösung des Niederschlags in heißem Ammoniak nach *Oettel* (Z. f. Elektrochem. 1894/95, 192) bestimmt. Eine elektrolytische Trennung des Kupfers vom Antimon ist schon von *Smith* (Z. anal. Chem. **4**, 273) und *Wallas* in einer Ammoniumlösung in Gegenwart von Weinsäure gemacht worden. Verf. behandeln eine Kupfer-antimonlegierung mit konz. Salpetersäure, wodurch sich Metaantimonsäure ausscheidet. Ohne abzufiltrieren wird nach Verdünnen mit Wasser das Kupfer ausgefällt, wobei sich das Antimon nicht ausscheidet, wenn die Elektrodenspannung unter 2,05 Volt gehalten wird. Das Antimon wird daraufhin in Schwefelnatrium gelöst und in Gegenwart von NaOH nach *Classen* bestimmt. Die Trennungen sind befriedigend.

M. Sack.

**K. A. Hofmann und V. Wöhl.** Das radioaktive Blei und die Grignardsche Reaktion als analytisches Hilfsmittel. (Berl. Berichte **44**, 2425—2430 8./6. [30./4.] 1907. München.)

Zur teilweisen Isolierung von RaD aus radioaktivem Bleichlorid können verschiedene Methoden dienen. Schon die teilweise Krystallisation des Chlorids aus Wasser führt zur Anhäufung von RaD in den ersten, schwerst löslichen Teilen; schneller fördert die Destillation des Chlorids mit etwas Salmiak, wobei RaD leichter flüchtig ist; auch Elektrolyse und Einwirkung von Zink dienen zur Anreicherung,

doch führen alle diese Methoden zu einem Verhältnis von RaD zu inaktivem Blei, aus dem eine Isolierung von RaD nicht möglich schien. Viel günstigere Bedingungen bot die Überführung des Chlorbleies in Bleitetraphenyl unter Anwendung von Phenylmagnesiumbromid. Man aktiviert Magnesiumspäne mit einem Tropfen Brom, fügt dann in absolutem Äther gelöstes Brombenzol hinzu und mischt nach vollendeter Bildung von Phenylmagnesiumbromid mit möglichst feinpulverigem, in Benzol aufgeschlämmtem, völlig trockenem Chlorblei. Nach mehrstündigem Stehen ist die Magnesiumverbindung verbraucht zur Bildung von Bleitetraphenyl. Diese Methode ist besonders geeignet, den durch Destillation mit Salmiak, durch Elektrolyse oder Krystallisation angereicherten RaD-Präparaten das gewöhnliche inaktive Blei zu entziehen.

V.

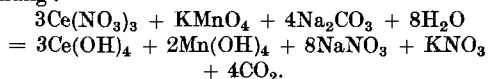
**L. L. De Koninck.** Über die Löslichkeit und das Auswaschen von Bleisulfatniederschlägen. (Bll. Soc. Chim. Belg. 21, 141—149. [Febr.] April 1907. Lüttich.)

Das Auswaschen von Bleisulfatniederschlägen mit schwefelsäurehaltigem Wasser kann vorteilhaft durch Auswaschen mit 0,7%iger Ammoniumsulfatlösung ersetzt werden; nach dem Auswaschen mit Ammoniumsulfat braucht eine Waschung mit Alkohol nicht zu folgen. Die kleine Menge Ammoniumsulfat, welche auf dem Filter zurückbleibt, stört nicht die Veraschung des Filters und das Glühen des Niederschlags, sondern verhindert vielmehr eine Reduktion des Bleisulfats.

Wr.

**R. J. Meyer und A. Schweitzer.** Die titrimetrische Bestimmung und die Abscheidung des Cers mit Kaliumpermanganat. (Z. anorg. Chem. 54, 104 bis 120. 28./5. [20./3.] 1907. Berlin.)

Die Titration des Cers mit Permanganat liefert nur dann brauchbare Resultate, wenn man mit einer durch aufgeschwämmtes Zinkoxyd oder Magnesiumoxyd alkalischen Lösung arbeitet und die Cerlösung in ein gemessenes Volumen Permanganat einfließen läßt; die Reaktion verläuft dann nach der von Muthmann und Weiß angegebenen Gleichung:



Das Cer kann als Chlorid, Nitrat oder Sulfat gelöst werden; die Lösung muß annähernd neutral sein und durch Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen gebracht werden. Dann verreibt man gut geglähte Magensia mit Wasser, erwärmt die Suspension in einem Erlmeyerkolben auf 60—70° und setzt ein gemessenes Volumen  $\frac{1}{10}$ -n. oder  $\frac{1}{20}$ -n. Permanganatlösung hinzu. Hierauf läßt man aus einer Bürette die Cerlösung unter dauerndem Umschütteln zunächst tropfenweise zufließen. Die Farbe des Niederschlags ist anfangs braun, zuletzt gelb; man titriert, bis die überstehende Lösung gerade farblos ist, und vermeidet ein Zurücktitrieren. Falls der Niederschlag sich nicht schnell absetzt, und die Flüssigkeit eine gelbliche Färbung zeigt, so ist der Zusatz von Magensia zu steigern. — Bei Gegenwart der anderen Glieder der Cerit- und Yttererdengruppe fallen die Resultate der Cerbestimmung etwas zu hoch aus, und zwar um so höher, je kleiner der Cergehalt des Gemisches ist; im allgemeinen ist aber

die Methode als praktisch brauchbar zu bezeichnen, wenn sie auch hohen Ansprüchen an Genauigkeit nicht zu genügen vermag.

Bei der Trennung des Cers von den übrigen Erden löst man die Erden als Nitrate oder Chloride und ermittelt in einem aliquoten Teil der Lösung den Cergehalt nach obiger Methode. Handelt es sich dann um die vollständige Entfernung des Cers, so erhitzt man die Cerlösung auf 60—70° und läßt unter beständigem Rühren eine Lösung von 0,31 g Permanganat und 2,8 g kryst. Soda auf 1 g  $\text{CeO}_2$  zutropfen. Für die Darstellung von reinem Cer wird die Menge der Soda verringert: auf 1 g  $\text{CeO}_2$  wendet man 0,31 g Permanganat und nur 1,66 g Soda (kryst.) an. Um aus dem Niederschlag das Cer zu isolieren, behandelt man denselben zunächst mit konz. Salzsäure und etwas Hydroperoxyd und fällt dann das Cer aus der stark verd. sauren Lösung durch einen Überschuß von Oxalsäure.

V.

**F. K. Cameron und W. O. Robinson.** Die Löslichkeit von Calciumcarbonat in gewissen wässrigen Lösungen. (Transact. Am. Chem. Soc., Toronto, 27.—29./6. 1907; advance sheet.)

Calciumcarbonat ist bedeutend löslicher in Kaliumsulfatlösungen als in Chlorkaliumlösungen. In Chlorkaliumlösungen geht es durch eine Maximalgrenze hindurch. Wenn das System mit Kohlendioxyd bei atmosphärischem Druck gesättigt wird, so ist das Calciumcarbonat wiederum löslicher in den verd. Kaliumsulfatlösungen als in den verd. Chlorkaliumlösungen, in denen es abermals durch eine Maximalgrenze hindurchgeht. In den stärker konz. Kaliumsulfatlösungen wird Syngenit gebildet.

D.

**G. Bertrand und M. Javallier.** Eine sehr empfindliche Methode zur Fällung von Zink. (Am. Chim. anal. appl. 12, 179—181. 15./5. 1907.)

Diese neue Methode beruht auf der Bildung des fast unlöslichen Calciumzinkates  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Ca} \cdot \text{O} \cdot \text{Zn}(\text{OH}) + 4\text{H}_2\text{O}$ ; die Fällung ist selbst aus sehr verd. Lösungen — 1 mg in 500 ccm — so gut wie quantitativ. Man versetzt die zu fällende Lösung mit einigen Kubikzentimetern verd. Kalkmilch oder 50 ccm Kalkwasser, dann mit 10—15 ccm konz. Ammoniak, filtriert wenn nötig, erhitzt dann zum Sieden und verjagt das überschüssige Ammoniak. Nach dem Erkalten filtriert man den Zinkniederschlag, der etwas Kalk mitgerissen hat, ab, löst ihn mit Salzsäure, dampft die Lösung ein und fällt den Kalk aus stark ammoniakalischer Lösung als Oxalat. Man filtriert den Kalk ab, säuert das Filtrat, welches alles Zink enthält, mit Schwefelsäure an, dampft ein, glüht und wägt das Zink als Sulfat.

V.

**R. Lucion und D. de Paepc.** Analyse des wasserfreien Ammoniaks. (Bll. Soc. Chim. Belg. 20, 347—351. Okt. 1906.)

Das verflüssigte Ammoniak des Handels enthält selten 99,9%  $\text{NH}_3$ , manchmal sogar nur 97%. Die Verunreinigungen sind Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol, ferner Aceton, Acetonitril, Amine, Pyridine, Benzol und Naphthalin, außerdem kohlen-saures Ammonium, etwas Schmieröl und sehr wenig feste Körper, wie Eisenoxyd, Sand usw. — Zur Bestimmung dieser Verunreinigungen hat Verf. das Verfahren von Bunte und Eitner (J. Gasbel. 1897, 3. 1747) modifiziert. Verf. nimmt eine Probe

von 160—170 g Ammoniak in der Kroecker-schen Bombe und läßt aus dieser das Ammoniak sehr langsam durch drei große gewogene U-Röhren die mit Natron beschickt sind, in eine genau abgemessene  $\frac{1}{5}$ -n. Schwefelsäure ausströmen. Die Schwefelsäure befindet sich in zwei hintereinander geschalteten Flaschen von 3,5 l Inhalt, welche so eingerichtet sind, daß ein Zurücksteigen unmöglich ist. Zuletzt wird trockene, kohlensäurefreie Luft durch den Apparat geleitet und die Bombe eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die Kohlensäure bestimmt man für sich durch Absorption in wässriger Natronlauge. *Wr.*

**P. Artmann und A. Skrabal.** Über eine jodometrische Methode der Ammoniakbestimmung. (Z. anal. Chem. 46, 5—17. [April 1906.] Januar 1907. Wien.)

Zur Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniakwasser oder in Ammoniumsalzen versetzt man die Probe mit einer gemessenen Menge von Bromlauge im Überschuß und bestimmt letzteren nach Zusatz von Jodkalium und Ansäuern mit Thiosulfat. Der Titer der Thiosulfatlösung wird entweder nach irgend einem jodometrischen Verfahren oder empirisch mit Hilfe einer Ammoniumsalzlösung von bekanntem Gehalt eingestellt. Der gegenseitige Wirkungswert von Thiosulfat und Bromlauge wird durch Versetzen der letzteren mit Jodkalium und Säure und Titration des ausgeschiedenen Jods bestimmt. *Wr.*

**G. Maderna und G. Coffetti.** Bestimmung von  $\text{HNO}_2$  und Trennung von  $\text{HNO}_3$ . (Annuario Società chimica Milano 12, 79.)

Es ist bekannt, daß, wenn man zu einer Mischung von Kaliumferrocyanid und Alkalinitrit, Essigsäure hinzufügt, eine lebhafte Entwicklung von Stickstoffoxyd stattfindet. Diese Reaktion ist quantitativ und kann also zur Bestimmung von Nitriten und zu ihrer Trennung von den Nitraten angewandt werden. Sie kann bequem in einem Lunge sehen Nitrometer ausgeführt werden. Damit die Dampfspannung der Essigsäure keine schädliche Wirkung ausübt, wird sie durch eine konz. Lösung von Citronensäure ersetzt. *Bolis.*

**J. P. Gregersen.** Über die alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung nach A. Neumann. (Z. physiol. Chem. 53, 453—463. 22./11. [8./10.] 1907. Pharmak. Institut der Univ. Kopenhagen.)

Verf. prüft die Brauchbarkeit genannter Phosphorsäurebestimmung (Z. physiol. Chem. 37 u. 43), die kurz in folgendem besteht: Veraschung der Substanz durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure + Salpetersäure, Fällung der Phosphorsäure in der stark sauren, reichlich mit Ammoniumnitrat versetzten Flüssigkeit bei 70—80° mittels 10%iger Ammoniummolybdatlösung, Dekantieren des gelben Bodensatzes —  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $12\text{MoO}_3$ ,  $2\text{HNO}_3$  — mit eiskaltem Wasser, Lösen in überschüssiger  $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge, Entfernen des Ammoniaks durch Kochen und in Zurücktitrierung mit  $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein; 1 Mol. phosphorsaures Molybdänammonium entspricht 28 Mol. NaOH. Gregersen empfiehlt folgende Änderungen: Bei Veraschung werden sogleich 20 ccm Säuremischung zugesetzt, weiterhin tröpfelt man nur konz. Salpetersäure zu (bei phosphorsauerm

Salz nur 10 ccm konz. Schwefelsäure). Die Fällung geschieht in 250 ccm Flüssigkeit, die 15% Ammoniumnitrat enthält, mittels eines nicht zu großen Überschusses an Ammoniummolybdat. Beim Titrieren wird ein kleiner Überschuß (bis 1 ccm)  $\frac{1}{2}$ -n. Säure zugesetzt, die die Titration beeinflussende Kohlensäure verköcht und dann mit  $\frac{1}{2}$ -n. Natron zurücktitriert. Bei Mengen von Milligrammen verwendet man zur Veraschung nur ca. 10 ccm Säuremischung und fällt in 50 ccm Flüssigkeitsvolumen. — Bei Befolgung dieser Vorschrift wurde die Neumannsche Methode als eine besonders vorzuziehende befunden; sie gibt auch bei Vorhandensein von nur 1 mg P zuverlässige Resultate.

*K. Kautzsch.*

**Jos. Van Dormael.** Bestimmung der freien Säuren in den Superphosphaten. (Bl. Soc. Chim. Belg. 21, 103—105. [Dez. 1906.] März 1907. Louvain.)

5 g der Substanz werden auf dem Wasserbad drei Stunden lang getrocknet, in einer verschlossenen Flasche mit 100 ccm Äther tüchtig geschüttelt und drei Stunden lang unter zeitweiligem Umschwenken digeriert. Man filtriert, verdampft 50 ccm vom Filtrat, nimmt den Rückstand in Wasser auf und filtriert, wenn nötig, nochmals. Nun titriert man mit  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH und Methylorange bis zur Alkalität. Die verbrauchte Natronlauge zeigt die Menge sämtlicher vorhandenen Säuren an. Setzt man nun Phenolphthalein zu und titriert bis zur Rotfärbung, so zeigt die verbrauchte Natronlauge die Menge der vorhandenen Phosphorsäure allein an. *Wr.*

**Wm. D. Harkins.** Die quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen nach dem Marsh-Liebigschen Verfahren und ihre Beeinflussung durch Überspannung und Potentialdifferenzen. (Transact. Amer. Chem. Soc., New-York, 27, bis 29./12. 1906. Nach Science 25, 415.)

Verf. hat gefunden, daß der schädliche Einfluß von Eisen und anderen Metallen, welche in Marshschen Apparat die Reduktion des Arsentrioxys verhindern, durch Erwärmen auf 10° oder durch Zugabe von Salzen des Zinns, Cadmiums, Bleies oder Wismuts unter geeigneten Bedingungen verhütet werden kann. Die Faktoren, die die Reduktion in Gegenwart eines fremden Salzes begünstigen, sind folgende: 1. (sehr wichtig) hohe Überspannung, 2. Entfernung des zugesetzten Metalles vom Zink in der Potentialskala, Grad der Löslichkeit der gebildeten Salze. *D.*

**Henry J. S. Sand.** Notiz zur Bestimmung des Antimons durch Elektroanalyse seiner Sulfosalz-lösungen. (Z. f. Elektrochem. 13, 326—327. 14./6. [25./5.] 1907. Nottingham, University College.)

Die Schnellbestimmung des Antimons wurde mit den vom Verf. angegebenen (J. Chem. Soc. 91, 374 [1907]) Apparaten durchgeführt. Die Mengen der Reagenzien waren: Schwefelsäure 4 ccm, Ätznatron 10 g, Natriumsulfid 12 g, Cyankalium 2,5 g. Trotz der Durchführung der Elektrolyse bei begrenztem Kathodenpotential und hoher Temperatur, wodurch das Mitfällen von Verunreinigungen vermieden werden sollte, fielen die Resultate zu hoch (bis 1,9%) aus; bei der Trennung des Anoden- und Kathodenraumes durch eine Pergamenthülle sank der Fehler auf 0,4%. Diese Ergebnisse bestätigen die Resul-

tate von Foerster und Wolf (Z. f. Elektrochem. 13, 205 [1907]) und von Dormaar (Z. f. anorg. Chem. 53, 349 [1907]). M. Sack.

**J. M. M. Dormaar.** Die elektrolytische Bestimmung des Antimons. (Z. anorgan. Chem. 53, 349 bis 360. 17./4. [6./3.] 1907. Utrecht.)

Die Versuche des Verf. bestätigen die bereits von Henz gemachte Beobachtung, daß der scheinbar zu hohe Antimongehalt, der sich bei der Elektrolyse von Antimonsulfosalzen ergibt, mit der Stromstärke und der in Lösung befindlichen Antimonmenge steigt. Ferner wurde nachgewiesen, daß der Überschuß zum größten Teil von der Gegenwart von Sauerstoff herrührt. Der geringe Fehler, der auch nach der Reduktion des Metalles mittels Wasserstoff bestehen bleibt, wird verursacht durch Einschlüsse, die der Flüssigkeit entstammen, und zwar durch Schwefelverbindungen. Die Oxydation, die bei diesem elektrolytischen Verfahren den Fehler herbeiführt, entsteht nicht durch atmosphärische Einflüsse, sondern scheint untrennbar verbunden mit dem elektrolytischen Vorgang selbst. V.

**F. Foerster und J. Wolf.** Über die quantitative Bestimmung des Antimons durch Elektrolyse seiner Sulfosalzlösungen. (Z. f. Elektrochem. 13, 205—210. 10./5. [16./4.] 1907. Dresden.)

In Übereinstimmung mit Angaben von F. Henz (Z. anorg. Chem. 37, 1 [1903]) fanden Verff., daß das aus einer gesättigten, mit Cyankalium versetzten Schwefelnatriumlösung elektrolytisch abgeschiedene Antimon stets zu hohe Werte gibt. Der Grund dafür wurde in der Verunreinigung des Antimonniederschlags durch Sauerstoff gesucht und gefunden. Das elektrolytisch abgeschiedene Metall enthielt 1—1½% Sauerstoff, sowie geringe Mengen Schwefel, was durch Glühen im Wasserstoffstrom festgestellt wurde. Dasselbe wurde auf coulometrischem Wege bestätigt, indem die Menge des unter Luftabschluß aus Sulfosalzlösungen niedergeschlagenen Antimons 101—102% des für die Abscheidung reinen Antimons berechneten Wertes betrug. Die Untersuchung lehrt, daß die elektrolytische Antimonfällung (und Trennung vom Zinn) nicht genau ist, ihrer Bequemlichkeit wegen aber doch einen Wert besitzt, wenn man dem fast konstanten Fehler durch eine Korrektur Rechnung trägt. M. Sack.

**H. Yockey.** Antimon in Babbitt- und Letternmetall. (J. Am. Chem. Soc. 28, 1435—1437. Oktober 1906. [23./7.] Cincinnati Branch.)

Für die Bestimmung von Antimon in Legierungen aus Blei, Zinn, Antimon und Kupfer (bis 7% Cu) empfiehlt der Verf. auf Grund eigener Versuche folgende Methode. 1 g der in Form feiner Späne gebrachten Legierung wird mit 1 g Jodkalium, 40 ccm Wasser und 40 ccm konz. Salzsäure (D. 1,2) eine Stunde lang gelinde gekocht; dann wird das Ungelöste in einen mit Asbest gefüllten Goochtiegel filtriert und fünf- bis sechsmal mit heißer verd. Salzsäure (1:10) ausgewaschen. Darauf wird der Niederschlag mit dem Asbest unter Anwendung von wenig Wasser in ein 150 ccm-Becherglas gespült, mit 20—25 ccm konz. Salzsäure und einigen Körnchen chloresäurem Kalium versetzt und unter gelegentlichem Umrühren gelinde erwärmt. Nachdem alles Antimon gelöst ist, verdünnt man zu ca. 100 ccm, filtriert den Asbest ab und wäscht aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Zur Ent-

fernung des freien Chlors wird das Filtrat fünf Minuten lang lebhaft zum Sieden erhitzt. Dann läßt man die Lösung abkühlen, fügt 1 g Jodkalium hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 1/10-n. Thiosulfatlösung. V.

**Victor Lehner und E. B. Hutchins. jun.** Fünfwertiges Wismut. (Trans. Am. Chem. Soc., New-York. Nach Sciences 25, 402.)

Beim Studium der Wertigkeiten des Wismuts hat sich gezeigt, daß das Tetroxyd ziemlich beständig ist, und daß das wismutsaure Kalium und die Wismutsäure ohne Zweifel in genügend reinem Zustand bestehen. Was die Halogenverbindungen betrifft, so lieferten die Pentoxyde bei Behandlung mit Salzsäure bei niedrigen Temperaturen, die Behandlung des Trichlorids mit Chlor im Dewargefäß bei der Temperatur der flüssigen Luft und die Behandlung der Trihaloide mit verschiedenen Perhaloiden des Cäsiums nur Produkte der dreiwertigen Reihe. D.

**L. Moser.** Kritische Studien über die volumetrischen Wismutbestimmungen. (Z. anal. Chem. 46, 223—241. März 1907. [Juni 1906.] Wien.)

Für die Bestimmung des Wismuts auf maßanalytischem Wege sind im Laufe der Zeit sehr viele Methoden vorgeschlagen worden, von denen eine große Anzahl ganz unbrauchbar sind. Als einziges empfehlenswertes Verfahren, welches hier in Frage kommt, wäre die Chromatmethode zu nennen, welche von Rupp und Schumann (Z. anorg. Chem. 32, 362) dahin modifiziert worden ist, daß an Stelle des Kaliumbichromats eine konz. Lösung von Kaliummonochromat eingeführt wurde. Die Fällung des Wismuts als Wismutammoniummolybdat und Bestimmung der Molybdänsäure im Niederschlag liefert, wenn die Titerstellung auf empirischem Wege vorgenommen wurde, auch gute Resultate, ist aber recht umständlich. Wr.

**R. Ehrenfeld.** Notiz zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts. (Z. anal. Chem. 46, 710 bis 711. Nov. 1907. Brünn.)

Des Verf. Versuche, die quantitative Fällbarkeit des Wismuts aus schwach salpetersaurer Lösung durch Natriumphosphat zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts auf dem Wege der Resttitration des überschüssigen Fällungsreagens durch Uranylacetat heranzuziehen, hatten wenig zufriedenstellende Ergebnisse, da der Endpunkt der Resttitration nicht scharf genug festgestellt werden kann. Wr.

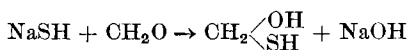
**A. Stähler.** Über die Trennung und Bestimmung von Wismut und Quecksilber nach der Natriumphosphatmethode. (Chem.-Ztg. 31, 615 bis 616. 19./6. 1907. Berlin.)

Über diese Methode hat Verf. vor einiger Zeit gemeinsam mit W. Scharfenberg berichtet (Ref. diese Z. 19, 1366 [1906]). Nach längerer Praxis haben sich folgende Abänderungen zweckmäßig erwiesen. — Um die Abscheidung von wasserfreiem Wismutoxychlorid beim Verdünnen der stark sauren Wismutlösung zu verhindern, darf man vor dem Zusatz von Natriumphosphat nicht mit kaltem Wasser verdünnen und dann erst erwärmen, sondern man muß von vornherein siedendes Wasser zusetzen. Zweckmäßig ist auch ein Zusatz von etwas Orthophosphorsäure vor dem Verdünnen. — Ein Mitfällen von Chlorid durch den Wismutnieder-

schlag kann man sicher verhindern dadurch, daß man ein Alkalischwerden der Flüssigkeit vermeidet. — Die Flüssigkeit zum Auswaschen des Wismutniederschlags darf nicht zu sauer sein; sie besteht zweckmäßig aus 1 g Ammoniumnitrat und 4 Tropfen konz. Salpetersäure auf 200 ccm Wasser. — Die Einzelheiten der Methode werden vom Verf. im Original nochmals genau angegeben. V.

**E. Podreschetnikoff.** Über eine neue Methode der volumetrischen Bestimmung des Natriummonosulfids. (Z. f. Farbenind. 6, 388f. 1./12. 1907. Iwanowo-Wosnessensk.)

Bei der Bestimmung des  $\text{Na}_2\text{S}$  ist der Umstand zu berücksichtigen, daß vielfach freies  $\text{NaOH}$  vorhanden ist, welches die Titration erschwert. Verf. macht bei seiner neuen Methode von den folgenden Tatsachen Gebrauch: 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}$  gibt mit einem Äquivalent Mineralsäure  $\text{NaSH}$ , welches auf Phenolphthalein neutral reagiert. Versetzt man aber das  $\text{NaSH}$  mit  $\text{CH}_2\text{O}$ , so tritt von neuem alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein auf, was Verf. auf einen Vorgang gemäß der Gleichung:



zurückführt. Die alkalische Reaktion in Gegenwart von  $\text{CH}_2\text{O}$  verschwindet erst dann, wenn sämtliches  $\text{Na}$  durch Mineralsäure gebunden ist. Die Bestimmung erfolgt demgemäß auf folgende Weise: Zunächst wird die verd., ev.  $\text{NaOH}$  enthaltende  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung so lange mit Mineralsäure versetzt, bis Phenolphthalein entfärbt ist. Darauf setzt man einen Überschuß von  $\text{CH}_2\text{O}$  zu. Dieser bewirkt das erneute Auftreten der Rotfärbung. Man fügt nunmehr so lange Mineralsäure zu, bis die Rotfärbung wieder verschwindet; dann entspricht das zweite Quantum Mineralsäure genau dem vorhandenen  $\text{NaSH}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{S}$ . Bucherer.

**Ernst Deussen.** Über einen qualitativen und quantitativen Nachweis von Schwefelsäure neben Flußsäure. (Z. anal. Chem. 46, 320—322. April 1907. Wien.)

1. Qualitativer Nachweis: Die Flußsäure wird mit ganz wenig Natriumbicarbonat versetzt, zur Trockne eingedampft und mit so viel calcinierter Soda verrieben, daß das Pulver Lackmuspapier bläut. Dieses Pulver wird mit Filtrierpapierfasern vermischt, in Filtrierpapier eingewickelt, an der Platinspirale in dem inneren Flammenkegel einer mit Ligroin gespeisten Lötrohrlampe verascht und zum Schmelzen gebracht. Die Schmelze wird mit kaltem Wasser verrieben. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird in der Lösung das gebildete Sulfid mit Bleiacetat nachgewiesen.

2. Quantitativer Nachweis: Dieser ist analog dem qualitativen. Die Bleisulfidfärbung wird mit einer solchen verglichen, die durch Reduktion einer Mischung von Fluorid und Sulfat von bekanntem Schwefelgehalt entstanden ist. Sodann ermittelt man die Schwefelmenge colorimetrisch. Wr.

**G. Lunge und E. Berl.** Zur Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren. (Chem.-Ztg. 31, 485 [1907].)

Verff. bleiben dabei, daß, entgegen der Ansicht von Mihř, die Bestimmung der Salpetersäure in Misch- und Abfallsäuren nach der Nitrometermethode genauere und gleichmäßigere Resultate ergibt als die Abrauchmethode. Kaselitz.

**Bohuslav Brauner und Bohumil Kuzma.** Über die Trennung des Tellurs von den Schwermetallen und über die Bildung der Kupfersäure. (Berl. Berichte 40, 3362 [1907].)

Die Trennungsmethode von Antimon und Arsen, die darauf beruht, daß aus einer salzsauren Lösung, die die Elemente in fünfwertigem Zustande enthält, sofort nur das Antimon gefällt wird, läßt sich auch auf die Abscheidung des Tellurs von den Schwermetallen anwenden; denn Tellur in der Form von Tellursäure wird erst nach längerer Zeit von Schwefelwasserstoff gefällt. Die Trennung des Tellurs von Kupfer, Wismut, Antimon durch Reduktion mit schwefliger Säure ist nie quantitativ, wie eine umfangreiche Versuchstabelle in der Originalabhandlung zeigt. Der Verlauf der neuen Analysenmethode ist folgender: Das mit einem Schwermetall ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ) verunreinigte Tellur wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft, der Rückstand in Kalilauge (1 : 5) gelöst und auf dem Wasserbade durch allmählichen Zusatz von Ammoniumpersulfat (4—6 g) oxydiert. Nach Zerstörung eines Überschusses des Oxydationsmittels durch Aufkochen, zuletzt nach Zusatz von Schwefelsäure, wird die erkaltete Lösung mit 100 ccm  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser versetzt. Den Überschuß an Schwefelwasserstoff vertreibt man durch einen raschen Kohlen säurestrom. Das ausgeschiedene Schwermetall wird in der üblichen Weise bestimmt. Das Filtrat wird mit Salzsäure reduziert, auf 25 ccm eingekocht und das Tellur mit schwefliger Säure in der Druckflasche ausgefällt. Auf diese Weise gelingt die Scheidung von sehr kleinen Mengen der Schwermetalle, die bei der alten Schwefligsäuremethode mit ausfallen.

Bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat wurde bei Anwesenheit von Kupfer eine intensiv rubinrote Färbung der Lösung beobachtet, die der Bildung von Kupfersäure zuzuschreiben ist. Sie bildet sich nur in Gegenwart von Tellur; es ist anzunehmen, daß die unbeständige Säure nur als Bestandteil eines negativen Komplexes, als Tellurokupfersäure, existieren kann. Die tellurokupfersauren Salze sind sehr schwer analysenrein zu erhalten; außerdem entstehen unter verschiedenen Bedingungen Salze von verschiedener Zusammensetzung:  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TeO}_3 + \text{xaq.}$ ;  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{Cu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TeO}_3 + \text{xaq.}$ . Durch elektrolytische Oxydation der Tellursäure in alkalischer Lösung unter Verwendung einer Kupferanode konnte gleichfalls ein Salz der Tellurokupfersäure dargestellt werden:  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TeO}_3 + \text{xaq.}$ . Mit einer Silberanode entstehen Verbindungen von Tellursäure mit dreiwertigem Silber, die kein Kalium enthalten, z. B.  $5\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot 9\text{TeO}_3$ . Kaselitz.

**G. Gallo.** Der qualitative Nachweis der Fluoride. (Gaz. chim. ital.; Rendiconti Società chimica Roma 1907, 86.)

Der Nachweis der Fluoride ist sehr langwierig und unsicher, da das bekannte Verfahren die zu prüfende Substanz im Platintiegel mit konz. Schwefelsäure zu behandeln, um Ätzung von Glas zu erhalten, mit Spuren von Fluoriden keine scharfen Resultate liefert. Außerdem sind die Fluoride oft mit Silicaten in Verbindung, und in solchen Fällen findet die Ätzung des Glases nicht mehr statt, da, anstatt

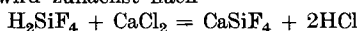
HF,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  entsteht, welche das Glas nicht angreift. Verf. schlägt folgende Methode vor: In einem Probierrohr werden 5 ccm konz. Schwefelsäure zu ca. 1 g der Substanz hinzugefügt und vorsichtig erwärmt. Falls Fluoride anwesend sind, findet eine Entwicklung von runden, großen Blasen von HF, die langsam an den Wandungen des Rohres aufsteigen, statt. Das Aussehen dieser Gasentwicklung ist ganz charakteristisch und sehr leicht von anderen Gasentwicklungen zu unterscheiden. Falls Carbonate anwesend sind, sollen sie vorerst mit sehr verd. Salzsäure entfernt werden. *Bolis.*

**Albert Hileman.** Die Abscheidung und alkalimetrische Bestimmung von Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden. (Z. anorg. Chem. **51**, 158—170. 18./10. [22./8.] 1906. New-Haven, U. S. A.)

In eigens konstruiertem Apparate, der das Sieden konz. Schwefelsäure zuläßt, wird die Substanz mit dreifacher Menge Quarzpulver und ca. 40 ccm ausgekochter Schwefelsäure 15—40 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Zersetzung werden ca. 6 l Luft durchgesaugt. Das abgeschiedene Siliciumfluorid wird in alkoholischer Lösung von Chlorkalium absorbiert und mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert. *M. Sack.*

**L. Schucht und W. Möller.** Zur Analyse der Kieselfluorwasserstoffsäure. (Berl. Berichte **39**, 3693—3696. 10./11. [22./10.] 1906. Vienenburg.)

Verf. berichtigen zunächst einige Angaben anderer Autoren über das Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu einigen Indicatoren und empfehlen dann folgende Methode zur Titration der Säure. Man setzt der zu titrierenden Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure überschüssige neutrale Chlorcalciumlösung hinzu; dann kann man in der Kälte scharf mit Methylorange als Indicator titrieren. Dabei wird zunächst nach



die entstehende freie Salzsäure titriert, dann aber auch das leicht lösliche  $\text{CaSiF}_6$ , welches in wässriger Lösung in  $\text{CaF}_2$  und  $\text{SiF}_4$  zerfällt. *V.*

**S. Kohn-Kasnau.** Zur Analyse des Kieselfluornatriums. (Chem.-Ztg. **31**, 794 [1907].)

Das von Schucht und Möller (Berl. Berichte **39**, 3693 [1906]) angegebene Verfahren der Titration von Kieselfluorwasserstoffsäure, nämlich unter Zusatz von überschüssiger, neutraler  $\text{CaCl}_2$ -Lösung in der Kälte mit Methylorange als Indicator zu titrieren, läßt sich auch für Kieselfluornatrium anwenden unter Einhaltung folgender Arbeitsweise: 5 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  werden in einem Literkolben auf dem Wasserbade gelöst; nach Erkalten füllt man zur Marke auf und filtriert. 100 ccm des Filtrates versetzt man in einer Porzellanschale mit der Hauptmenge der zur Titration nötigen Lauge und erhitzt zum Sieden. Unter Hinzufügung einiger Tropfen Alizarinlösung als Indicator und von so viel einer neutralen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung, daß die Flüssigkeit hellgelb erscheint, titriert man zu Ende. Der Umschlag ist von Hellgelb in Violett. *Kaschitz.*

**P. Jannasch.** Über die Trennung von Chlor und Brom in saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd II. (Berl. Berichte **39**, 3655—3659. 10./11. [13./10.] 1906. Heidelberg.)

In einer vorläufigen Mitteilung machte Verf. schon

auf die bequeme Isolierung des Jods aus Jodiden neben Bromiden und Chloriden durch Erhitzen ihrer essigsauren Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd aufmerksam. (Berl. Berichte **39**, 196 [1906]). Die Fortsetzung dieser Arbeit ergab, daß auch eine Trennung von Brom und Chlor durch Wasserstoffsuperoxyd quantitativ durchführbar ist, wenn nur die Konzentration der anzuwendenden Schwefelsäure in bestimmten Grenzen gehalten wird. Diese Trennung kann aber nur im Kohlensäurestrom bei Wasserbadtemperatur vorgenommen werden, geht dann aber sehr glatt, so daß sie zweckmäßiger angewandt wird als die bisherige Destillation im Dampfstrom. Verf. beschreibt einen für die Ausführung der Trennung von Chlor und Brom geeigneten Apparat und die Arbeitsweise mit demselben. Über die Ausführung der neuen Wasserstoffsuperoxydmethode bei Gegenwart aller drei Halogene soll später berichtet werden. *V.*

**Thomas P. McCutcheon, Jr.** Neue Ergebnisse bei der Elektroanalyse. (J. Am. Chem. Soc. **29**, 1445 bis 1455. Oktober. [15./8.] 1907. University of Pennsylvania.)

Unter Benutzung einer Quecksilberkathode und einer angreifbaren Silberanode hat Hilbrand (J. Am. Chem. Soc. **29**, 447) Anionen, wie Br, J,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  und CNS elektrolytisch und dabei gleichzeitig Natrium und Kalium titrimetrisch bestimmt. Verf. prüfte Pb, Cd, Bi und Zn als Anoden; das Silber erwies sich aber für die meisten Anionen als das geeignetste Elektrodenmaterial. Außer den Chloriden des Kaliums und Natriums sind viele andere Metallchloride elektrolysiert worden. Dabei hat sich gezeigt, daß das sich bildende Metallamalgam bei einigen Metallen in dem äußeren, bei anderen im inneren Raume des (im Original beschriebenen) Apparates sich unter Bildung von Hydroxyd zersetzt. Dies ergab die Möglichkeit einer Trennung der Alkalien und Erdalkalien vom Uran und des Bariums von Thor, Cer, Lanthan und Neodym. *M. Sack.*

**E. Riegler.** Eine neue Bestimmungsmethode der Jodide in Gegenwart von Bromiden und Chloriden. (Z. anal. Chem. **46**, 315—318. April 1907.)

In alkalischer Lösung werden Jodide durch Kaliumpermanganat zu Jodaten oxydiert. Diese Jodate werden durch Hydrazinsulfat derart reduziert, daß Stickstoff frei wird. Man kann demnach aus dem Volumen des in einer Gasmeßröhre aufgesammelten Stickstoffes die entsprechende Menge des Jodids berechnen. 1 mg Stickstoff entspricht 3,94 mg Kaliumjodid oder 3,01 mg Jod. Die Zersetzung des Jodats mittels Hydrazinsulfats und das Auffangen und Messen des Stickstoffes wird in dem Riegler'schen (Z. anal. Chem. **41**, 675) oder dem Knop-Wagner'schen Azotometer vorgenommen.

Die Anwesenheit von Chlor- und Brommetallen ist ohne Einfluß auf die Jodbestimmung.

Ausführung: Die Lösung von höchstens 0,2 g Jodkalium wird zum Sieden erhitzt und durch Einwerfen von festem Permanganat intensiv rot gefärbt. Zu der Mischung fügt man eine Messerspitze Traubenzucker, um den Überschuß an Permanganat zu zerstören. Das Mangandioxyd wird abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat säuert man mit

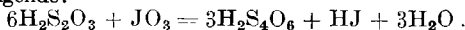


verd. Schwefelsäure an und entfernt durch wiederholtes Umschütteln die frei werdende Kohlensäure. Die Reduktion des Jodats erfordert  $\frac{1}{2}$  g Hydrazinsulfat. Man entwickelt den Stickstoff im Azotometer unter Kühlung des Entwicklungsgefäßes mit Wasser von Zimmertemperatur. Wenn der anfangs gelbe Inhalt des Entwicklungsgefäßes vollständig farblos ist, kann man die Entwicklung als beendet ansehen.

Wr.

**A. Casolari. Quantitative Bestimmung von Brom- und Jodsäure durch Thioschwefelsäure.** (Rendiconti della Società chimica di Roma 1907, 205 und Gazzetta Chimica Ital. 37, II, 689 (1907).

Verf. schlägt vor, für diese Bestimmung folgende Methode anzuwenden. Zu den verd. angesäuerten Lösungen der Säuren wird ein bekanntes Volumen  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung (Überschuß) gegeben. Nach einigen Minuten titriert man das überschüssige Thiosulfat mit einer Jodlösung. Die Oxydation geht sehr rasch vor sich und soll sich ganz auf Kosten der Thioschwefelsäure vollenden. Die Reaktion ist folgende:



Ein kleiner Teil von  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  wird folgendermaßen zersetzt:



Aldo Bolis.

**V. Farsöe. Über die jodometrische Bestimmung von Chromsäure, Chlorsäure, Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd.** (Z. anal. Chem. 46, 308—310. [August 1906] April 1907. Kopenhagen.)

Die zu untersuchende Substanz wird mit 1—2 g Bromkalium und einem Gemisch von 20 ccm konz. Schwefelsäure und 80 ccm Wasser destilliert. Das frei gemachte Brom wird von einer Jodkaliumlösung absorbiert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert; während der ganzen Operation wird ein Kohlensäurestrom durch den Apparat hindurchgeleitet. Dauer der Destillation 15—20 Min. — Die beschriebene Methode hat vor der üblichen Bunsenschen Destillation mit konz. Salzsäure den Vorzug, daß das leicht hierbei auftretende lästige Zurücksteigen der Vorlage vermieden wird.

Wr.

**Edgar T. Wherry und Edgar F. Smith. Die Benutzung der rotierenden Anode bei der elektrolytischen Fällung von Uran und Molybdän.** (J. Am. Chem. Soc. 29, 806—808. Juni [19./3.] 1907. University of Pennsylvania.)

Die von Smith (Am. Chem. J. 1, 329) vorgeschlagene Bestimmung des Urans aus essigsaurer Lösung wurde mit rotierender Anode ausgeführt. Die Fällung (als  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) geht in 30 Minuten vor sich und ist sehr genau. Ebenso rasch und genau läßt sich das Molybdän (als  $(\text{MoO}_4)$  in einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung bestimmen. M. Sack.

**G. v. Knorre. Über die Manganbestimmung bei Anwesenheit von Wolfram.** (Stahl u. Eisen 27, 380—383. 13./3. 1907.)

Bei dem vom Verf. (diese Z. 14, 1149 [1901]; 16, 905 [1903]) angegebenen Verfahren zur Manganbestimmung mit Persulfat übt die Anwesenheit von Wolfram einen störenden Einfluß, worauf zuerst H. Lüder (diese Z. 17, 423 [1904]) hingewiesen hatte. Vom Verf. durchgeführte Versuche bestätigen die Angaben von Lüder über den störenden Einfluß des Wolframs, während die Anwesenheit

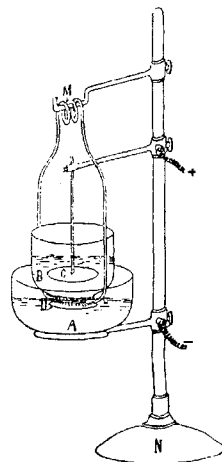
von Molybdän nur in geringerem Maße störend wirkt. Die Manganbestimmung im Wolframstahl läßt sich aber in folgender Weise durchführen. 2—10 g der Probe (je nach dem Mn-Gehalt) werden bei Luftabschluß in verd. Schwefelsäure gelöst. Wie näher angegeben, wird erst die Luft durch  $\text{CO}_2$  (durch Zusatz von gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zu der verd. Schwefelsäure) verdrängt, nun erst die Probe eingeschüttet, bei Verwendung des Apparats von J a h o d a (diese Z. 2, 87 [1889]. Man erwärmt erst gelinde, schließlich bis zum Sieden, läßt erkalten, filtriert von ungelöst gebliebenem, metallischem Wolfram, wäscht zwei- bis dreimal mit Wasser und fällt im Filtrat das Mangan mit Persulfat. Der abfiltrierte Niederschlag wird zweimal mit Wasser gewaschen, samt Filter in eine titrierte, schwefelsaure Ferrosulfatlösung gebracht und der Überschuß an  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{KMnO}_4$  zurücktitriert. Aus den vom Verf. angeführten Beleganalysen ergibt sich die Anwendbarkeit und Genauigkeit des Verfahrens.

Ditz.

**Magri und Ercolini. Trennung von Eisen, Aluminium und Titan.** (Gazzetta chimica italiana 37, II, 179.)

Obschon Titan ein seltenes Element ist, ist es in der Natur ziemlich verbreitet und z. B. in fast allen Tonen zu finden. Die Bestimmung des Titans darin kann auch vom praktischen Standpunkte aus wichtig sein; und es war um so mehr zu beklagen, daß keine sichere und bequeme Methode bekannt wurde, dieses Element von den in größeren Mengen vorhandenen Elementen Eisen und Aluminium zu trennen. Verff. haben gefunden, daß diese Bestimmung leicht und schnell mittels der elektrolytischen Methode geschehen kann. Wie bekannt, ist die elektrolytische Trennung des Eisens immer sehr unsicher, besonders in Gegenwart von Tartraten, welche unter vorliegenden Umständen analytisch sehr wünschenswert ist. Die Schwierigkeiten aber können nach den Verff. vermieden werden, wenn man im elektrolytischen Apparat die zwei Räume der Anode und Kathode durch ein Pergamentmembran trennt. Der von den Verff. vorgeschlagene Apparat besteht aus einer Platinschale A, welche als Kathode dient, C ist die positive Elektrode, welche in das an seinem unteren Ende durch eine Pergamentmembran D geschlossene Glasgefäß B eintaucht. Das Gefäß B wird durch ein Glaslager M gehalten; es wird mit einer sehr verd.

Lösung von Ätznatron beschickt. In die Platinschale A bringt man die schwefelsaure, von  $\text{SiO}_2$  befreite, Fe, Al, Ti enthaltende Lösung, die mit Kalium-Natrontrantartat und dann mit Ätznatron bis zu schwach basischer Reaktion versetzt worden ist. Eisen wird vollkommen niedergeschlagen. Man prüft mit  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  das Ende der Reaktion. Nun wäscht man die Schale aus und bestimmt es. Die Flüssigkeiten, zu denen die Waschwässer mit der Membran zu-



gefügt sind, werden in einer größeren Platinschale verdampft, hierauf wird die organische Substanz verascht. Der Rückstand wird in konz. Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung verdünnt; durch  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird Ti und Al niedergeschlagen. Letzteres wird durch einen geringen Überschuß von Natronlauge wieder gelöst. Die Bestimmungen erfolgen nach den gewöhnlichen Methoden. *Boliss.*  
**O. Lutz. Über eine neue Eisenreaktion.** (Chem.-Ztg. **31**, 570. 5./6. 1907.)

Als neues Reagens auf Eisen empfiehlt der Verf. die Protocatechusäure. Schwachsaure Ferrisalzlösungen liefern bläulichgrüne, schwach alkalische rote Färbungen, die durch Überschuß von  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionen verblasen. Ferrosalze geben nur in alkalischer Lösung Färbungen, und zwar dieselben wie die Ferrisalze. Die Empfindlichkeit ist in neutraler oder schwach saurer Lösung 0,0011 mg Fe, in alkalischer Lösung 0,000 47 mg Fe. Für die praktische Ausführung der Reaktion versetzt man die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen Protocatechulösung und fügt dann normale Sodalösung hinzu; mehr oder minder Rotfärbung zeigt die Gegenwart von Eisen an, die Schwermetalle fallen als basische Carbonate aus, die man abfiltriert, falls ihre Farbe stört. Darin, daß das Reagens in alkalischer Lösung angewandt wird, liegt der Hauptvorteil des neuen Reagens. Störend wirken von häufiger vorkommenden Elementen nur Uran, Cer- und Titan, die gleichfalls Färbungen geben. *V.*

**Ragnvald Stören. Über die Trennung des Eisens von anderen Metallen der Eisengruppe.** (Z. anal. Chem. **46**, 299—307. April 1907.)

Mangan und Eisen lassen sich quantitativ durch Schmelzen mit Pottasche und Soda trennen. Es bilden sich Eisenoxyd und Kaliumpermanganat. Die Schmelze löst man in warmer, mit Kohlensäure gesättigter 25%iger Kalilauge. Das Eisenoxyd wird durch ein Asbestfilter abgesaugt und durch Auswaschen von der Kalilauge befreit. Das Filtrat wird unter Erwärmen mit Bromwasser neutralisiert und oxydiert. Das Mangan wird als  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  bestimmt. Auf diese Weise wird die basische Fällung des Eisens umgangen. — Auch Nickel und Kobalt lassen sich unter Vermeidung der basischen Eisenfällung vom Eisen trennen, wenn man das Gemisch der Sulfate in fester Form im Porzellantiegel zuerst schwach, dann auf etwa 300° und endlich eine halbe Stunde lang bei aufgelegtem Deckel bis zum schwachen Glühen erhitzt. Hierbei wird das Ferrosulfat in Eisenoxyd umgewandelt, während Nickel- und Kobaltsulfat nur ihr Krystallwasser verlieren. Die Salze werden nun verrieben und mit 10%igem Ammoniak 15 Minuten gekocht. Nachdem das Eisenoxyd abfiltriert ist, wird es mit kochendem Wasser ausgewaschen. — Zur titrimetrischen Bestimmung von Nickel und Kobalt bei Anwesenheit von Kupfer und Eisen entfernt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und das Eisen durch basische Fällung mit Ammoniumcarbonat. Nachdem die Filtrate der basischen Fällung eingedampft sind, werden die Salze in kochendem Wasser aufgelöst, nach Neutralisation filtriert, um kleine Mengen Kieselsäure und Eisen zu entfernen, abgekühlt und mit einer eisenfreien, 10—20%igen Cyankaliumlösung titriert, die auf Nickel eingestellt ist. Große Mengen von Ammoniumsalzen müssen

vorher entfernt werden. Zu dem Zweck setzt man essigsäures Natrium zu, fällt mit Schwefelwasserstoff in Salpetersäure, neutralisiert und titriert. Zur Bestimmung von geringen Mengen ist die Methode nicht anwendbar. *Wr.*

**A. Konschegg und H. Malfatti. Über das lösliche Eisensulfid.** (Z. anal. Chem. **45**, 747—751. Dezember 1906.)

L. L. de Koninck beschreibt (Bil. Ass. Belg. **19**, 181—189 [1905]) merkwürdige grüne und braune Färbungen, welche Eisensalze bei Behandlung mit Schwefelalkalien im Überschuß aufweisen. Verff. sind der Ansicht, daß es sich hier nicht, wie de Koninck vermutet, um eine Lösung von kolloidalem Eisensulfid handelt, sondern um eine wirkliche Löslichkeit der höher geschwefelten Sulfide des Eisens in Alkalien. Näheres wird späteren Mitteilungen vorbehalten. *Wr.*

**Alfred Benrath. Über den Farbenwechsel von Kobalt- und Kupferchlorid in Lösung.** (Z. anorg. Chem. **54**, 328 [9./7. 1907].)

Es ist Aussicht vorhanden, daß das Problem, weshalb Lösungen von Kobalt- und Kupferchlorid beim Erhitzen und beim Hinzugeben von anderen Chloriden ihre Farbe ändern, durch Anwendung von physikalisch-chemischen Methoden gelöst werden kann. Verf. kritisiert die Untersuchungen anderer Forscher, besonders die von Donnan und Bassett (Trans. Chem. Soc. **81**, 939 [1902]), welche die verschiedene Färbung damit erklären, daß die Metalle einmal als Kation, das andere Mal als komplexes Anion vorhanden seien; er kommt auf Grund eigener Versuche zu folgenden Ergebnissen: 1. Der Farbenumschlag von Kobalt- und Kupferchloridlösungen beruht nicht auf Komplexbildung, sondern auf der Bildung niederer Hydrate, sowohl in reinem Wasser als auch in Gegenwart von Chloriden. 2. Nur Chloride, welche den Farbenumschlag verhindern, bilden mit den in Frage kommenden Chloriden komplexe Salze. 3. Alkohole bilden Alkoholate. 4. Die Werner'sche Theorie kann erst berücksichtigt werden, wenn der Hydratationsgrad der Salze in Lösung bekannt ist. *Kaseltz.*

**H. Großmann und B. Schück. Eine neue empfindliche Nickelreaktion (Nickeldicyandiamidin).** (Berl. Berichte **39**, 3356—3359. 20./10. 1906. [8./10.] Berlin.)

Verff. fanden, daß auch Nickel, ebenso wie bekanntlich Kupfer, mit Dicyandiamidin eine sehr schwer lösliche Verbindung gibt. Diese Verbindung ist für den Nachweis des Nickels geeignet. Man erhitzt eine Lösung von Dicyandiamid zur Überführung desselben in Dicyandiamidin mit wenigen Tropfen Salzsäure, hält etwa eine Minute im Sieden, fügt die Nickellösung hinzu und hierauf sofort Kalilauge. Es fällt dann bei größeren Mengen sofort, bei kleineren nach einiger Zeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{Ni}(\text{N}_4\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Das beim Erhitzen fleischfarben werdende Salz ist in Wasser schwer löslich, in Ammoniak praktisch unlöslich, es wird von Kalilauge auch beim Kochen nicht zersetzt und ist leicht löslich in Cyankalium. Auch bei Gegenwart von Kobalt gelingt der Nachweis ohne Schwierigkeit; Kobalt bildet keine entsprechende

Dicyandiamidinverbindung. Weitere Versuche<sup>1)</sup> über die Verwendung des Dicyandiamidinnickels zu einer etwaigen Nickelbestimmung und Trennung des Metalls von Kobalt behalten die Verf. sich vor.

V.

**A. Fischer.** Notiz zur elektrolytischen Nickelfällung aus Ammoniumoxalatlösung. (Z. f. Elektrochem. **13**, 361—362. 28./6. [18./6.] 1907. Aachen.)

Durch die Veröffentlichung von A. Thiel und A. Windelschmidt (Z. f. Elektrochem. **13**, 317 [1907]) sieht sich der Verf. veranlaßt, eine vorläufige Mitteilung über die bei der Nickeloxalatelektrolyse gewonnenen Resultate zu machen, die der Gegenstand einer noch nicht abgeschlossenen Dissertation von G. Lambris sind. Zur Untersuchung der Differenzen bei der Analyse von Nickelstählen nach Fresenius-Bergmann und nach der Oxalatmethode wurden die Nickelniederschläge nach Verwer (Chem.-Ztg. **25**, 792 [1901]) in Kupferchloridsalmiak gelöst und der den zurückbleibenden Kohlenstoff enthaltende Körper verbrannt. Die Verbrennung ergab einen Gehalt von 36,63% C und 10,55% H. Bei der zur weiteren Untersuchung dieses Körpers nötigen elektrolytischen Darstellung größerer Nickelmengen wurden an der Nickelanode in Ammoniumoxalatlösung periodische Spannungserscheinungen, wie sie an einer Platinanode auftreten, nicht beobachtet. Die von Thiel und Windelschmidt beschriebenen Schwingungen sind im Laboratorium zu Aachen schon früher beobachtet worden; sie stehen mit der Bildung von Nickeloxyd im Zusammenhang. Für die Trennung des Nickels von Chrom und Aluminium ist die Oxalatmethode bei der Analyse von Stählen sehr empfehlenswert, wenn sie auch zur Bestimmung des Nickels zurzeit noch nicht geeignet ist.

M. Sack.

**W. Funk.** Die Trennung des Kobalts von Mangan und Eisen durch Kaliumnitrit. (Z. anal. Chem. **46**, 1—4. Januar. 1907. Freiberg.)

Die Abscheidung des Kobalts als Kaliumkobaltnitrit ist außer zur Trennung von Nickel nur noch zu der von Mangan zu empfehlen, bei Anwesenheit von Sulfaten nur bei nicht zu großen Metallmengen. Die möglichst konz. Lösung, die nur wenig freie Säure enthalten darf, wird mit wenigen Tropfen Alkalihydroxyd versetzt, dann schwach essigsauer gemacht und mit vorher schwach mit Essigsäure angesauerter 50%iger Kaliumnitritlösung in reichlichem Überschuß versetzt. Die weitere Arbeitsweise ist die übliche. Das Kobalt wird nach Auflösen des Niederschlages in Schwefelsäure elektrolytisch bestimmt, das Mangan im Filtrat als Sulfür. Die Trennung des Kobalts von Eisen gelingt nur bei geringen Mengen beider Metalle und auch dann nur in Chloridlösung. Der Vorschlag von Rose, das Ferrisalz vor der Fällung des Kobalts zu reduzieren, ist zwecklos, da beim Zusatz des Kaliumnitrits durch die freiwerdende salpetrige Säure das Ferrosalz wieder oxidiert wird.

Wr.

**E. P. Alvarez.** Farbenreaktionen einiger organischen Verbindungen. (Ann. chim. anal. appl. **12**, 9 bis 10. 15./1. 1907. Madrid.)

Das vom Verf. als Reagens auf Polyphenole empfoh-

lene Natriumsuperoxyd —  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  gibt auch mit anderen Körpern charakteristische Färbungen. Man bringt 0,05—0,1 g des zu prüfenden Körpers mit 0,2—0,3 g Bioxydhydrat in eine Porzellanschale, übergießt mit 5 ccm Alkohol und fügt nach 4—6 Min. 15 ccm Wasser hinzu. Es treten auf bei Emodin, intensive Rosafärbung, durch Essigsäure gelb werdende; Chrysarobin: beständige Weinfarbe, durch Essigsäure gelb werdend; 1,2-Dioxyanthrachinon wasserbeständiges Blauviolett, an den Rändern beim Anblasen rot, durch Säure gelb werdend; Alizarin Violett färbung, mit Säure orange werdend; 1,2,4-Trioxanthrachinon intensives Rotviolett; Chrysophansäure Rotfärbung, durch Verdünnen heller werdend; Rosolsäure intensive wasserbeständige Purpurfärbung; Purpurin-Alizarin wasserbeständiges Rot; Anthragallol dunkelblaue, fast schwarze Färbung; Dioxychinon braungelbe, durch Wasser rot werdende Färbung; Ellagsäure braunschwarze Färbung, die beim Verdünnen gelb wird.

V.

**Th. Zerewitinoff.** Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe von magnesiumorganischen Verbindungen. (Berl. Berichte **40**, 2023. 15./4. [4./4.] 1907. Moskau.)

Als Reagens auf Hydroxyl ist zuerst von Grignard und Tissier, dann von Tschugaëff  $\text{MgJCH}_3$  angegeben worden. Hibbert und Sudborough arbeiteten die Methode für quantitative Bestimmungen aus und benutzten als Lösungsmittel Amylätber. Zerewitinoff verbesserte die Methode insofern, als er in Fällen, wo Amylätber wegen Unlöslichkeit des zu prüfenden Körpers versagte, mit Erfolg ganz trockenes Pyridin anwandte. Die Anwendung von Pyridin, auch bei Gegenwart von Amylätber, gestaltet die Methode zu einer allgemeinen. Die Bestimmung muß bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden; auch ist rasches Arbeiten Bedingung, da sonst das Pyridin mit der Mg-organischen Verbindung in Reaktion tritt, und weitere Gasentwicklung erfolgt. Die Analyse wird in einem zylindrischen, mit seitlicher Kugel versehenen und mit einem Gasmeßapparat verbundenen Glasapparat vorgenommen, die alle vollkommen trocken sein müssen. In dem Zylinder löst man 0,03—0,2 g Substanz (je nach Molekulargewicht und Hydroxylgehalt) in etwa 15 ccm Lösungsmittel, gibt in die Kugel 5 ccm der Mg-organischen Verbindung und verbindet mit dem Meßrohr. Beim Mischen beider Flüssigkeiten entwickelt sich quantitativ Methan. Die abgeschiedene Gasmenge muß bald abgelesen werden, ehe das Pyridin mit dem  $\text{MgJCH}_3$  reagiert. Unter Berücksichtigung aller Korrekturen, insbesondere der Dampfspannung des Pyridins, die bei 18° 16 mm beträgt, berechnet sich der Prozentgehalt x an Hydroxyl nach der Formel

$$x = \frac{0,000\ 719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{s \cdot 16} = 0,0764 \frac{V}{s};$$

(0,000 719 = Grammgewicht von 1 ccm Methan bei 0° und 760 mm, 16 und 17 = Mol.-Gewicht von  $\text{CH}_4$  bzw. OH, V = Volumen des entwickelten  $\text{CH}_4$  auf 0° und 760 mm reduziert, s = Grammgewicht der angewandten Substanz.)

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. **20**, 923 (1907).

Die von Hibbert und Sudborough empfohlene Bestimmung in einer N-Atmosphäre ist zum Gelingen nicht erforderlich; Verf. erhielt in einer Luftatmosphäre keine wesentlich verschiedenen Resultate.

*Rochussen.*

**Julius Fleischer und Heinrich Frank. Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Alkohol und Äther in ihren Gemischen.** (Chem.-Ztg. 31, 665. 3./7. 1907. Asora.)

Man mischt in einem engen Meßzylinder 10 ccm des zu prüfenden Alkohol-Äthergemisches mit 5 ccm Wasser und 5 ccm Benzin gut durch; nachdem sich die Schichten getrennt haben, ergibt sich der Äthergehalt aus der Volumenzunahme der Benzinschicht. Außerdem bestimmt man das spez. Gew. des zu prüfenden Gemisches und berechnet den Alkoholgehalt nach der Formel:

$$\delta = \frac{10d - a \cdot 0,729}{10 - a},$$

worin  $\delta$  = spez. Gew. des wässerigen Alkohols,  $d$  = spez. Gew. der Alkohol-Äthermischung,  $a$  = Kubikzentimeter Äther, durch Ablesen ermittelt und 0,729 = spez. Gew. des Äthers ist. Aus der gefundenen Zahl kann man nach Traill's die Grädigkeit des Alkohols ermitteln. V.

**E. Gabutti. Über eine neue Reaktion des Formaldehyds.** (Gaz. chim. ital. 37, I, 511 [1907].)

Verf. hat gefunden, daß eine Lösung von Carbazol in konz. Schwefelsäure mit Formaldehyd eine intensiv blaue Färbung liefert. Die Reaktion ist sehr empfindlich, dem Formaldehyd ganz eigentümlich; noch in einer Verdünnung von 1:10 000 ist sie sehr deutlich.

*Bolis.*

**Hugo Ditz. Über einige Reaktionen des Formaldehyds bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.** (Chem.-Ztg. 31, 445 ff. und 486 ff. [1907].)

Verf. hat gefunden, daß konz. Schwefelsäure, der man einige Tropfen verd. Formaldehydlösung zusetzt, durch Hinzufügen von wenig Naphthalin eine blaue bis blauschwarze Färbung annimmt. Löst man ein Körnchen Naphthalin in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, fügt dann einige Tropfen verd. Formaldehydlösung und schließlich konz. Schwefelsäure hinzu, so erscheint an der Grenzfläche beider Flüssigkeiten eine blaue Zone. Beim Durchschütteln bildet sich ein voluminöser blauer Niederschlag, dessen Farbe beim Zusatz von Wasser oder 96% Alkohol in Schmutziggelb übergeht. Der entfärbte Körper nimmt beim Zusammentreffen mit konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure wieder eine blaue bzw. blaugrüne Farbe an. Die nähere Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht durchgeführt worden. Durch diese Farbenreaktion sind noch 0,08 mg Formaldehyd nachweisbar. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen Fluoren und Phenanthren; Reten gibt ein schmutzigblaugrünes, Chrysen ein rotvioletttes Reaktionsprodukt; Anthracen verhält sich anscheinend verschieden. Durch weitere Untersuchungen soll das Verhalten anderer Kohlenwasserstoffe geprüft und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ermittelt werden.

*Kaselitz.*

**Fred. W. Babington. Holzgeist im Aceton.** (J. Soc. chem. Ind. 26, 243—244 [1907].)

Die Oxydation mit Platinschwarz eignet sich vor-

züglich zur qualitativen Unterscheidung von Aceton, Äthylalkohol und Methylalkohol. Auf frischgeglühten Platinasbest werden einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit aufgetropft. Bei Aceton bemerkt man keinen besonderen Geruch, Äthylalkohol gibt nur den Geruch des Aldehyds, während Methylalkohol oder Aceton, das reich an Methylalkohol ist, den charakteristischen Geruch des Formaldehyds ergibt. Wendet man außerdem noch Chromsäure als Reagens an, so sind durch dieses leicht Methyl- und Äthylalkohol zu erkennen, da reines Aceton Chromsäure nur sehr langsam reduziert. Die quantitative Bestimmung von Holzgeist in Aceton gelingt annähernd nach folgender Methode. 25 ccm der Flüssigkeit werden mit 2 g Borsäure destilliert. Das Destillat wird in einem Gemisch von 20 ccm Glycerin und 20 ccm Wasser aufgefangen. Nach Spülen des Kühlers mit 10—15 ccm Wasser wird die Glycerinlösung mit 25 ccm Wasser versetzt und mit Halbnormalnatronlauge-Phenolphthalein als Indicator titriert. Aus der folgenden Tabelle ergeben sich angenäherte Werte für Methylalkohol; gewöhnlicher Holzgeist braucht 34 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH.

Aceton in %	Methylalkohol in %	n/2 Natronlauge Verbrauch in ccm
0	100	46,5
20	80	38,0
40	60	24,5
60	40	13,0
80	20	6,0

Das Verfahren eignet sich zur Untersuchung von Firnislösungsmitteln, diese werden mit Wasser ausgeschüttelt und in der wässerigen Lösung nach anreichernder Destillation Methylalkohol bestimmt. Die wasserunlöslichen Anteile enthalten Paraffin und Benzol.

*Schwalbe.*

**W. H. Mc Lauchlan. Die Bestimmung der flüchtigen Säuren in der Milchsäure des Handels.**

(J. of the Am. Leather Chemists Assoc. 2, 15 bis 20 [1907].)

Nach der Vorschrift des Komitees soll die zur Untersuchung verwendete Milchsäure (100 ccm der auf etwa das Fünffache verd. Säure) dreimal auf dem Dampfbade auf 50 ccm eingedampft und jedesmal auf 100 ccm ergänzt werden, worauf der erkaltete Rückstand titriert wird. Die Differenz zwischen der erhaltenen Zahl und dem ursprünglichen Titer wird als flüchtige Säuren berechnet. Die Untersuchungen des Verf. haben ergeben, daß Milchsäure sich aus ihren verd. Lösungen verflüchtigt. Der Grad der Verflüchtigung hängt ab von der Temperatur und der Schnelligkeit der Destillation. Eine Bildung von Milchsäureanhydrid ist nicht die Ursache der Verluste. Die Menge der verflüchtigten Säure ist proportional der Stärke der verdunsteten Lösung. Die verflüchtigte Menge beeinflusst jedoch nicht die Genauigkeit der Analysenmethode des „Komitees“.

*Schwalbe.*

**Adolf Jolles. Über eine titrimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Pentosen.** (Berl. Berichte 39, 96—97 [1906].)

Durch Zersetzung der Pentosen mit Salzsäure entsteht Furfurol. Man wendet 0,2—1 g Pentose und 200 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,06) an und fügt im Laufe der Destillation nur noch 100 ccm Salzsäure hinzu. Wird das Furfurol mit Wasserdampf

abdestilliert, das Destillat neutralisiert — 100 ccm erfordern ca. 6 ccm 20%ige Natronlauge — und in einem aliquoten Teil mit einer gemessenen Menge Bisulfit versetzt, so kondensiert sich das Furfurol als Aldehyd nach der Gleichung:

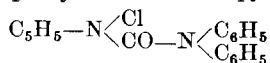
$C_4H_3O \cdot CHO + KHSO_3 = C_4H_3O \cdot CH(OH)SO_3H$ . Auf 1 Mol. Furfurol kommt 1 Mol. Bisulfit. Nach zweistündigem Stehen wird der Überschuß an Bisulfit mit Jodlösung zurücktitriert. 1 Mol. Bisulfit entspricht 1 Mol. Pentose oder 2 Mol. Jod. — x.

**J. Herzog. Diphenylharnstoffchlorid als Reagens für Phenole.** [Berl. Berichte **44**, 1831—1834. 11./5. [9./4.] 1907. Berlin.)

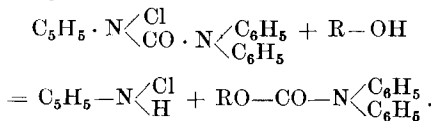
Während bisher Diphenylharnstoffchlorid als ein Spezialreagens zur Charakterisierung und Abscheidung von Rhodinol, Furfuralkohol und Caryophyllin galt, konnte der Verf. feststellen, daß das Diphenylharnstoffchlorid als ein ausgezeichnetes Reagens für die große Klasse der Phenole angesehen werden kann. Von sämtlichen untersuchten Phenolen und Phenolderivaten reagieren allein die Phenolcarbonsäuren nicht glatt; hinderlich ist die freie Carboxylgruppe: Salicylsäure gibt kein Urethan, wohl aber Salol und p-Oxybenzoesäure.

Bildung und Reinigung der Phenolurethane geschieht wie folgt: Das betreffende Phenol wird mit der vierfachen Menge Pyridin und der molekularen Menge Diphenylharnstoffchlorid im Kölbchen mit Steigrohr eine Stunde lang in siedendem Wasser erhitzt, dann wird die Lösung unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei sich ein rötlicher, mehr oder weniger verschmierter Krystallbrei ausscheidet. Nach Abgießen des Wassers und oberflächlichem Trocknen der Krystallmasse wird diese aus Ligroin, bei hochmolekularen Substanzen aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in folgender Weise: Das Diphenylharnstoffchlorid bildet zunächst mit dem Pyridin eine additionelle Verbindung, das Diphenylharnstoffchloridpyridin:



— aus den beiden Komponenten allein entsteht diese Verbindung in quantitativer Ausbeute — welches dann bei Gegenwart von Phenolen in salzsaures Pyridin und Phenolurethan zerfällt:



Der Verf. beschreibt dann die Diphenylurethanverbindungen folgender Phenole: Phenol, Rosorcin, Pyrogallol, o-, m-, p-Kresol, o-Nitrophenol, o-Amidophenol,  $\beta$ -Naphthol, Eugenol und Salol. Die Ausbeute schwankt zwischen 70 und 90%; 0,1 g Phenol genügt für die Identifizierung nach dieser Methode. V.

**Karl Kobert. Ein Beitrag zur Phloroglucinsalzsäurereaktion.** (Z. anal. Chem. **46**, 711—714. Nov. 1907. Rostock.)

Das Hauptergebnis dieser Arbeit ist die Feststellung, daß die Rotfärbung mit Phloroglucinsalzsäure nur solche ätherischen Öle oder solche von ihren Bestandteilen geben, deren Konstitutionsformel die Allylgruppe enthält. W<sub>r</sub>.

**M. C. Boswell. Nachweis und Bestimmung von  $\alpha$ -Naphthochinon,  $\beta$ -Naphthochinon, Phthalonsäure und Phthalsäure.** (J. Am. Chem. Soc. **29**, 230—236. Februar 1907. [5./12. 1906.] Toronto.)

Für die Bestimmung von  $\alpha$ -Naphthochinon empfiehlt der Verf. zwei Methoden, die auf der Reduktion des Chinon mit Zinnchlorür beruhen: 1. In die alkoholische Lösung des  $\alpha$ -Naphthochinons läßt man eine  $1/10$ -n. Zinnchlorürlösung in 2%iger Salzsäure einfließen, bis die gelbe Färbung fast verschwunden ist. Dann titriert man tropfenweise mit Zinnchlorür weiter und tüpfelt mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Phenylhydrazin; Spuren des Chinons geben mit dem Gemisch eine hellrote Färbung. 2. Man versetzt die alkoholische Chinonlösung mit 3—4 Tropfen Anilin und erhitzt zum Sieden, wodurch die Lösung hellrot wird. Dann titriert man mit Zinnchlorür und erhitzt nach jedem Zusatz zum Sieden, bis die rote Färbung verschwunden ist.

$\beta$ -Naphthochinon wird in ätherischer Lösung mit Zinnchlorür titriert. Die Lösung wird anfangs dunkelgrün bis schwarz, bis sie bei vollständiger Reduktion des Chinons plötzlich farblos und durchsichtig wird.

Die Bestimmung der Phthalonsäure kann wieder nach zwei Methoden erfolgen. 1. 0,5 g der Säure werden mit 5 ccm konz. Schwefelsäure in einem geeigneten Apparat im Kohlensäurestrom auf  $180^\circ$  erhitzt, das entweichende Kohlenoxyd wird über Kalilauge aufgefangen und gemessen. 2. Zur Bestimmung von Phthalonsäure neben Phthalsäure, Homophthalsäure und Phthalidcarbonsäure läßt man die wässrige Lösung der Säure in kalte, mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung fließen und titriert mit Ferrosulfatlösung zurück.

Phthalsäure wird von Homophthalsäure und Phthalidcarbonsäure durch Sublimation getrennt. Man bringt die Säure in ein Reagensglas, erhitzt eine halbe Stunde auf  $200$ — $220^\circ$  und leitet dabei einen Luftstrom über die Schmelze; die Phthalsäure sublimiert gegen die Watte, mit der das Reagensglas angefüllt ist. Dann wird der Boden des Reagensglases abgesprengt und die in dem Rohre bzw. der Watte befindliche Säure in überschüssiger Normallauge gelöst. Den Überschuß der Lauge titriert man mit Säure zurück; als Indicator dient festes oder in einer bestimmten Menge Normallauge gelöstes Phenolphthalein, nicht die alkoholische Lösung desselben, da Alkohol die Titration der Säure stört. V

**A. Bolland. Zur Kenntnis der Guajacreaktion.** (Z. anal. Chem. **46**, 621—643. [März] November 1907. Tarnopol.)

Die Guajacreaktion (Bläuung der alkoholisches Lösung des Guajacharzes durch ozonisiertes Terpeninöl in Gegenwart roter Blutkörperchen) ist insofern unsicher, als eine ganze Reihe organischer wie anorganischer Körper gleichfalls die Bläuung hervorruft. Verf. hat die Bedingungen festgestellt, unter welchen die Guajacreaktion als unzweideutig für Blut auch in Gegenwart von Ferrosalzen zu betrachten ist und schlägt folgenden Gang des Nachweises von Blut auf eisernen ev. rostigen Gegenständen vor: Das Corpus delicti wird in einem Por-

zellantiegel mit 1 ccm konz. Ammoniak befeuchtet und wenigstens 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis das Ammoniak verdunstet ist; dann werden 3—4 ccm Wasser zugegeben, einige Stunden extrahiert, filtriert und im Wasserbade auf ein ganz kleines Volumen abgedampft; dann wird 0,15 ccm Citronensäurelösung (1%ig) zugegossen und mit 5 ccm einer 0,5%igen alkoholischen Guajaconsäurelösung und 1 ccm ozonisiertem Terpentinöl vermischt und geschüttelt; sind wenigstens 0,0007 g Hämoglobin in Lösung gegangen, so erscheint eine positive Guajacreaktion, und sie ist trotz der Anwesenheit von Ferrosalzen nur dem Hämoglobin zuzuschreiben. *Wr.*

**Hilding Bergström und Oskar Fagerlind. Untersuchung von Sulfatterpentin.** (Papierfabrikant 5, 644—645 [1907].)

Die Autoren sind bei ihrer Untersuchung gewisser Sulfatterpentininen zu anderen Ergebnissen, als *Klason* und *Person* sie mitteilen, gelangt. Bei der Destillation mit Dephlegmator konnten in den ersten Fraktionen alkalilösliche Mercaptane und Methylsulfid nachgewiesen werden. Die Menge der letzteren berechnet sich auf das Rohöl zu 4,4%. Die Autoren geben an, daß die Reinigungsmethode von *Klason* und *Person* mit 50%iger Schwefelsäure bei ihren Ölen versagte. Sie haben daher nicht das mit Wasserdampf destillierte Produkt der Schwefelsäurereinigung unterworfen, sondern zunächst durch Destillation die bis 160° übergehenden, den größten Teil Schwefelverbindungen enthaltenden Teil des Öles beseitigt und das rückbleibende Öl mit Schwefelsäure behandelt. Die Autoren konnten nicht nur frische Öle reinigen, sondern auch alte. Die Destillation beseitigt das Methylsulfid, das nicht von Schwefelsäure angegriffen wird. —*z.*

**W. Hinterskirch. Über die Bestimmung des Gesamtschwefels in Ichthyolpräparaten mittels Natriumsuperoxyds.** (Z. anal. Chem. 46, 241 bis 246. März 1907. [Juni 1906.] Dresden.)

0,4—0,5 g der Substanz werden in einem Nickeltiegel abgewogen und mit einem Gemisch von 4—4,5 g Natriumsuperoxyd und 3 g grobgepulverter Pottasche innig vermengt; dieses Gemenge bedeckt man dann noch mit einer Schicht von Superoxyd und Pottasche. Nachdem das schon in der Kälte auftretende Aufblähen der Masse vorüber ist, wird der Tiegel auf einer durchlochten Asbestplatte 12—15 cm über einer 4 cm hohen Spiritusflamme erwärmt, bis die Masse fest geworden ist; dann bringt man die Flamme so nahe, daß sie eben den Tiegel berührt, bis die durch Einwirkung des Superoxyds auftretenden Verpuffungen vorüber sind. Dann erhitzt man über einen Barthelbrenner zuerst gelinde, dann stärker  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang, läßt erkalten und legt ihn in Wasser. Ist die Schmelze völlig gelöst, so setzt man Bromwasser hinzu und erwärmt noch  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf dem Wasserbad. Im Filtrat wird die Kieselsäure entfernt und die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. *Wr.*

## II. 19. Natürliche Farbstoffe

**A. S. Weheler u. Stroud Jordan. Die Osageorange, ein Farbholz.** (Transact. Amer. Chem. Soc., New-York. Nach Science 25, 407.) Ein hell-

gelber Farbstoff kann dem Holz mit Alkohol entzogen werden, es entsteht eine schön grünrote, fluorescierende Lösung, welche die Faser leicht färbt; der Farbstoff ist nicht als Indicator brauchbar, seine Zusammensetzung wird geprüft werden.

*D.*

**Gustave M. Meyer und Wm. J. Gies. Über das Alkalverdin, den natürlichen Farbstoff der Kaunen-Pflanze (Saracenia purpurea).** (Transact. Amer. Chem. Soc., New York. Nach Science 25, 458.)

Die sorgfältig ausgelesenen Blätter der Pflanze wurden geschnitten, getrocknet und dann mit 95%igem Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Extrakt wurde, zur Ausfällung des Chlorophylls, unter wiederholter Wasserzugabe konzentriert, filtriert und dann unter vermindertem Druck bei niedriger Temperatur zur Trockne verdampft. Das Erhitzen der alkoholischen Lösung hatte wenig Einwirkung auf den Farbstoff, aber längeres Erhitzen bei Gegenwart großer Mengen von Wasser zersetzten ihn. Der erhaltene Rückstand ist eine vollkommen klare, rote, harzige Masse, die löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther ist und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Substanz ist stickstofffrei, die wässrige Lösung reduziert *Fehling'sche* Lösung, gibt mit Phenylhydrazin Glucosazon und mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat. Verd. wässrige Lösungen färben sich mit Alkalien tief grün, welche Färbung durch Säuren wieder verschwindet, so daß eine solche Lösung unter denselben Bedingungen wie Lackmüstinktur als Indicator verwendet werden kann, wobei aber der entscheidende Umschlag von Grün zu Farblos bei der Zugabe von Säuren viel schärfer ist, als der von Blau zu Rot bei Lackmüstinktur unter gleichen Bedingungen. Die Empfindlichkeit des Indicators wird nicht beeinträchtigt durch die Gegenwart von neutralen Salzen. *D.*

**Ernest George Hill und Annoda Prasad Sirkar. Ein neuer Farbstoff von Nyctanthes Arbor-tristis.** (J. chem. Soc. 91/92, 1501—1505 [1907].)

Die orange und weiß gefärbten Blüten des strauchartigen, zu den *Oleaceen* gehörigen in den Sub-Himalayischen Distrikten verbreiteten Gewächses öffnen sich des Nachts und fallen am folgenden Tage ab. Zu Färbzwecken werden sie abgekocht und die goldgelbe Brühe zur Erzeugung goldgelber Farbtöne auf ungebeizter Baumwolle benutzt. Die Farbe ist wenig echt, durch Alaun und Limonensaft wird sie glänzender und beständiger. Die chemische Untersuchung ergab die Formel  $C_{20}H_{16}O_3 \cdot OH$ . Wahrscheinlich sind in dem *Nyctanthin* getauften Farbstoff auch noch ein oder mehrere Methylgruppen vorhanden. *Schwabbe.*

**A. G. Perkin. Eine Indigo liefernde Pflanze.** (J. Soc. Chem. Ind. 1907, 389.)

Verf. fand in der ihm aus Sierra Leone gesandten „Garapflanze“, die von den Eingeborenen zum Färben benutzt wird, Indigo. Die Pflanze ist ein Schlinggewächs, das 10—40 Fuß lang wird, den Papilionaceen angehört, Species *Lonchocarpus cyanescens*. Die Blätter werden gesammelt und entweder getrocknet oder in Ballen geformt an die eingeborenen Färber verkauft. Diese bewirken durch Zusatz von Pottasche und Aufbewahren in der Wärme in Wasser eine Art alkalischer Fermentation

und die Küpe wird dann zum Färben benutzt. Verfand in den ihm gesandten Proben nur etwa 0,66% Indigotin.

*Krais*

**Arthur George Perkin und William Popplewell Bloxam. Indican, I. Teil.** (J. chem. soc. 91/92, 1715—1728 [1907].)

Das in den Blättern der Indigofera Sumatrana und Indigofera arrecta enthaltene Indoxylglucosid ist identisch mit dem von Hoogewerff und ter Meulen zuerst in kristallinem Zustand aus Indigofera Ceptostachya und Polygonum tinctorium isoliertem Indican. Mittels Aceton läßt sich das Glucosid aus der Indigofera Sumatrana leicht in einer Ausbeute von 3% gewinnen. Das Indican  $C_{14}H_{17}O_6N$  kristallisiert mit 3 Mol. Wasser, schmilzt bei 57°—58°, in wasserfreiem Zustand bei 176° bis 178°. Indican kann mit Hilfe von Isatin quantitativ als Indirubin bestimmt werden. Mit verd. Säuren gekocht, liefert Indican Dextrose und einen dem Indigobraun ähnlichen Körper, das Indoxylbraun.

*Schwalbe.*

**R. Gaunt, F. Thomas, W. P. Bloxam. Analyse des Indigos (III. Teil) und der getrockneten Blätter von Indigofera arrecta und Indigofera sumatrana.** (J. Soc. Chem. Ind. 26, 1174—1182 [1907].)

Zur Darstellung reinen Indigos kommt neben der Sublimationsmethode nach Bloxam nur das Verfahren der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik (Digerieren mit 10% Schwefelsäure, Reduzieren mit Hydrosulfit, Ausblasen mit Luft, Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig) in Betracht. Die Stickstoffbestimmung liefert keinen Beweis für Reinheit des Materials. Die Tetrasulfonatmethode ist die genaueste zurzeit bekannte Methode. Indigo BASF rein wird nach ihr zurzeit als 91—92% befunden. Die Persulfatmethode zur Blattanalyse ist ungenau, die Isatinmethode genügt allen Ansprüchen.

*Schwalbe.*

**Cyril Bergtelt und R. V. Briggs. Die Bestimmung des Indigotins in Indigo liefernden Pflanzen.** (J. Soc. Chem. Ind. 26, 1172—1174 [1907].)

Weder die Persulfatmethode mit den von Orchardson, Wood und Bloxam empfohlenen Modifikationen, noch die Indirubinmethode (Einwirkung von Isatin auf die kochende saure Lösung des Indicans) ist einwandfrei zur Bestimmung des Indicangehaltes der Pflanzen.

*Schwalbe.*

## II. 20. Gerbstoffe, Leder, Holz-konservierung.

**A. A. Ssanin. Der Einfluß des Kochsalzes auf Brechweinstein und gerbsaures Antimon.** (Nachr. d. Ges. z. Beförd. d. Manufaktur-Industrie 10, 204—210 [1906]. Moskau.)

Die Löslichkeitszunahme des Brechweinsteins beim Kochsalzsatz wird auf Grund zahlreicher Versuche, im Gegensatz zu M. Prud'homme (Veröff. ind. Ges. Müllh. 60, 549), durch die doppelte Umsetzung erklärt. Gerbsaures Antimon wird durch Kochsalz einfach ausgesalzen und zwar quantitativ. Diese Tatsache wird vom Verf. zur quantitativen Analyse der Gerbstoffe benutzt. Zusatz von Kochsalz wird auch zu dem Passierbade beim Fixieren

des Tannins auf Baumwolle empfohlen, um dem Auflösen des gerbsauren Antimons durch saures, weinsaures Kalium und der dadurch verursachten Fleckenbildung vorzubeugen. Kochsalz salzt dabei auch weinsaures Kalium aus. *A. Porai-Koschitz.*  
**H. Wislicenus. Versuche über künstliche Humifizierungsfärbung von Holz.** (Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbeleiß., 1907, 423—436.)

Künstliche Holzfärbung wird bisher durch vollständige deckende Übertünchung oder durch sog. Holzbeizen, bei welchen die Struktur des Holzes sichtbar bleibt, erzielt. Natürlich verfärbte Hölzer, wie sie aus Japan nach Europa gekommen sind, können durch Eingraben in die Erde erzeugt werden. Die Dresdner Werkstätten für Handwerkskunst mischen der Erde Kalk und andere Zusätze zu. Man kennt bisher eine nur die Oberfläche treffende Holzvergilbung unter dem Einfluß des Lichtes, eine Holzverbräunung an der Atmosphäre, eine Vergrauung, die auf Spuren von Eisenverbindungen zurückzuführen ist, und die eigentliche Humifizierung oder Bodenverbräunung. Offenbar handelt es sich um Oxydation unter vorheriger Spaltung der Lignin- und Saftbestandteile. Diese geht in lockeren Böden, die Bodengase, ev. Ammoniak enthalten, bis durch die ganze Masse der Versuchshölzer hindurch, während schlammige nasse Böden nur die äußeren Schichten des Holzes verändern. Wahrscheinlich wird es gelingen, auch ganze Stämme durchzufärben.

—x.

### Das Holzkonservierungsmittel Injektol.

Der Vizekonsul der Vereinigten Staaten in Ghent, J. A. Van Hee, berichtet nach Washington, daß die mit einem neuen Kohlenteerextrakt, genannt „Injektol“, ausgeführten Experimente äußerst zufriedenstellende Ergebnisse geliefert haben. Bei den Versuchen wurden hauptsächlich Holzpfähle und zum Pflastern bestimmte Holzblöcke behandelt. Die dunkelbraune, sehr dünne Flüssigkeit, auf deren Viscosität atmosphärische Veränderungen sehr wenig Einfluß haben, zeichnet sich dadurch aus, daß sie in gewisse Holzarten ohne Anwendung von Druck eindringt, und daß für die antiseptische Behandlung des Holzes, unter Benutzung eines dem „Breant“-System ähnlichen Apparates, eine erheblich kürzere Zeit erforderlich ist als für irgend eine andere antiseptische Flüssigkeit, einschließlich Kreosot. Während mit Kreosot behandelte Holzpfähle nur einige Monate vor Fäulnis bewahrt blieben, waren die mit Injektol behandelten Pfähle noch nach drei Jahren wohl erhalten. Ähnliche Ergebnisse hat man bei vergleichenden Versuchen mit Eisenbahnschlafwagen erzielt.

*D.*

**Carbolineum.** (Seifensieder-Ztg. 37, 881 [1907].) Der Sammelname „Carbolineum“ deckt eine Reihe von Produkten, die in ihrer Zusammensetzung wesentlich voneinander abweichen. Zähigkeit, Farbe und spez. Gew. haben keinen Einfluß auf die Wirksamkeit des Carbolineums, sondern lediglich der Gehalt an Phenolen und Kresolen. In Konsumentkreisen wird oft viel Wert auf die Farbe gelegt. Färbungen relativ wertloser Teeröle sind daher häufig. Man benutzt vor allem billige Anilinfarben. Eine dunklere Farbe wird durch Zusatz von Teer oder Pech hervorgerufen, der auch zugleich die Haftfähigkeit des Mittels an den Materialien be-

günstigt. Zusätze von Harz und Mineralöl sind zu vermeiden. Wo es sich um Beibehaltung der hellen Farbe handelt, kann man Carbolium nicht verwenden. Die hierfür angegebenen Ersatzmittel sind mit Vorsicht zu kaufen und zu verwenden. Folgende Vorschrift empfiehlt Verf.: 10 kg Kupfervitriol, 10 kg Eisenvitriol, 10 kg Alaun, 15 kg den. Salz, 200 kg Wasser. *Nn.*

**Verfahren zum Schwarzfärben von Chromleder.** (Nr. 189 468. Kl. 8m. Vom 11./3. 1906 ab. Dr. Wilhelm Epstein in Frankfurt a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Chromleder, darin bestehend, daß man die chromgaren Felle mit angesäuerten Lösungen von Bichromat oder Chromsäure und von Anilinsalz oder Salzen der Homologen des Anilins behandelt, welche das Bichromat bzw. die Chromsäure in der für die Färbung erforderlichen Menge, das Anilinsalz dagegen in einem solchen Überschuß über die in konz. oder stark angesäuerter Lösung nötige Menge von 2 Mol. auf 1 Mol. Bichromat enthalten, daß bei der zur Anwendung kommenden Verdünnung des Färbekades noch glatte Schwarzbildung und vollständige Reduktion der Chromsäure eintritt. —

Das bereits vorgeschlagene Verfahren gleichzeitiger Behandlung mittels Chromsäure und Anilinsalz zwecks gleichzeitigen Gerbens und Färbens (amerikanisches Patent 542 971) hat sich als undurchführbar erwiesen, weil die Gerbung und die Anilinschwarzbildung nur unter ganz bestimmten Bedingungen ausführbar ist, die sich praktisch nicht in einer Operation vereinigen lassen. Das vorliegende Verfahren ermöglicht eine glatte Anilinschwarzbildung, ohne daß unreduzierte Chromsäure zurückbleibt, die das Leder schädigen könnte.

*Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen, ohne weitere Zusätze gebrauchsfertigen Lederfärbemittels.** (Nr. 192 195. Kl. 8m. Vom 25./3. 1906 ab. Christoph Reinhold in Hannover.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen, ohne weitere Zusätze gebrauchsfertigen Lederfärbemittels, dadurch gekennzeichnet, daß der mit öligen oder fettigen Stoffen vermengten Farbe so lange Talkum zugemischt wird, bis das Ganze eine pulverförmige Masse bildet. —

Das Verfahren wird beispielsweise in der Weise ausgeübt, daß 5 T. Olivenöl,  $2\frac{1}{2}$  T. Cocosnußöl, 1 T. venetianische Seife, 1 T. Kalk, 1 T. Schweineschmalz, 1 T. Wachs, 1 T. Zucker mit 1 T. beliebiger Farbe innig vermischt werden. Dieser Mischung wird Talkum zugesetzt und zwar so lange, bis sie aufgesogen ist und das Produkt zu einem nicht staubenden Puder wird. Das Auftragen des Färbemittels geschieht durch Verreiben des Produkts auf dem Leder. *W.*

**Verfahren zum Imprägnieren von Holz.** (Nr. 188 613. Kl. 38h. Vom 20./4. 1906 ab. Carl Dedtius in Friedenau.)

*Patentanspruch:* Verfahren zum Imprägnieren von Holz, gekennzeichnet durch die Verwendung des durch Destillation von Rohpetroleum über Schwefel erhaltenen, von den leicht siedenden Bestandteilen getrennten Destillats. —

Während gewöhnliches Rohpetroleum wegen

seiner Verdunstung zur Imprägnierung ungeeignet war und die schwer flüchtigen, beim Abdestillieren der niedrig siedenden Bestandteile verbleibenden Rückstände für die Imprägnierung zu zähflüssig waren, wird nach vorliegendem Verfahren ein gutes Resultat erhalten. Das Verfahren ermöglicht die Verwertung der schwefelhaltigen Petroleumsorten, wie z. B. Texas und Ohioöl, die sonst fast wertlos waren. *Karsten.*

**Verfahren zum Imprägnieren von Holz mit Teeröl.** (Nr. 189 232. Kl. 38h. Vom 15./10. 1905 ab. Berlin - Anhaltische Maschinenbau - A.-G. in Berlin.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zum Imprägnieren von Holz mit Teeröl, dadurch gekennzeichnet, daß das zu imprägnierende Holz in einem Behälter den bei der Leuchtgasdarstellung, Holz- und Torfdestillation, Verkokung usw. entstehenden teeröhlhaltigen Gasen nach Durchgang der Gase durch die Teervorlage, gegebenenfalls unter Anwendung von erhöhtem Druck oder Vakuum, zwecks Imprägnierung ausgesetzt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Imprägnierbehälter aus der an die Teervorlage oder dgl. angeschlossenen Gasleitung eintretenden Gase durch verdampft oder zerstäubtes Teeröl oder andere verdampfte bzw. zerstäubte Stoffe angereichert werden. —

Die Imprägnierung mit Teeröl konnte nicht allgemein angewendet werden, weil zu große Mengen davon für die Imprägnierung nötig waren. Das vorliegende Verfahren, nach dem die Holzzellen mit einer dünnen Teerölschicht überzogen werden, ist wesentlich billiger. Die Verdampfung von Teeröl u. dgl. ist allerdings schon vorgeschlagen worden, war aber wegen des Brennstoffverbrauchs unwirtschaftlich und außerdem unzweckmäßig, weil das Holz bei den zur Verdampfung des Teeröls erforderlichen Temperaturen bereits angegriffen wurde.

*Karsten.*

**Verfahren zum Imprägnieren und Wasserdichtmachen von Hölzern.** (Nr. 189 265. Kl. 38h. Vom 3./4. 1904 ab. Rudolph Schubert in Berlin und Ottomar Wagler in Rixdorf.)

*Patentanspruch:* Verfahren zum Imprägnieren und Wasserdichtmachen von Hölzern, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit geeigneten Salzen vollkommen durchsetzten Werkstücke in trockenem Zustande, erforderlichenfalls nach fertiger Bearbeitung ihrer Oberfläche, mit einer Schutzschicht von Paraffin, Wachs oder Stearinsäure oder von Gemischen dieser Stoffe versieht. —

Der Überzug verhindert das Eindringen von Feuchtigkeit, wodurch die zur Imprägnierung verwendeten wasserlöslichen Salze herausgelöst werden könnten. Die bisher vorgeschlagenen Überzüge erreichten diesen Erfolg nicht, weil sie entweder an der Luft oder durch die Salze veränderlich waren oder selbst noch wasserlösliche Körper enthielten. Der Überzug haftet, selbst wenn die Holzoberfläche vorher poliert worden ist, vollständig fest.

*Karsten.*

**Desgleichen.** (Nr. 193 057. Kl. 38h. Vom 13./11. 1906 ab. Zusatz zum vorstehenden Patente.)

*Patentanspruch:* Abänderung des Verfahrens nach



Patent 189 265, dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Auftragen der eigentlichen Schutzschicht aus Paraffin, Wachs oder Stearinsäure oder Gemischen dieser Stoffe die an der Oberfläche der getränkten Hölzer befindlichen Salzschichten in wasserunlösliche Verbindungen überführt. —

Durch die Anbringung der zementartigen Schicht aus den wasserunlöslichen Verbindungen unterhalb der eigentlichen Schutzschicht wird die Schutzwirkung erheblich verbessert. Die Umwandlung der wasserlöslichen Salze in unlösliche Stoffe geschieht nach bekannten Verfahren, z. B. durch Überführung der Chloride des Magnesiums oder Zinks in Oxychloride bzw. Hydroxyde, durch doppelte Umsetzung von Sulfaten mit Barythydrat, u. dgl. *Kn.*

### III. Rechts- und Patentwesen.

**Richard Alexander-Katz. Entwurf einer Novelle zum Patentgesetz nebst Motiven.** (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 105—122.)

Verf. hat, um die Wirkung der von ihm selbst und von anderen gemachten Vorschläge, die auf eine Abänderung des bestehenden Patentgesetzes abzielen, nach den verschiedensten Richtungen hervortreten zu lassen, einen vollkommenen Entwurf einer Neugestaltung verfaßt und eingehend begründet. Die wesentlichsten Änderungen materieller Natur (von den formellen Änderungen kann hier, als den weniger wichtigen, abgesehen werden) sind die folgenden: 1. Die Möglichkeit der Umwandlung eines Gebrauchsmusterschutzes in ein Patent innerhalb dreier Jahre nach der Anmeldung. 2. Die Beschränkung des Eigentumsrechtes der Dienstherren an den Erfindungen ihrer Angestellten unter bestimmten Voraussetzungen. 3. Festsetzung des Beginnes der 15jährigen Schutzfrist auf den Tag der Bekanntmachung des Erteilungsbeschlusses. 4. Festsetzung der Gebühren für das Hauptpatent und das Zusatzpatent (im Fall der Vernichtung des Hauptpatentes) in der Weise, daß der Zeitpunkt der Bekanntmachung des Haupt- bzw. Zusatzpatentes für die Höhe der Gebühren maßgebend ist, und daß ferner eine Ermäßigung, insbesondere für die fünf ersten Jahre (auf je 50 M) eintritt. 5. Abschaffung der Zurücknahme, die durch die Zwangslizenz ersetzt wird. Hinsichtlich der Organisation des Patentamtes schlägt der Verf. drei Instanzen vor: I. Der Patentprüfer, II. die Prüfungsabteilung als Beschwerdeinstanz gegenüber den Beschlüssen des Patentprüfers, III. die Beschwerdeabteilung als dritte Instanz gegenüber den Beschlüssen und Entscheidungen des Patentprüfers, der Prüfungs- und Nichtigkeitsabteilung. Im Zusammenhang mit der Organisationsänderung steht natürlich eine Änderung des Verfahrens in Patentsachen. Sehr tief einschneidend in die bisherige Übung des Patentamtes und von sehr zweifelhafter Wirkung ist ein Vorschlag des Verf., der dahin geht, die Patentanmeldung auf Verlangen des Anmelders vorläufig ohne Vorprüfung zu veröffentlichen und erst nach drei Jahren die Behandlung als Prüfungspatent zuzulassen. *Bucherer.*

**Arwed Jürgensohn. Motive und Reichstagsreden zum deutschen Patentgesetz von 1877 mit**

**kritischen Randbemerkungen.** (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht. 10, 281—320. Berlin-Friedenau.)

Die Arbeit des Verf. bildet eine Fortsetzung seiner früheren Veröffentlichung über Patentgesetzgebung und Erfinderschicksale (siehe die Ref. in dieser Z. 19, 2036 [1906] u. 18, 1455 [1905]) und wendet sich, ebenso wie jene, insbesondere gegen die Höhe der in Deutschland zu zahlenden Patentgebühren und den § 11 P. G., der die Zurücknahme von Patenten betrifft. Die Darlegungen des Verf., der vor allem zeigen will, daß von Anfang an die Verkenntung der tatsächlichen Verhältnisse und die Außerachtlassung der Interessen des Erfinders zu verfehlten Gesetzesbestimmungen geführt haben, sind von großem Interesse; müssen aber in Anbetracht ihres Umfanges im Original nachgelesen werden. *Bucherer.*

**1. Arwed Jürgensohn, 2. R. Tolksdorf. Die Patentgebühren.** (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 160—201. Mai 1907.)

Zu 1. Die Darlegungen des Verf., der mit großem Nachdruck und anscheinend nicht ohne Erfolg für eine wesentliche Herabsetzung der hohen deutschen Patentgebühren eintritt, bilden die Fortsetzung der vorstehenden Veröffentlichungen über diese Frage und gleichzeitig den Gegenstand eines Berichtes für die Patentkommission des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Sie enthalten eine Fülle von interessanten Einzelheiten und statistischen Angaben, die näher kennen zu lernen jedem empfohlen sein mag, der auf dem Gebiete des Patentwesens tätig ist. Verf. ist bestrebt, den ungeheuren Einfluß unseres Gebührensystems auf die Erfindertätigkeit und damit auf die Entwicklung unserer Industrie zu beweisen durch Erörterung der folgenden Punkte: 1. Statistische Unterlagen der Interessenverteilung. 2. Patentgebühren und Großindustrie. 3. Wie lange das Interesse an der Patentbehauptung dauert. 4. Die Bestrebungen und Anträge auf Gebührenermäßigung. 5. Jahresgebühren und Lebensdauer der Patente. 6. Zur internationalen Entwicklungsgeschichte der Patentgebühren. 7. Über die Theorie der Patentgebühren. 8. Reformvorschläge. 9. Die Selbstkosten des Patentamtes und der Einheitstarif. 10. Erklärungen und Vorschläge.

Zu 2. **Tolksdorf** steht hinsichtlich der Patentgebühren im allgemeinen auf dem entgegengesetzten Standpunkt wie **Jürgensohn**, dessen Ausführungen er (nach Ansicht des Referenten) stellenweise mit wenig überzeugenden Gründen bekämpft; doch stimmt auch er schließlich in seinen Leitsätzen einer Erniedrigung der Jahresgebühren für die ersten fünf Jahre der Patentedauer zu, während er sich für eine Erhöhung der Beschwerdegebühr ausspricht, die nach dem geltenden Gesetz nur 20 M beträgt und zur Deckung der Kosten des Verfahrens nicht ausreicht. *Bucherer.*

**W. Dunkhase. Der Schutz des Erfinders gegen unberechtigte Anwendungen nach dem Patentgesetz.** (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 213—221.)

Aus den etwas weitgehenden Ausführungen des Verf., auf die im einzelnen verwiesen wird, sei folgendes kurz hervorgehoben: Die Berechtigung zur Anmeldung eines Patenten hat nur der Erfinder

oder derjenige, dem das Recht an der Erfindung zusteht. Die bloße Kenntnis der Erfindung und die Möglichkeit, sie zu benutzen, gibt noch kein Recht, sich die Erfindung unter Ausschluß der übrigen anzumelden. Dieses Recht steht nur dem Erfinder zu, und zwar nicht, weil er die Erfindung kennt, sondern weil er der Urheber der Erfindung ist. Das Recht an der Erfindung und der Schutz gegen Entnahme gehen nicht dadurch verloren, daß der Erfinder anderen von seiner Erfindung vorbehaltlos Kenntnis gibt. Nicht einmal durch einen öffentlichen Vortrag, wenn dieser zum Zweck der Belehrung erfolgt, geht der Erfinder des Schutzes verlustig. Erst wenn die Erfindung vor der Anmeldung druckschriftlich beschrieben oder im Inlande offenkundlich benutzt wird, entgeht dem Erfinder der Patentschutz. Eine Aneignung der Erfindung durch einen Unberechtigten ist also erst dann möglich, wenn die Erfindung durch Beschreibung usw. sinnlich wahrnehmbar geworden ist. Eine Aneignung liegt dann vor, wenn diejenige Erfindung angemeldet ist, an welcher dem Berechtigten das Recht zusteht, nicht aber, wenn eine andere Erfindung gleichen Inhaltes angemeldet ist. Die Identität der Erfindung ergibt sich, wenn alle Kenntnis von der Erfindung auf dieselbe Person zurückzuführen ist. Die verschiedenen Kundgebungen, in denen die Erfindung nacheinander in die Erscheinung tritt, haben keine selbständige Bedeutung. Wird bewiesen, daß die Kundgebung des Anmelders nur die Wiederholung einer Kundgebung des Einsprechenden ist, so ist der Einspruch genügend begründet. Ist der Einsprechende nicht selbst der Erfinder, so genügt der Beweis, daß die Kundgebung des Anmelders diejenige Erfindung betrifft, an welcher dem Einsprechenden das Recht zusteht. Der Beweis des Einsprechenden, daß ihm die Kenntnis entnommen sei, schließt den Gegenbeweis des Anmelders, daß der Entsprechende an der Erfindung kein Recht habe, nicht aus. In diesem Sinne ist nach des Verf. Auffassung der Berechtigte durch § 3, Abs. 2 und § 10, Ziff. 3 des Patentgesetzes vor unberechtigten Anmeldungen geschützt.

Wth.

**W. Dunkhase. Die Stellung des Einsprechenden im Patenterteilungsverfahren.** (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 1—9.)

Verf. tritt in seinen Darlegungen vor allem den Standpunkt, daß im Einspruchsverfahren nicht über den Einspruch des Einsprechenden, sondern vielmehr über den Antrag des Anmelders auf Patenterteilung entschieden werde. Es tritt demgemäß der Einsprechende in ein bereits anhängiges Verfahren ein, wobei seine Tätigkeit sich auf die Mitwirkung bei der Aufklärung des Sachverhaltes beschränkt. Sehr eigenartig ist auf Grund dieser Anschauung die Stellung, die Verf. dem (gemäß § 3, Absatz 2 P. G.) wegen widerrechtlicher Entnahme Einsprechenden anweist. Auch hier könne der durch die Entnahme Verletzte nur Versagungsgründe geltend machen, und es handle sich dabei nicht um die Feststellung eines eigenen Rechtes des Verletzten, sondern um die Feststellung der die Versagung begründenden Tatsache der widerrechtlichen Entnahme. (Die Meinung des Verf., daß der Verletzte nicht verlangen könne, daß gerade über die Entnahme eine Entscheidung getroffen werde, wenn

die Versagung schon aus anderen Gründen zu erfolgen hat, scheint dem Ref. nicht zutreffend.) Verf. untersucht ferner die Frage, inwiefern verspätet einlaufende Einsprüche noch von amtswegen zu berücksichtigen sind, wie sich das Beschwerderecht des Einsprechenden gestaltet, welche Stellung das Patentamt im Beschwerdeverfahren einnimmt, und unter welchen Voraussetzungen eine Rechtsnachfolge im Einspruchsverfahren möglich ist.

Bucherer.

**R. Wirth. Die Abhängigkeitserklärung von Patenten.**

(Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 9—14.)

Verf., welcher ein Gegner der von vielen Seiten gewünschten Abhängigkeitserklärung durch das Patentamt ist, beschäftigt sich ausführlich mit dem Begriff der Abhängigkeit und seinem Verhältnis zum Begriff der gänzlichen oder teilweisen Übereinstimmung oder Identität. Eine Prüfung der teilweisen Übereinstimmung müßte auch jetzt schon bei der Prüfung vor der Erteilung eines Patentes für die zweite Erfindung in sehr vielen Fällen stattfinden. Gewisse Fälle der Übereinstimmung (nämlich die erst durch besondere Anwendungsweisen der Nacherfindung entstehende) seien bei der Patenterteilung unprüfbar. Am allerwenigsten kann man sich mit der Anschauung des Verf. einverstanden erklären, wonach die rein rechtliche Prüfung der Abhängigkeit im Anschluß an die festgestellte technische Übereinstimmung der Erfindungsbegriffe ganz außerhalb des Rahmens der Tätigkeit einer patenterteilenden Behörde liege, weil die Rechtsverhältnisse zweier Personen zueinander der Verhandlung zwischen diesen beiden Personen überlassen bleiben sollen. Gerade die außerordentlich großen Schwierigkeiten, die sich aus dem bisherigen Rechtszustande und der Beurteilung dieser eigenartigen privatrechtlichen Verhältnisse durch die ordentlichen Gerichte ergeben haben, bilden die Veranlassung zu den vielseitig geäußerten Wünschen, die auf eine Abänderung des gegenwärtigen Zustandes abzielen.

Bucherer.

**Hermann Isay. Die Abhängigkeit im Patentrecht.**

(Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 41—44.)

Verf. ist, wie in seinen Anträgen zum Ausdruck gelangt, gleichfalls ein Gegner der Abhängigkeitserklärung durch das Patentamt. Er bespricht einen von den Elberfelder Farbenfabriken dem Kongreß für gewerblichen Rechtsschutz zu Hamburg im Jahre 1902 unterbreiteten Antrag, wonach das Patentamt unter der Bedingung, daß eine spätere Nachprüfung im Prozeßwege zulässig ist, berechtigt sein soll, auf Antrag eines Einsprechenden im Erteilungsverfahren Abhängigkeitserklärungen auszusprechen. Verf. schlägt demgegenüber vor, auf sämtliche Patenturkunden einen Vermerk zu setzen, der den Patentinhaber auf die Möglichkeit der Abhängigkeit seiner Erfindung aufmerksam macht. Tatsächlich sei die Zahl der Abhängigkeitsprozesse sehr gering im Vergleich zu den jährlich einlaufenden Anmeldungen und selbst im Vergleich zu den Patentverletzungsprozessen (die übrigens vielfach aus einer verschiedenen Auffassung der Parteien über die Abhängigkeit entstehen). Verf. macht gegen die Abhängigkeit insbesondere folgende Gründe geltend: 1. Die gegenwärtige Zusammensetzung des Patentamtes (Überwiegen der Techniker), 2. die Überlastung für das Patentamt,

die die vorgeschlagene Neuerung mit sich bringen würde, da auch die Gebrauchsmuster zu berücksichtigen seien, 3. die schädlichen Folgen, die sich aus einer Ablehnung der Abhängigkeitserklärung oder aus einer ev. versehentlichen Unterlassung des Antrags auf Abhängigkeitserklärung für den Patentinhaber ergeben. *Bucherer.*

**E. Klöppel.** Die Abhängigkeit. (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 122—125.)

Verf. beschäftigt sich mit den Einwendungen, die von verschiedenen Seiten, insbesondere von *Wirth* und *Isay* (siehe die vorstehenden Referate) gegen die von den *Elberfelder Farbenfabriken* beantragten Abhängigkeitserklärungen von Patenten durch das Patentamt erhoben worden sind. Er weist darauf hin, daß heute schon tatsächlich das Patentamt bei der Erteilung von Patenten gezwungen ist, die für die Entscheidung über die patentrechtliche (nicht wirtschaftliche) Abhängigkeit erforderlichen Vorarbeiten auszuführen, ohne in der Lage zu sein, sich über die Abhängigkeit auszusprechen, während die ordentlichen Gerichte in Ermangelung technisch sachverständiger Richter mit erheblichen Schwierigkeiten bei der späteren Feststellung der Abhängigkeit zu kämpfen haben. Die statistischen Zahlen *Isays* geben nach der Ansicht des Verf. kein zutreffendes Bild, und den von *Isay* vorgeschlagenen Vermerk auf der Patenturkunde hält Verf. entschieden für zu weitgehend. Die von vielen gefürchtete Verlängerung der Einspruchsfrist oder die Einlegung schikanöser Einsprüche sei gleichfalls tatsächlich nicht zu erwarten, wie die bisherige Erfahrung zeige, ebenso wenig sei eine Vermehrung der Arbeitslast des Patentamtes wahrscheinlich, da viele Anmeldungen unterbleiben, und viele Einsprüche unnötig werden würden. Den Einwand, daß eine Umgehung patentierter Verfahren von seiten derjenigen, die überhaupt für ihr Umgehungsverfahren kein Patent anmelden, durch die vorgeschlagene Änderung nicht beseitigt werden könne, weist der Verf. zurück mit der Bemerkung, daß gerade die Patentverletzung unter Berufung auf ein (tatsächlich abhängiges) Patentrecht die gefährlichste Art der Patentverletzung darstelle. Zum Schluß weist Verf. auf die zahlreichen Stimmen aus technischen Kreisen hin, die sich zugunsten der Abhängigkeitserklärung durch das Patentamt geäußert haben. *Bucherer.*

**Karl H. Merk.** Das Internationale Prioritätsrecht für deutsche Erfinder. (Elektrotechn. Z. 28, 307 bis 308.)

In ihrem Kommentar über „die internationale Übereinkunft“ haben *Osterrieth* und *Axster* u. a. bezüglich des Prioritätsrechtes folgendes ausgeführt: „Die erste Anmeldung kann in jedem beliebigen Lande der Union erfolgen. Es ist nicht erforderlich, daß dies das Ursprungsland, d. h. dasjenige Land sei, welchem der Anmelder durch Staatsangehörigkeit, Wohnsitz oder Niederlassung angehört. Jedoch kann ein Deutscher sein Patent nicht zuerst im Auslande anmelden und hierauf einen Prioritätsanspruch gründen, falls er nicht in dem betreffenden Lande seinen Wohnsitz oder eine Niederlassung hat. Denn das Prioritätsrecht gehört zu den Rechten, welche auf Grund völkerrechtlicher Abmachungen den Ausländern zustehen. Der Inländer kann diese Rechte aber nicht in Anspruch

nehmen.“ Hiergegen wendet sich die vorliegende Arbeit; Verf. weist an mehreren Beispielen nach, daß der von *Osterrieth* und *Axster* vertretene Standpunkt unbillig, ungerecht und widernatürlich ist, weil der Ausländer rechtlich besser als der Inländer gestellt wäre. Auch der Rechtsstandpunkt des Patentamtes ist demjenigen von *Osterrieth* und *Axster* entgegengesetzt. Verf. setzt noch weiter auseinander, daß auf Grund unserer rechtlichen Zustände das internationale Prioritätsrecht zweifellos dem deutschen Erfinder auch in seinem Heimatlande zugute kommt. *With.*

**C. H. P. Inhulsen.** Mitteilung einer gerichtlichen Entscheidung über vom Patentinhaber anferlegte Verkaufsbeschränkungen. (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 101f.)

Auch nach englischem Recht ist im Verkauf der patentierten Waren durch den Patentinhaber eine dem Käufer stillschweigend erteilte Gebrauchs- und Verkaufslizenz zu erblicken. Im vorliegenden Falle handelte es sich um einen Patentprozeß, den die *B. A. S. F.* als Patentinhaberin in England gegen einen Händler führte. Die Patentinhaberin hatte 1888 einen Lizenzvertrag mit der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel geschlossen. 1892 erwarb erstere das hier in Betracht kommende, angeblich verletzte Patent, und es fragt sich zunächst, ob dieses Patent gleichfalls unter den Lizenzvertrag fiel. Dies wird bejaht. Dann aber ist es von großer Wichtigkeit zu wissen, ob diese auf Grund des Vertrages aus dem Jahre 1888 stillschweigend erteilte Lizenz auch die Beschränkung für den Lizenznehmer enthielt, die der § 4 jenes Vertrages festsetzte, nämlich nicht an Händler zu verkaufen. Eine solche Beschränkung nahm das Gericht aber nicht an. Ferner ergibt sich aus den näheren Umständen des Falles, daß dem beklagten Händler eine solche Beschränkung des Lizenznehmers nicht bekannt war, sondern nur die für alle Zwischenhändler bestehende Verpflichtung, die Waren nur in Originalpackung weiterzuverkaufen. Demgemäß war die Klage wegen Patentverletzung abzuweisen. *Bucherer.*

**Carl Hüfner.** Ist der Lizenznehmer Rechtsnachfolger in das Prioritätsrecht des Artikels 4 der internationalen Übereinkunft zum Schutze des gewerblichen Eigentums? (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 129—135.)

Verf. gelangt auf Grund eingehender Untersuchungen, die im einzelnen im Original nachzulesen sind, zu dem Ergebnis, daß der Lizenzträger (auch der Inhaber einer ausschließlichen Lizenz) als Nachfolger in das Prioritätsrecht nur dann angesehen werden kann, wenn dies durch Vertrag ausdrücklich festgesetzt ist. *Bucherer.*

**1. Edwin Katz, 2. Julius Ephraim.** Über die Wichtigkeit im Patentrecht. (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 44—59.)

Es handelt sich bei der Erörterung über die Wichtigkeit von Patenten um eine außerordentlich wichtige Angelegenheit des deutschen Patentrechtes, die auch auf dem Patentrengpaß zu Düsseldorf behandelt werden sollte. *E. Katz* gibt zunächst eine geschichtliche Darstellung über die Entstehung der geltenden gesetzlichen Bestimmungen und die bisherigen Reformbestrebungen, alsdann eine rechtsvergleichende Übersicht, die sich insbesondere auf Amerika, England, Frankreich, Österreich und die

Schweiz erstreckt, und läßt schließlich eine kritische Betrachtung der zu machenden Vorschläge betreffs Abänderung der bestehenden Gesetzgebung folgen, wobei die Vorschläge einzeln des näheren formuliert werden. — J. Ephraim unterzieht seinerseits die Katz'schen Vorschläge einer kritischen Betrachtung, bei der er zu stark abweichenden Ergebnissen gelangt. Die wichtigsten Punkte, um die es sich hier handelt, sind die folgenden:

1. Katz: Zur Erhebung der Nichtigkeitsklage ist der Nachweis eines rechtlichen Interesses erforderlich. Ephraim bekämpft diesen Vorschlag, beantragt aber, daß bei Zurücknahme eines erhobenen Nichtigkeitsantrages das Verfahren von Amts wegen fortgesetzt werden kann.

2a. Katz: Die Nichtigkeit kann sowohl als Feststellungsklage wie als Einrede bei Patentverletzungsprozessen geltend gemacht werden. — Ephraim: Die Nichtigkeit kann nicht als Einrede geltend gemacht werden.

2b. betrifft den Instanzenweg bei Nichtigkeitsklagen,

2c) das Sachverständigenwesen,

2d) das Verfahren in der gerichtlichen Verhandlung.

3. Katz: Die Nichtigkeit soll vorliegen bei mangelnder Patentfähigkeit oder bei Verletzung der Vorschriften des Patentgesetzes im Erteilungsverfahren. — Ephraim wünscht hinsichtlich des letzteren Punktes, daß nur dann Nichtigkeit vorliegen soll, wenn das Patent den die Entscheidung über die Frage der Patentfähigkeit betreffenden Vorschriften des Patentgesetzes oder den allgemeinen Bestimmungen des Bürgerlichen Gesetzbuches und der Zivilprozeßordnung zuwider erteilt ist. —

4. Katz: Der durch die Entwendung der Erfindung Verletzte soll wahlweise den Anspruch auf Übertragung oder auf Vernichtung des Patentes haben. — Ephraim stimmt zu.

5. Katz: Die rückwirkende Kraft der Nichtigkeitserklärung soll sich auch darin äußern, daß alle von dem früheren Patentinhaber mit Bezug auf das Patent abgeschlossenen Rechtsgeschäfte nichtig sind. — Ephraim will, z. B. gegenüber dem Lizenznehmer, Ausnahmen eintreten lassen.

6. Katz ist für die Aufhebung der fünfjährigen Präklusivfrist des § 28. — Ephraim befürwortet die Beibehaltung. *Bucherer.*

**Hermann Isay. Bericht über die Frage der Zurücknahme von Patenten.** (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 126—129.

Verf. führt aus, daß in letzter Zeit die überwiegende

Meinung dahin ginge, die Zurücknahme von Patenten (gemäß § 11 P. G.) gänzlich zu beseitigen und an ihre Stelle die Zwangslizenz zu setzen. Obwohl Verf. im großen und ganzen mit diesen Bestrebungen einverstanden ist, so versucht er (nach Ansicht des Referenten nicht in zutreffender Weise), doch die Ansicht zu bekämpfen, daß gerade die Fabrikation im Inlande im Interesse des das Patent verleihenden Staates liege. Auch das durch die Zurücknahme erstrebte Ziel, nämlich die Erfindung für jedermann frei und zugänglich zu machen, werde nicht erreicht, da jeder sich scheuen werde, die Kosten für die Einführung einer neuen Erfindung zu tragen. Verf. beschäftigt sich dann mit den von Racloot für die Beibehaltung der Zurücknahme vorgebrachten Gründen, die er sämtlich verwirft, obwohl er die Schwierigkeiten, bei der Gewährung von Zwangslizenzen eine angemessene Entschädigung festzustellen, nicht verkennt. Die Zwangslizenz will er übrigens auf alle diejenigen Fälle ausgedehnt wissen, in denen ein öffentliches Interesse vorliegt, und schließlich auch auf solche Fälle, in denen es sich um Patente handelt, deren Ausführung unmöglich ist, und die bisher mittels Zurücknahmeklage angefochten wurden.

**Rathenau. Beschleunigung von Patentprozessen.** (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 156—159.

Verf. weist darauf hin, daß schon die Erteilung der Patente in zahlreichen Fällen mehrere Jahre in Anspruch nimmt, so daß es dem Patentinhaber sehr erwünscht sein muß, wenn weitere Prozesse, die er zur Verteidigung seines Patentrechtes führen muß, eine rasche Erledigung finden. Verf. führt mehrere Umstände an, die zu einer Beschleunigung der Patentprozesse dienen könnten: 1. Zuweisung der Patentprozesse an besondere Kammern und Senate, 2. Erweiterung der Zuständigkeit der Gerichte insofern, als sie berechtigt sein sollen, sich selbst von den Parteien die tatsächlichen Grundlagen ihrer Entscheidungen zu beschaffen (also Officialverfahren an Stelle des Parteibetriebes), 3. Einschränkung des Verdagungswesens, indem nicht mehr lediglich die Parteien den Verhandlungstermin festsetzen, sondern die Gerichte, welche vorher für die richtige Vorbereitung der mündlichen Verhandlungen durch Schriftsätze Sorge tragen (ähnlich wie im Nichtigkeitsverfahren), 4. Beschaffung von Abschriften der Erteilungsakten, der gedruckten Patentschriften und der Modelle. 5. Namhaftmachung von Sachverständigen schon vor dem mündlichen Termin, damit das Gericht erforderlichenfalls dieselben sofort zur Abgabe von Gutachten auffordern kann.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Die **Produktion von Naturgas in den Vereinigten Staaten von Amerika** hat i. J. 1906 einen Wert von 46 873 932 Doll. erreicht (Zunahme gegen 1906 5 311 077 Doll. oder 12,8%). An der Spitze steht Pennsylvania mit 18 558 245 Doll., darauf folgen

der Reihe nach: Westvirginien mit 13 735 343 Doll. Ohio mit 7 145 809 Doll., Kansas mit 4 010 986 Doll. und Indiana mit 1 750 715 Doll. Die Zunahme der letztjährigen Produktion ist hauptsächlich der lebhaften Bohrtätigkeit in Ohio und Westvirginien sowie in dem Mid-Kontinentölfelde (Kansas und Oklahoma) zuzuschreiben. *D.*

**Dividenden im Staate Utah.** Die von den Berg-