

Siermann, verliert der Schriftführer, Dr. H. Alexander. Da die Rechnungsprüfer beide Kassen in bester Ordnung befunden haben, beantragt Dr. Lange die Entlastung des Kassenwerts, die einstimmig genehmigt wird. Nach Vorlegung des neuen Voranschlags für 1910 gelangen folgende Anträge des Kassenwerts einstimmig zur Annahme:

1. Der Sonderbeitrag für den Bezirksverein pro 1910 wird auf 3 M festgesetzt.
2. Für Vortragszwecke werden 300 M bewilligt;
3. Für Vergnügungszwecke werden 100 M bewilligt.
4. Der Hilfskasse des Bezirksvereines werden 250 M überwiesen.
5. Der Hilfskasse des Hauptvereins werden 150 M überwiesen.

Bei den nun folgenden Ergänzungswahlen zum Vorstände werden die satzungsgemäß ausscheidenden Herren Dir. Dr. Köhler, Dr. H. Alexander, Dr. E. Sauer, Dr. A. Hesse in ihre Ämter durch Akklamation wiedergewählt.

Über die Zusammensetzung des Vorstandes vgl. S. 77.

Zu Kuratoren der Hilfskasse werden die Herren Dr. Sauer, Patentanwalt Büttner und Dr. Hömberg wiedergewählt.

Als Rechnungsprüfer für 1910 werden wiederum die Herren Buch und Dr. Siermann gewählt. Sämtliche Gewählten erklären die Wahl annehmen zu wollen.

Gegen 10 Uhr schließt der Vors. den offiziellen Teil der Sitzung. H. Alexander. [V. 14.]

Bezirksverein Bayern.

Vors.: Prof. Dr. E. Jordis - Erlangen; Stellvertreter: Dr. Landsberg - Nürnberg; Schriftführer: Dr. E. Merkel - Nürnberg; Stellvertreter: Dr. Limpach - Erlangen; Kassenwart: Dr. H. Hofmann - Nürnberg; Vertreter im Vorstandsrat: Dr. Landsberg; Stellvertreter Prof. Dr. Gutbier. [V. 12.]

Bezirksverein für Mittel- und Niederschlesien.

Vorstand für 1910.

Vors.: Dir. Hugo Schulz - Klein-Gandau b. Breslau; Stellvertreter: Dr. E. Richters - Breslau; Schriftführer: H. Welzel-Cosel; Kassenwart: Dr. F. A. Basse - Münsterberg; Vertreter im Vorstandsrat: Dr. E. Richters - Breslau; Stellvertreter: Dr. R. Woy - Breslau. [V. 16.]

Referate.

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

A. Verwelf. Die Bestimmung des Gesamtkalls im Kalisilicat. (Z. anal. Chem. 48, 760—762. November 1909. Rotterdam.)

Seit einiger Zeit wird in der Landwirtschaft aus der Rheingegend unter dem Namen „Kalisilicat“ unechter Phonolith als Kalidüngemittel angeboten. Zur Bestimmung des Gesamtkalls hat Verf. in Anlehnung an die Methode von Lawrence Smith folgendes Verfahren ausgearbeitet: 1 g der feinst zerriebenen Substanz wird mit 1 g reinem Chlorammonium und 5 g reinem kohlensauren Kalk verrieben. Die Mischung füllt man in einen Platintiegel und bedeckt sie mit 3 g Calciumcarbonat. Nach Austreiben des Ammoniaks über kleiner Flamme glüht man 1 Stunde lang über einem Teclubrenner bei bedecktem Tiegel. Nach dem Abkühlen digeriert man die Schmelze bis zur vollständigen Verteilung mit Wasser, spült dann alles in einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt, kocht 15 Minuten lang, füllt nach völliger Abkühlung zur Marke auf, schüttelt um und filtriert. 50 oder 100 ccm des Filtrats säuert man in einem Porzellanschälchen mit Salzsäure an, versetzt mit 10—15 ccm Platinchloridlösung (10%ig) und dampft bis fast zur Trockne ein. Das ausgeschiedene Kaliumplatinchlorid trocknet man bei 120—130° und bringt es zur Wägung. Wr. [R. 4143.]

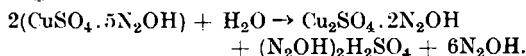
W. C. Bray. Analyse der alkalischen Erden und der Alkaligruppe. (J. Am. Chem. Soc. 31, 611 bis 637. [1909].)

Die Arbeit ist eine Fortsetzung und Erweiterung des vom Verf. aufgestellten Ganges für die qualitative Analyse der gewöhnlichen Elemente und gibt einen Trennungsgang an für Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium. Man fällt die Lösung mit Ammoniumcarbonat und Alkohol und filtriert nach halbstündigem Stehen. Der Niederschlag, welcher die Carbonate von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium, sowie das überschüssige Ammoniumcarbonat enthält, wird in Essigsäure gelöst und mit K_2CrO_4 versetzt, wodurch Bariumchromat gefällt wird. Zum Filtrat wird Alkohol zugesetzt und mit Ammoniak Strontiumchromat ausgefällt. Das Filtrat, welches noch Calcium und Magnesium enthält, wird verdünnt, mit Ammoniumoxalat wird darauf Calciumoxalat ausgefällt. Das Magnesium fällt man als Magnesiumammoniumphosphat durch Zusatz von Ammoniak und Natriumphosphat. Das bei der ersten Fällung mit Ammoniumcarbonat erhaltene Filtrat, in welchem Kalium, Natrium und Lithium in Lösung sind, wird eingedampft, gegläht und sodann mit 5—10 ccm Wasser versetzt. Der dritte Teil der Lösung wird sodann mit NaOH und Na_2HPO_4 erhitzt und Alkohol zugefügt. Es fällt Lithiumphosphat aus, während Kalium und Natrium in Lösung bleiben. Auf Zusatz von $Na_3Co(NO_2)_6$ fällt dann ein Niederschlag von $K_2NaCo(NO_2)_3$. B. [R. 4145.]

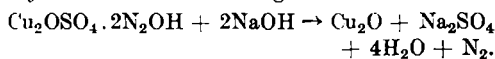
M. Adams und E. Overmann. Die Reduktion von Kupfersulfat mit Hydroxylamin. (J. Am. chem. Soc. 31, 637—640 [1909].)

Bei dem Nachweis von freiem Hydroxylamin mit

Fehling'scher Lösung werden je nach der Temperatur und Konzentration der Reagenzien verschiedene Resultate erhalten. So entsteht ein glänzend grüner Niederschlag, wenn man einige Tropfen Fehling'scher Lösung zu einer kalten, verd. Hydroxylaminlösung zufügt. Sind die Lösungen warm, so wird der Niederschlag gelb, in warmen konz. Lösungen bildet sich ein roter Niederschlag. Diese Beobachtungen veranlaßten Verff., die verschiedenen Stadien der Reduktion des Kupfersulfates näher zu untersuchen, und sie konnten hierbei folgende Verbindungen isolieren und genau identifizieren. 1. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_2\text{OH}$, 2. $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$, 3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_2\text{OH}$ und 4. $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$. Die Versuche zeigen, daß die Reduktion des Kupfersulfates mit Hydroxylamin in folgenden Stufen verläuft. Fügt man eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin bei -10° zu einem Überschuß von Kupfersulfat, so entsteht 1. Fügt man zur kalten Lösung einen geringen Überschuß von Hydroxylamin zu, so geht die Reaktion weiter, es bildet sich 2. Auf Zusatz einer konz. Hydroxylaminlösung bildet sich 3. auf Zusatz von Wasser tritt hierauf folgende Reaktion ein:



Auf Zusatz von Natronlauge erhält man dann Kupferoxydul nach der Gleichung



Kochen mit einem Überschuß von Hydroxylamin führt zur vollständigen Reduktion zu metallischem Kupfer. B. [R. 4147.]

G. Masino-Donnaz. Zur Kenntnis der maßanalytischen Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure mit Kaliumpermanganat und über ihre Verwendung zur maßanalytischen Kupferbestimmung. (Chem.-Ztg. 33, 1173—1174; 1185—1186. November 1909.)

Nach Volhard bestimmt man Kupfer maßanalytisch, indem man das Kupfer mit gemessener Rhodanammoniumlösung ausfällt (bei Gegenwart von schwefliger Säure!) und den Überschuß an Rhodan mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung zurückmißt. Für den Fall, daß Salzsäure zugegen ist, hat schon Volhard selbst vorgeschlagen, anstatt der Silberlösung Permanganatlösung zu verwenden (Z. anal. Chem. 18, 291 und 28, 619). Es hat sich jedoch gezeigt, daß das Ammoniumrhodanat durch Permanganat nicht vollständig und restlos oxydiert wird (Klason, J. prakt. Chem. 36, 74 und Großmann und Hölter, Chem.-Ztg. 33, 348). Indessen gibt es für jede Konzentration der mit Kaliumpermanganat reagierenden Ammoniumrhodanatlösung eine beinahe feste Beziehung. Verff. hat diese Beziehung für $\frac{1}{5}$ -n. Rhodanlösung, die sich als günstigste Konzentration erwiesen hat, festgestellt und dann auf Grund dieses empirischen Wertes Kupferbestimmungen ausgeführt, deren Resultate von hinreichender Genauigkeit sind. Wr. [R. 4232.]

G. W. Morden. Die Bestimmung von Thallium auf elektrolytischem Wege. (J. Am. Chem. Soc. 31, 1045—1048 [1909].)

Nach Besprechung der Arbeiten von Schucht, Heiberg und Neumann schildert Verff. die eigenen Versuche, eine schnelle Methode zur

elektrolytischen Bestimmung des Thalliums zu ermitteln. Die Abscheidung des Thalliums als Metall bietet selbst keine Schwierigkeit, man muß nur Sorge tragen, die Oxydation des abgeschiedenen Metalls zu verhindern. Dies ist nun auf zwei Wegen möglich. 1. Indem man das Thallium durch ein nicht oxydables Metall überdeckt und 2., indem man ein gegen Sauerstoff unempfindliches Amalgam bildet. Es zeigte sich, daß als Schutzschicht für das Thallium nur das Zink in Betracht kommen kann, da dieses stärker elektronegativer ist, als das Thallium. Doch hat das Anbringen einer Schutzschicht den Nachteil, daß das Zink nicht genügend dicht ist, weshalb Verff. versuchte, eine Quecksilberkathode zu verwenden. Man erhält dann wohl ein gutes Thalliumamalgam, doch kann dieses schlecht ausgewaschen werden, ohne zu oxydieren. Es lassen sich nämlich die letzten Spuren von Wasser nicht mit Alkohol oder Äther entfernen, da das Thallium durch diese Flüssigkeiten aus dem Amalgam herausgelöst wird. Auch Verdrängen der Luft durch Wasserstoff oder Kohlendioxyd beim Trocknen gab keine befriedigenden Resultate. Hingegen zeigte sich, daß das Thallium ein sehr stabiles Zink-Thalliumamalgam gibt. Zur schnellen elektrolytischen Bestimmung des Thalliums verwendet man daher am zweckmäßigsten eine rotierende Anode und eine Quecksilberkathode, welche man vorerst durch Elektrolyse einer verd. Zinksulfatlösung in eine Zinkamalgamkathode verwandelt hat, die zur Abscheidung des Thalliums sehr geeignet ist.

B. [R. 4132.]

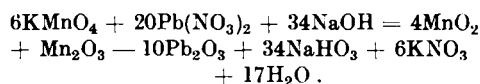
F. Calhane und J. C. Woodbury. Über eine Anwendung der Stufenpotentiale für Erzanalysen. (J. Am. Chem. Soc. 31, 1048—1051 [1909].)

Ein Erz, welches große Mengen von Blei neben Silber und Kupfer und geringeren Mengen von Eisen, Magnesium, Aluminium und Calcium enthielt, sollte quantitativ auf seinen Blei-, Silber- und Kupfergehalt untersucht werden. Verff. bedienten sich hierbei der elektrolytischen Methode, und es zeigte sich, daß in einer Lösung, welche 14% Salpetersäure enthielt, das Silber nach 2 Stunden bei dem Potential von 1,4 Volt vollständig abgeschieden war. Bei einem Potential von 2 Volt und 12% Salpetersäure konnte dann Trennung von Blei und Kupfer ausgeführt werden. Interessant ist die Tatsache, daß an der Anode kein Silberperoxyd gebildet wurde. Die ganze Analyse konnte in 15 Stdn. in einem sehr einfachen Apparat ausgeführt werden.

B. [R. 4131.]

H. Bollenbach. Zur maßanalytischen Bestimmung des Bleies mit Kaliumpermanganat. (Chem.-Ztg. 33, 1142—1143. Oktober 1909.)

Bleinitrat wird in alkalischer Lösung durch Permanganat oxydiert. Der Vorgang entspricht annähernd der Gleichung:



Auf diese Reaktion gründet sich eine tritrimetrische Bleibestimmungsmethode (vgl. Z. anal. Chem. 1907, 582—588). Bei dieser wird eine auf reines Bleinitrat eingestellte Permanganatlösung benutzt, die etwa 3 g Kaliumpermanganat im Liter enthält. Zur Einstellung gibt man zu 20 ccm der Permanganatlösung

300–400 ccm Wasser, 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge und 2–5 g Kaliumnitrat. (NB. Das letztere wird zugesetzt, um die Ausfällung und das Absetzen des entstehenden Niederschlags zu beschleunigen.) Sodann läßt man aus einer Bürette, zuerst kubikzentimeter- dann tropfenweise Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt (20 g im Liter) zufließen, bis die Permanganatfarbe ganz verschwunden ist. Nach jedem Bleinitratzusatz schüttelt man tüchtig um und läßt etwas absitzen. Der Permanganatverbrauch für das destillierte Wasser, die $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge und das Kaliumnitrat wird durch einen blinden Versuch festgestellt und vom Gesamtverbrauch abgezogen. — Bei der Ausführung der Bleibestimmung verfährt man ebenso wie bei der Einstellung. Wr. [R. 4231.]

J. F. Sacher. Die schnellste Bleibestimmung auf neuem Wege. (Chem.-Ztg. 33, 1257–1258. Dezember 1909.)

Verf. hat die Molybdatmethode (Titration der heißen essigsauren Bleilösung mit Ammoniummolybdatlösung und Tanninlösung als Tüpfelindikator) nach Alexander (Lunge-Böckmann, Chem.-techn. Unters.-Methoden 2, 258 [1900]; Ahrens, Anleit. z. chem.-techn. Analyse 1901, 162) vereinfacht, so daß die Dauer der Analyse auf etwa die Hälfte vermindert wird. Zur Ausführung löst man das zu untersuchende Material in Salpetersäure, fällt das Blei mit überschüssigem Ammoniak aus und läßt einige Minuten auf dem Wasserbade stehen. Dann säuert man mit Essigsäure an und titriert die heiße Lösung mit eingestelltem Ammoniummolybdat, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit 0,3%iger Tanninlösung Gelbfärbung zeigt. Die Einstellung der Ammoniummolybdatlösung erfolgt in analoger Weise auf reines Bleinitrat. Bei der Einstellung sowohl als bei der Titration muß der Molybdatverbrauch für die verwendete Menge Wasser berücksichtigt werden.

Dieser beträgt nach Sachers Feststellung
(1 ccm Molybdatlösung = 0,01 g Pb)

für	50 ccm Wasser	0,18 ccm Molybdatlösung
„ 100	„	0,30 „
„ 125	„	0,40 „
„ 150	„	0,45 „
„ 175	„	0,50 „
„ 200	„	0,54 „
„ 250	„	0,60 „
„ 300	„	0,75 „

Wr. [R. 4360.]

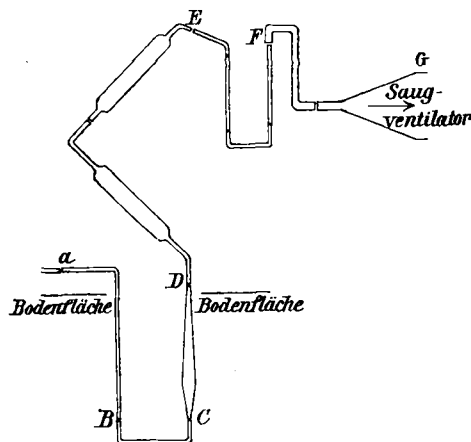
I. C. Galletly und G. G. Henderson. Die quantitative Trennung von Blei und Wismut. (Analyst 34, 389–391 [1909].)

Verf. verglichen eingehend miteinander die verschiedenen vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Bestimmung von Blei und Wismut. Nach Strähler und Scharfberg, sowie Salkowski werden Blei und Wismut aus den Lösungen ihrer Chloride oder Nitrats durch Zusatz von Natriumphosphat quantitativ ausgefällt, das Bleiphosphat kann dann in Salpetersäure wieder gelöst werden. Für quantitative Bestimmungen ergibt aber weder die Fällung in Gegenwart von Salpetersäure, noch die nachherige Behandlung des Niederschlags mit Salpetersäure genügend genaue Resultate. Die von Dittrich und Reise vorgeschlagene Fällung des Bleies mit Ammoniumsupsulfat, wobei das

Wismut in Lösung bleibt, sowie die elektrolytischen Trennungen von Blei und Wismut, die von Bachowski und von Hollard und Bertiaux angegeben sind, sind nicht immer befriedigend. Am besten bewährt sich nach Ansicht der Verf. die Methode von Clark. Eine Lösung der Chloride des Bleies und Wismuts wird mit einer Stahlspirale (1–2 g) erhitzt, bis sich kein Eisen mehr löst. Das gefällte Wismut und etwas übrig bleibendes Eisen werden filtriert und mit kochendem Wasser bleifrei gewaschen, sodann in Salzsäure bei Gegenwart von etwas Kaliumchlorat gelöst. Die Lösung wird verdünnt und das Wismut sodann als Sulfid gefällt, der Niederschlag mit einer Schwefelwasserstofflösung eisenfrei gewaschen, in Salpetersäure gelöst, filtriert und mit Ammoniumcarbonat gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, gegläht und als Bi_2O_3 gewogen. Dieses Verfahren liefert sehr gute Resultate und kann sogar noch etwas verbessert werden, indem man das Wismut statt mit Ammoniumcarbonat als Phosphat fällt. B. [R. 4138.]

P. Liechti und E. Ritter. Apparat zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Ammoniakgehalte in großen, sich rasch bewegenden Luftmengen. (Chem.-Ztg. 33, 1265–1266. Dezember 1909. Bern.)

Der Apparat (siehe Abbildung) ist zunächst zur Absorption des aus landwirtschaftlichen Kulturböden in die Luft entweichenden Ammoniaks bestimmt, soll aber auch für andere, ähnliche Zwecke dienen können. Er besteht in seinen Teilen A–F aus Glas, von F–G aus galvanisiertem Eisenblech. Die in der Abbildung nicht gezeichneten Verbindungen sind aus Gummischlauchstücken hergestellt. Als Absorptionsflüssigkeit dient ein Gemisch von



100,0 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure und 250 ccm Wasser, das in den Rohrteil B–C eingefüllt wird. Die ammoniakhaltige Luft streicht über die durch den Luftzug bewegte Säure hin und reißt beständig größere Mengen davon mit sich in die Röhre C–D, deren besondere Form ein inniges Durchmischen von Luft und Säure befördert. In dem durch Winkel und Erweiterungen gebildeten oberen Teil des Apparates wird sämtliche Säure niedergeschlagen und fließt zurück, wobei noch die letzten Spuren Ammoniak absorbiert werden. Nach beendeter Absorption wird der Inhalt des Apparates auf 5 l ge-

bracht. Davon werden je 50 ccm zurücktitriert, was natürlich mit größter Genauigkeit geschehen muß. *Wr.* [R. 4359.]

A. Berthold. Neuer Destillationsaufsatz zur Ammoniakbestimmung. (Chem.-Ztg. 33, 1292. 11./2. 1909.)

Zweck des Apparates ist, eine bequeme Verbindung zwischen einem Destillationskolben und einer Vorlegeflasche zu schaffen, die hindurchströmenden Gase abzukühlen und das Einfüllen der Lauge in den Kolben ohne Ammoniakverlust zu ermöglichen. Er empfiehlt sich besonders für die Analyse des konzentrierten Ammoniakwassers. Verf. beschreibt sorgfältig den Apparat sowie die Arbeitsweise mit ihm. Zwei Abbildungen dienen zur Veranschaulichung. Die Firma Dr. Lohmann und Dr. Kirchner in Essen a. Ruhr stellt den Apparat her. —*ö.* [R. 4263.]

K. Leo. Ein neues Zersetzungsgefäß zur Bestimmung der Stickstoffverbindungen in Schwefelsäure. (Chem.-Ztg. 33, 1218—1220. 18./11. 1909.)

Anstatt des von *Lunge* angegebenen Schütteln der Schwefelsäure mit Quecksilber verwendet Verf. einen zum Patent angemeldeten Apparat, bei dem die Reaktion in einem stationären Zersetzungsgefäß erfolgt durch Einspritzen des Quecksilbers in die Schwefelsäure und Messung des gebildeten Stickstoffoxydes im Gasvolumeter. Das genannte Gefäß, das eine kugelige, nach unten zylinderförmig verlängerte Gestalt hat, steht am unteren Ende mittels je eines Stützens mit Hahn und Schlauch mit dem sog. Senkgefäß und dem Druckgefäß in Verbindung, die beide mit Quecksilber gefüllt sind. Durch Heben des ersteren wird das Zersetzungsgefäß nebst Zuflußtrichter und Verbindung zum Gasvolumeter mit Quecksilber gefüllt, um die abgemessene Menge Schwefelsäure luftfrei einzuführen. Aus dem hochstehenden Druckgefäß läßt man darauf bei abgeschlossenem Gasvolumeter Quecksilber durch das mit drei feinen Öffnungen versehene Anschlußröhrchen in die Schwefelsäure einspritzen, während durch Tiefstellen des Senkgefäßes im Zersetzungsgefäß Unterdruck entsteht. Das eingespritzte Quecksilber fließt durch das Senkgefäß ab und wird nach Bedarf erneut in das Druckgefäß nachgefüllt. Nach vollendeter Reaktion wird das gebildete Stickoxyd durch Heben des Senkgefäßes in das Gasvolumeter, sowie weiter die Schwefelsäure in den Zuflußtrichter zurückgedrängt, aus dessen Abflußhähnen man sie abläßt, um sogleich zu einem neuen Versuch überzugehen. Durch Anbringung von Dreiweghähnen oben am Zersetzungsgefäß zur Verbindung mit dem Zuflußtrichter und dem Gasvolumeter, sowie an diesem letzteren wird die Bedienung sehr vereinfacht. Das Recht der Herstellung des übersichtlich am Eisengestell angebrachten Apparates hat allein die Glasbläserei Robert Müller in Essen-Ruhr. *Fw.* [R. 4250.]

Maurice Lombard. Über die bei der Reaktion nach *Grandval* und *Lajoux* entstehenden Farbstoffe. (Bll. Soc. chim. [4] 5—6, 1092—1096. 5./12. [30./10.] 1909. Paris.)

Die Reaktion zum Nachweis kleiner Nitratmengen nach *Grandval* und *Lajoux* beruht auf der gelbroten Färbung, die mit einer Lösung von Phenol in Schwefelsäure entsteht. Die dabei entstehen-

den Farbstoffe sind wahrscheinlich o-Nitrophenol und o-Nitro-p-sulfophenol. *C. Mai.* [R. 4318.]

L. Farcy. Über eine Abänderung des Verfahrens nach *Grandval* und *Lajoux* zur Bestimmung der Nitrate in chloridhaltigen Wässern. (Bll. Soc. chim. [4] 5—6, 1088—1090. 5./12. [1./10.] 1909. Rennes.)

Zur Nitratbestimmung in chloridhaltigem Wasser wird folgendes Reagens empfohlen. Zu einem Raumteil Phenolschwefelsäure (37 Teile Schwefelsäure und 3 Teile Phenol) fügt man einen Raumteil einer Mischung aus gleichen Teilen Salzsäure und Wasser und erhitzt eine halbe Stunde im Wasserbad. Der Abdampfdruckstand des zu untersuchenden Wassers wird mit 1 ccm dieses Reagens befeuchtet und eine Viertelstunde im Wasserbade erhitzt; darauf wird die Nitratbestimmung nach dem Ammoniakalischmachen colorimetrisch nach *Grandval* und *Lajoux* ausgeführt.

C. Mai. [R. 4315.]

L. Farcy. Einfluß der Nitrite auf die Bestimmung der Nitrate nach dem Verfahren von *Grandval* und *Lajoux*. (Bll. Soc. chim. [4] 5—6, 1090 bis 1091. 5./12. [1./10.] 1909. Rennes.)

Das Reagens nach *Grandval* und *Lajoux* gibt mit absolut reinem Nitrit keine Färbung; auch nicht bei Gegenwart von Chlorid. Ist aber nur eine Spur von Nitrat vorhanden, dann entsteht die Färbung. Um also das Verfahren von *Grandval* und *Lajoux* bei gleichzeitigem Vorhandensein von Nitrit, Nitrat und Chlorid anwenden zu können, ist es nötig, zuerst das Nitrit zu bestimmen, z. B. nach *Griess*, dann es entweder mit Permanganat zu Nitrat zu oxydieren oder mit Harnstoff zu zerstören und alsdann das Nitrat zu bestimmen.

C. Mai. [R. 4316.]

L. Farcy. Einfluß der Chloride auf die Bestimmung der Nitrate in den Wässern. (2. Mitteilung.) (Bll. Soc. chim. [4] 5—6, 1091—1092. 5./12. [1./10.] 1909. Rennes.)

Wenn man die bei der Einwirkung von Phenolsulfosäure auf Nitrate und Chloride entstehenden Gase in Jodkaliumlösung einleitet, so wird genau soviel Jod frei, als dem Verlust an Nitrat entspricht. Man muß also bei der colorimetrischen Nitratbestimmung eine entsprechende Korrektur anbringen.

C. Mai. [R. 4317.]

Gunner Jörgensen. Die Bestimmung von Phosphorsäure in Mineralphosphaten. (Analyst 34, 392 bis 393 [1909].)

Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: 5 g Mineralphosphat werden in eine 250 ccm Flasche gebracht und unter langsamem Kochen in 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,21 gelöst (Dauer etwa 15 Min.). Nach dem Erkalten füllt man auf 250 ccm auf, versetzt 50 ccm des Filtrats mit 165 ccm Molybdänlösung und hält das Ganze auf dem Wasserbade 10 Minuten lang unter gelegentlichem Rühren auf einer Temperatur von 50°. Nach dem vollständigen Erkalten filtriert man und wäscht den Niederschlag mit einer sauren Ammoniumnitratlösung, worauf er in 100 ccm einer 2,5%igen Ammoniaklösung gelöst und, wenn notwendig, durch dasselbe Filter, welches den Molybdänniederschlag enthielt, filtriert wird; das Filter wird sodann achtmal mit ca. 10 ccm Ammoniaklösung gewaschen, so daß das Endvolumen ca 180 ccm beträgt. Das

Filtrat wird in einer Flasche bis zum Sieden erhitzt, dann unter gutem Umrühren tropfenweise mit 30–35 ccm Magnesialösung versetzt, hierauf, solange die Flüssigkeit noch warm ist, häufig geschüttelt, bis der Niederschlag kompakt und kristallinisch aussieht. Sodann läßt man mindestens 4 Stunden stehen, filtriert in einen Platintiegel, in welchem sich schwammiges Platin befindet, wäscht mit 2,5%iger Ammoniaklösung und zum Schluß mit Alkohol. Der Niederschlag wird sodann getrocknet, allmählich über einem Argandbrenner erwärmt, sodann stark geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Bezüglich Herstellung der verwendeten Lösungen sowie weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. B. [R. 4139.]

A. Grete. Bestimmung der Phosphorsäure in saurer Lösung mit alkalischer Molybdatlösung und Leim. (Berl. Berichte 42, 3106–3115. 26./7. 1909. Zürich.)

Die vom Verf. in diesen Berichten 21, 2762 (1888) beschriebene Methode der titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in saurer Lösung durch Molybdänsäure und Leim weist bei großer Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Resultate zwei Mängel auf, welche darin bestehen, daß die Haltbarkeit des Titors der salpetersauren Molybdänsäurelösung sehr zu wünschen übrig läßt, und daß die Gummischläuche des Apparates durch die Salpetersäure der Lösung sehr schnell angegriffen und unbrauchbar gemacht werden. Diese Mängel sind neuerdings dadurch beseitigt worden, daß anstatt der salpetersauren eine schwach ammoniakalische Molybdänsäurelösung Verwendung findet, wodurch unbegrenzte Haltbarkeit der Titerflüssigkeit und lange Gebrauchsfähigkeit der Schläuche erzielt wird.

Abgesehen von den sich aus dem Wechsel der Titerflüssigkeit ergebenden Änderungen vollziehen sich die Reaktionen in der früher angegebenen Weise. Der bei Gegenwart von Leim, an Stelle dessen auch ähnliche Substanzen, z. B. lösliches Eiweiß oder Peptone, treten können, erzeugte Phosphorsäure-Molybdänsäureniederschlag erscheint weißlich und stark voluminös, so daß sehr kleine Mengen, z. B. 0,00012 g Phosphorsäureanhydrid, in der klaren Flüssigkeit noch als deutliche Wolke zu erkennen sind. Durch kurzes Aufkochen scheidet sich der Leim wieder aus der Phosphorsäure-Molybdänsäureverbindung aus, und der Niederschlag nimmt die gewöhnliche gelbe kompakte Form an und setzt sich leicht und schnell ab. Setzt man, solange die Lösung noch Spuren von Phosphorsäure aufweist, weitere kleine Mengen Molybdänsäurelösung zu, so entsteht wiederum der voluminöse leimhaltige Niederschlag. Auf diese Weise kann man durch abwechselnd wiederholtes Aufkochen, Absitzenlassen und Zusaß von Molybdänsäurelösung scharf zu Ende titrieren. *Mllr.* [R. 4098.]

O. Lutz und R. Sevinne. Über den Nachweis von Arsensäure neben arseniger Säure mittels Magnesiamixtur. (Z. anorg. Chem. 64, 298–301. [Sept.] Oktober 1909. Riga.)

Der Nachweis von Arsensäure und arsensauren Salzen in Gegenwart von arsenigsauren Verbindungen mittels Magnesiamixtur wird von verschiedenen Autoren empfohlen (z. B. Fresenius, Anl. z. qual. chem. Analyse 1895, 251; De Koninck,

Lehrb. d. qual. u. quant. Mineralanalyse 2, 173 [1904]; Treadwell, Kurzes Lehrb. d. anal. Chem. I, 170 [1902]; Miller u. Kiliani, Kurzes Lehrb. d. anal. Chem. 1897, 245.) Aus den Versuchen der Verf. hat sich indessen ergeben, daß weder eine qualitative, noch eine quantitative Trennung der Arsensäure von der arsenigen Säure mit dem üblichen Magnesiumreagens bei einigermaßen erheblichen Mengen arseniger Säure praktisch möglich ist. *Wr.* [R. 4144.]

W. Manchot. Demonstration des Ozons in der Flamme. (Berl. Berichte 42, 3948. Würzburg. Okt. 1909.)

Einen neuen und zur Demonstration bequemen Nachweis des Ozons in der Flamme bietet die Reaktion mit metallischem Silber. Am einfachsten erhitzt man das Silber direkt mit der Flamme, wobei man einen genügenden Anhaltspunkt für die Temperatur daran hat, daß nach dem Verschwinden des Wasserbeschlags die Reaktion bald eintritt. Man bestreicht nach dem Erreichen der günstigsten Temperatur das Silber nur mit der Spitze der Flamme. Es zeigt sich, daß die Ozonmengen in der Flamme gar nicht so klein sind. Wollte man mit ozonhaltigem O den gleichen Effekt erzielen, so wäre schätzungsweise ein Gasstrom von einigen Zehntelprozenten Ozon erforderlich. Die Reaktion gelingt mit jeder heißen Flamme. Stickoxydul und Stickoxyd reagieren bei keiner Temperatur mit Silber, Stickstoffdioxid bei 240° auch nicht, ebensowenig H₂O₂. Hiernach ist Silber bei 240° ein eindeutiges Reagens auf Ozon. Es kann somit auch in anderen Fällen, wo Ozon entsteht, zum Nachweis desselben dienen. Beiläufig erwähnt der Verf. einen bequemen Nachweis von H₂O₂ in der Knallgasflamme, indem man diese gegen die Oberfläche einer konz. Titanlösung richtet. Man erzielt so bereits in etwa einer halben Minute intensive Gelbfärbung.

Herrmann. [R. 4119.]

W. Schöller und W. Schrauth. Zur gravimetrischen Bestimmung des Chroms. Ein Beitrag zur quantitativen Hydrolyse der Sesquioxide. (Chem.-Ztg. 33, 1237. November 1909. Berlin.)

Beim Kochen einer neutralen Chromsalzlösung mit Anilin wird das Chrom quantitativ als Hydroxyd ausgefällt (vgl. Allen, J. Am. Chem. Soc. 25, 421), indem die Säure des durch Hydrolyse gespaltenen Salzes durch Salzbildung mit dem Anilin vollständig gebunden wird. Der erhaltene Niederschlag ist sehr rein, auch bei Anwesenheit von Alkalisalzen. Zur Ausführung der Bestimmung verfährt man folgendermaßen: Eine neutrale Lösung des Chromsalzes, welche 0,1–0,2 g Metall enthält und auf ca. 300 ccm verdünnt ist, wird zum Sieden erhitzt und in drei Portionen mit je 1 ccm Anilin versetzt. Die gut durchgerührte Lösung bleibt noch 5 Minuten im Sieden. Dann ist die Hydrolyse beendet, und man kann den feinkörnigen Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen lassen. Nach 5 Minuten hat sich dieser in dichter Schicht zu Boden gesetzt und kann nach mehrmaligem Dekantieren filtriert, ausgewaschen und geglüht werden. — Anwesenheit von Mangansalzen stört nicht. Die Methode eignet sich daher auch zur Trennung des Chroms und Mangans. Über die Anwendung der Methode auf die Bestimmung von Zink, Aluminium und Eisen werden Versuche angestellt werden. *Wr.* [R. 4362.]

F. Falco. Mitteilung zur Trennung von Mangan und Chrom. (Ar. d. Pharm. **247**, 431—436. [Aug.] November 1909. Erlangen.)

K a b n e r s Methode zur Trennung der beiden Metalle mit Hilfe von Natriumsuperoxyd gibt selbst bei sehr kleinen Manganmengen viel zu hohe Resultate für Mangan. Verf. hat die Methode modifiziert, indem er den durch Fällung mit Natriumsuperoxyd erhaltenen, mit kochendem Wasser dekantierten und ausgewaschenen Manganniederschlag mit Salzsäure wieder in Lösung bringt, das Mangan mit Bromwasser und Ammoniak nochmals ausfällt und als Mn_2O_4 zur Wägung bringt. Bei Manganmengen bis zu 0,01 g Mn erhält er gute Resultate. Bei größeren Mengen bis zu 0,02 g ist die Methode ebenfalls anwendbar, wenn man vor der Fällung mit Brom und Ammoniak nochmals eine solche mit Natriumsuperoxyd einschleibt. Ferner hat Verf. die Ammoniumpersulfatmethode von D i t t r i c h und H a s s e l nachgeprüft und ihre Brauchbarkeit auch bei größeren Mengen von Mangan (bis 0,05 g Mn) bestätigt gefunden.

Wr. [R. 4140.]

W. M. Fischer. Über die Manganbestimmung nach Volhard und Nik. Wolff. (Z. anal. Chem. **48**, 751—760. November 1909. Riga.)

Verf. hat die Methode von V o l h a r d - W o l f (L i e b i g s Annalen **189**, 239 und Stahl u. Eisen **4**, 702) modifiziert, um die Mängel derselben abzustellen. Das Wesen seines Verfahrens besteht darin, daß man die Titration bei einem größeren Überschuß von Zinkoxyd ausführt und erst gegen Schluß, wenn schon 95—98% des Mangans gefällt sind, die Titration in schwach essigsaurer Lösung beendet. Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: Liegt die salz- oder schwefelsaure Lösung eines Mangansalzes vor, so wird dieselbe auf 500 ccm verdünnt, mit Natronlauge bis zum Auftreten eines geringen Niederschlages neutralisiert und letzterer durch einige Tropfen verd. Schwefelsäure wieder gelöst. Nun gibt man 1 g frisch ausgeglühtes Zinkoxyd, sowie 10 g Zinksulfat hinzu und titriert unter häufigem Aufkochen und Umschütteln bis zur Rotfärbung der überstehenden Flüssigkeit; ist dieser Punkt erreicht, so wird 1 ccm reinen Eisessigs zugegeben und aufgekocht. Die Färbung verschwindet, der feine Niederschlag ballt sich schön zusammen, und die Lösung ist wasserklar. Jetzt titriert man weiter bis zur zweiten richtigen Rotfärbung. Die Permanganatlösung wird auf Natriumoxalat eingestellt. Der Titer, mit $\frac{2}{3}$ multipliziert, entspricht genau dem Mangan Gehalt. Ein größerer Chlorgehalt (bis zu 40 g im Liter) stört die Titration nicht. — Sind nur Sulfate zugegen, so muß man mehr Zinksulfat, etwa 10 g für je 10 ccm verbrauchtes $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat zusetzen.

Wr. [R. 4142.]

G. B. Neave. Notiz über eine vorgeschlagene Untersuchung auf Halogen. (Analyst **34**, 345—346 [1909].)

Bei der Bestimmung des Stickstoffs in Triazverbindungen durch Schütteln mit Quecksilber und konz. Schwefelsäure, wobei als Lösungsmittel Alkohol verwendet wurde, wurde beobachtet, daß sich bei Gegenwart von Halogen ein Niederschlag von Quecksilberhalogenid bildete. Verf. untersuchte nun, ob diese Reaktion zur Bestimmung der

Halogene verwendet werden könnte. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in einer möglichst kleinen Menge Alkohols gelöst und die Lösung mit etwas Quecksilber und konz. Schwefelsäure in einer kleinen verkorkten Flasche geschüttelt. Die Untersuchungen ergaben, daß nur einige Jodverbindungen einen bemerkenswerten Niederschlag lieferten, und daß die Reaktion wohl vielleicht zum qualitativen, nicht aber zum quantitativen Nachweis der Halogene verwandt werden kann. B. [R. 4134.]

V. Rothmund und A. Burgstaller. Über die Bestimmung der Perchlorate durch Reduktion mit Titanosalzen. (Chem.-Ztg. **33**, 1245. November 1909.)

Verff. halten ihre früher (Z. anorg. Chem. **62**, 108) veröffentlichte Methode der Perchloratbestimmung durch Reduktion mit Titanosalzen gegenüber den Einwänden S t ä h l e r s (Chem.-Ztg. **33**, 759. D. Z. **22**, 1764) auf Grund neuer Versuche als durchaus zuverlässig aufrecht. Wr. [R. 4361.]

L. W. Andrews. Über die Anwesenheit von Jodat in käuflichem Kaliumjodid. (J. Am. Chem. Soc. **31**, 1035—1039 [1909].)

Die allgemein angenommene Ansicht, daß käufliches Kaliumjodid häufig Jodat enthält, ist nach Verf. nicht stichhaltig und das Auftreten der blauen Färbung, wenn eine Lösung von Jodid mit Stärkekleister versetzt und mit Salzsäure angesäuert wird, ist kein Beweis für die Gegenwart von Jodat. Hingegen enthalten die käuflichen Kaliumjodidproben sehr häufig Spuren von Eisen, welches in zwei Formen auftreten kann; entweder in sehr vertheiltem metallischen Zustand, in welchem es dann leicht als Eisenchlorid in Lösung gehen kann, wenn es der Einwirkung von verd. Salzsäure ausgesetzt wird, oder es ist als wasserfreies Eisenoxyd in sehr fein vertheiltem Zustande enthalten; in dieser Form löst es sich langsam in der verd. Säure. Ein Jodid, welches nun Eisen enthält, wird beim Ansäuern mit Salzsäure Jod in Freiheit setzen, und zwar um so rascher und mit um so verdünnter Säure, je mehr Eisen in der ersten, löslicheren Form vorhanden ist. Wird die Lösung des Jodida hingegen statt mit Salzsäure mit Kaliumbitartrat angesäuert, so läßt sich mit Stärkekleister kein freierwirdendes Jod nachweisen. B. [R. 4133.]

G. B. Neave. Die Sabatier-Senderenssche Methode zur Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole. (Analyst **34**, 346—348 [1909].)

S a b a t i e r und S e n d e r e n s schlagen vor, bei Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole sich die katalytische Wirkung von fein vertheiltem Kupfer bei 300° auf den Dampf der Alkohole zunutze zu machen. Bekanntlich werden hierbei die primären Alkohole in Wasserstoff und Aldehyde, die sekundären in Wasserstoff und Ketone und die tertiären in Wasser und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zersetzt. Verf. beschreibt nun einen Apparat, mit welchem die Untersuchung ausgeführt wurde. Er besteht aus einer schwer schmelzbaren Glasröhre und enthält eine etwa 60 cm lange Schicht von fein vertheiltem Kupfer. Das eine Ende der Röhre ist mit einer gekrümmten Capillare verbunden, an deren vertikalem Ende durch einen Korkstopfen eine Glasröhre von etwa 7,5 cm Länge

und 1 cm Durchmesser befestigt ist. Das andere Ende der schwer schmelzbaren Glasröhre ist mit einer Vorlage verbunden, welche durch eine Kältemischung gekühlt wird. Vor der Capillare befindet sich ein 4—5 Zoll langer, von Kupfer freier Raum, so daß der Alkohol verdampft werden kann, bevor er mit dem fein verteilten Metall in Berührung kommt. Die Temperatur wird durch ein zylindrisches Luftbad geregelt. Sobald in der Röhre eine Temperatur von 300° erreicht ist, werden 2—3 ccm des zu untersuchenden Alkohols in die kurze, mit der Capillare verbundene Glasröhre gebracht, durch letztere strömt die Flüssigkeit langsam in die erhitzte Glasröhre und verdampft dasselbst. Der Dampf, welcher auch etwas unveränderten Alkohol enthält, kondensiert sich in der gekühlten Vorlage. Zu einigen Tropfen des so erhaltenen Destillats fügt man nun eine Lösung von durch Schwefeldioxyd entfärbtem Magentarot; auftretende Rotfärbung zeigt die Gegenwart eines Aldehyds an. Bleibt die rote Färbung aus, so fügt man zu einer neuen Probe eine Lösung zu, welche in 6 ccm Wasser 1 g Kaliumacetat und 1 g salzsaures Semicarbazid enthält. Bildet sich ein weißer Niederschlag, so ist ein Keton anwesend. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe endlich weist man nach durch ihre entfärbende Wirkung auf Brom.

B. [R. 4135.]

G. de Voldere. Die wissenschaftlichen Grundlagen für eine systematische Trennung der verbrennbaren Gase. (Bll. Soc. chim. Belg. **23**, 323 bis 346 [1909]. Gent.)

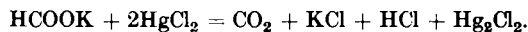
Verf. leitet Formeln ab, deren Anwendung auf die bei totaler oder partieller Verbrennung und Absorption durch verschiedene Absorptionsmittel erhaltenen Werte es ermöglicht, die im Gasgemisch vorhandenen Gase zu erkennen. Die Gase selbst werden in folgende drei Hauptgruppen eingeteilt: 1. Kohlenwasserstoffgase der Zusammensetzung C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6} , in diese Gruppe kann man ferner noch einreihen: Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. 2. Kohlenstoff-Sauerstoffhaltige Gase und Dämpfe CH_2O , $(CH_3)_2O$, $CH_3OC_2H_5$, C_2H_4O und $(C_2H_5)_2O$. 3. Die stickstoffhaltigen Gase N_2 , N_2O , NH_3 , CNH . In Tabellen faßt Verf. einen Trennungsgang zusammen, ähnlich wie ein solcher für die Trennung der anorganischen Elemente auf nassem Wege besteht.

B. [R. 4141.]

H. Franzen und G. Greve. Über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure. (J. prakt. Chem. [2] **80**, 368—389. Okt. 1909. Heidelberg.)

Zur Bestimmung der in einer Bakterienkulturflüssigkeit vorhandenen Menge Ameisensäure wird diese zunächst im Dampfstrom abdestilliert. Als Destillationskolben dient ein Kjeldahlkolben von 800 ccm Inhalt mit ziemlich langem Halse. Derselbe ist mit Destillationsaufsatz und Wasserdampfzuleitungsröhr versehen. Der Aufsatz ist mit einem langen, senkrecht abwärtsgehenden Schlangenkühler verbunden. Das Destillat tropft in ein offenes Becherglas von ca. 2 l Inhalt. Die in ca. 200 ccm Wasser gelöste Menge des Formiates wird in den Destillationskolben gegeben und mit 10 ccm 50%iger Phosphorsäure versetzt. Nun leitet man Wasserdampf hindurch und läßt mit Hilfe einer Flamme

den Inhalt des Destillationskolbens auf ca. ein Viertel seines Volumens eindampfen. Man destilliert, bis 10 ccm des Destillats durch einen halben Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Barytlösung bleibend gerötet werden. Nach Beendigung der Destillation wird das Destillat mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und Phenolphthalein neutralisiert und die Ameisensäure gravimetrisch bestimmt. Die anzuwendende Methode beruht auf der Fähigkeit der Ameisensäure oder der Formiate, Mercurichlorid zu Mercuröchlorid zu reduzieren:



Aus der Menge des ausgeschiedenen Kalomels kann man die Ameisensäure berechnen. Die nach diesem Prinzip von Lieben (Wiener Monatshefte **14**, 750) und Couteille (J. prakt. Chem. [2] **73**, 67) ausgearbeitete Methode haben Verf. modifiziert und in folgende Form gebracht: 0,2—1 g der als lösliches Salz vorliegenden Ameisensäure werden in 1 l Wasser gelöst, mit dem 15fachen Gewicht an Sublimat (gelöst in 100—200 ccm heißem Wasser) versetzt, umgerührt und $\frac{3}{4}$ Stunden ins Wasserbad gestellt. Zu der heißen Flüssigkeit gibt man Natronlauge, bis eben ein braungelber, bleibender Niederschlag entsteht, läßt im Wasserbade eine halbe Stunde absitzen und gibt weiter Natronlauge zu, bis die entstandene Salzsäure ebenfalls neutralisiert ist. Nach völligem Absitzen setzt man 20 ccm konz. Salzsäure zu, stellt eine Stunde ins Wasserbad, filtriert durch einen Goochtiigel, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser und trocknet ihn 6—8 Stunden lang bei 95—100°. Sodann läßt man ihn während der Nacht über Kali und Schwefelsäure stehen und bringt ihn zur Wägung.

Wr. [R. 4363.]

Hugo Milrath. Über eine der Beilsteinschen Reaktion ähnliche Erscheinung. (Chem.-Ztg. **33**, 1249. 30./11. 1909.)

Verf. hat gefunden, daß eine ganze Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen mit Kupferoxyd eine Reaktion gibt, welche der Beilsteinschen der Halogene mit Kupferoxyd sehr ähnlich ist. Hierher gehören Harnstoff, Sulfoharnstoff, Rhodan ammonium, gewisse Oxychinoline, Picolinsäure, Chinolinsäure, α -Methylpicolinsäure, Dipicolinsäure, α -Oxynicotinsäuremethylester, Chinaldinsäure und in geringem Maße auch Nicotinsäure. Ein Vorhandensein von Halogenen ließ sich nirgends nachweisen, auch ist die Grünfärbung der Flamme ohne den charakteristischen grünblauen Saum.

—ö. [R. 4265.]

F. Glaser und A. Isenburg. Über den Nachweis von Quecksilber in Harn. (Chem.-Ztg. **33**, 1258. 2./12. 1909.)

Die Methoden des Quecksilbernachweises im Harn, welche das Abscheiden des Metalles auf Kupfer zum Prinzip haben, lassen teilweise an Schärfe zu wünschen übrig. Dies betrifft das Verfahren von Zenghelis (Z. anal. Chemie **43**, 544 [1904]), ebenso die Methoden von Almén und Eschbaum (D. med. Wochenschr. 1900, **26**, 52). Gute Resultate liefert dagegen die Methode von Stuckowenkow-Bardach (Zentralbl. f. inn. Med., **22**, 361; Chem.-Ztg. **33**, 376, 431, 673 [1909]). Nach dieser wird das Quecksilber aus dem mit Essigsäure schwach angesäuerten Harn durch Eiweiß gefällt, der Niederschlag in Gegenwart einer Kupferspirale

mit konz. HCl erwärmt, und das Quecksilber durch Überführung in HgJ_2 nachgewiesen. Die Fällung mit Eiweiß ist quantitativ, und die Jodreaktion sehr deutlich. — Versuchsweise wurde unter der Annahme, daß das Quecksilber durch voluminöse Niederschläge mechanisch mitgerissen wird, der Harn mit Aluminiumsulfat versetzt, und die Tonerde durch Ammoniak gefällt. Dies Verfahren ist ebenfalls quantitativ, wenn genügend Aluminiumsalz zugesetzt wird. Wahrscheinlich eignen sich auch andere voluminöse Niederschläge zum Fällen des Hg.

Mllr. [R. 4271.]

Adolf Jolles. Über den Nachweis von Gallensäuren,

Lävulose, Glucuronsäure und Pentosen im Harn.

(Chem.-Ztg. 33, 1238—1239. 25./11. 1909.)

Der Verf. wendet sich gegen einen unter obigem Titel erschienenen Artikel von Dr. F. Wittels und N. Welwart (Ref. D. Z. 23, 82 [1910]), in welchem diese die von ihm auf der Salzburger Naturforscherversammlung gehaltenen Vorträge einer kritischen Besprechung unterziehen. Er bezeichnet den erwähnten Artikel als ein Elaborat, voll von Unrichtigkeiten und falschen Annahmen, und erläutert, um von der Grundlosigkeit der von Dr. F. Wittels und N. Welwart gemachten Einwürfe zu überzeugen, seine Methoden der Reihe nach. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden.

Mllr. [R. 4270.]

F. W. Gill, F. G. Allison und H. S. Grindley. Zur Bestimmung von Harnstoff im Harn. (J. Am. Chem. Soc. 31, 1078—1093 [1909].)

Zur Bestimmung von Harnstoff im Harn ist fast allgemein die Folin'sche Methode in Anwendung, doch zeigen Verff., daß die Hydrolysenmethode, die eine Modifikation des Verfahrens von Benedict und Gephart darstellt, vorzuziehen ist, da sie weniger Zeit in Anspruch nimmt und in bezug auf Genauigkeit der Folin'schen Methode nicht nachsteht.

B. [R. 4129.]

F. G. Benedict. Eine automatische Pipette für Ätznatronlösungen. (J. Am. Chem. Soc. 31, 652 bis 654 [1909].)

Verf. beschreibt eine Modifikation des Apparates von Durig. Betreffs der Einzelheiten sei auf die durch eine Zeichnung erläuterte ausführliche Beschreibung der Originalarbeit verwiesen.

B. [R. 4148.]

Chr. J. Hansen. Elnige Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn C. v. Rechenberg: „Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktbestimmungen unter vermindertem Druck.“ (J. prakt. Chem. 80, 449—455. Leipzig. Okt. 1909.)

Die nach v. Rechenberg wenig beachtete Fehlerquelle, Druckdifferenzen zwischen Ort des Thermometers und Manometers wird nach Verf. als Hauptbedingung einwandfreier Resultate allerdings allgemein beachtet. Schon die gebräuchlichen Lehrbücher usw. der Physik geben darüber genügenden Aufschluß. Auch in den vom Verf. für das Handbuch von Th. Weyl: „Die Methoden der organischen Chemie“ gelieferten Beiträgen über „Siedepunkt“ und „Destillation“ finden sich zahlreiche darauf bezügliche Hinweise. So hat Verf. dort auch schon auf die Wichtigkeit genügender Weite des Abflußrohres für die Dämpfe bei Siedepunktbestimmungen unter vermindertem Druck hingewiesen.

Schließlich weist der Verf. v. Rechenberg

eine Reihe von Fehlern in seinen Überlegungen und praktischen Vorschlägen nach. So darf man natürlich nicht durch eine „ganz minimale“ Undichtigkeit des Kautschukverschlusses am Manometer den Dampfzutritt zum Quecksilber durch die einströmende Luft verhindern wollen. Ferner ist es natürlich, zumal bei dünnen Dämpfen, ein erheblicher Fehler, mit Dampf angefüllte Gefäßteile der Badhitze auszusetzen, während v. Rechenberg es für absolut erforderlich hält, seine Siedegefäße völlig in das Heizbad einzutauchen, so daß eben noch der Quecksilberstand am Thermometer abgelesen werden kann.

Herrmann. [R. 4252.]

M. Delépine. Über ein neues Schiffchen für die organische Analyse. (Bil. Soc. chim. 5, 876—877. [Juli] August 1909.)

Das neue Schiffchen besteht aus einem 15 cm langen Platinblechstreifen von der abgebildeten Form, der mit vier Vertiefungen von 20 mm Länge, 7 mm Breite und 3 mm Tiefe versehen ist. Diese Vertiefungen sind je 20 mm voneinander entfernt. Die zu verbrennende Substanz wird auf die vier Ver-



tiefungen verteilt, worauf man das Schiffchen an seine Stelle im Verbrennungsrohr bringt. Man erhitzt nun eine Vertiefung nach der anderen, bis ihr Inhalt verbrannt ist. Das Schiffchen eignet sich besonders für flüssige oder schmelzbare Substanzen. Da immer nur ganz kleine Mengen auf einmal zur Verbrennung gelangen, ist die Gefahr des Sublimierens oder einer zu raschen Verbrennung vermieden. Hergestellt wird das Schiffchen von der Firma Quennessen, de Belmont, Legendre & Cie. in Paris.

Wr. [R. 4137.]

William Sammons Hubbard, Leicester (Engl.).

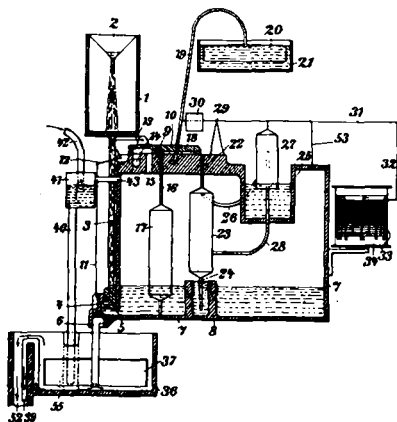
1. Vorrichtung zur dauernden, selbsttätigen Analyse von Gasen, bei welcher zwischen zwei Meßgefäßen ein Absorptionsgefäß eingeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Meßgefäße 17, 23 in einem abwechselnd Wasser und Gas aufnehmenden Austauschbehälter 7 angeordnet sind, in dem das Betriebswasser abwechselnd steigt oder fällt, so daß die Meßgefäße abwechselnd mit dem zu analysierenden Gas gefüllt und darauf von ihm entleert werden.

2. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1., gekennzeichnet durch ein am Austauschgefäß angeordnetes Ventil 4, das durch einen in einem Auffanggefäß 36 angeordneten Schwimmer 37 so gesteuert wird, daß der Austauschbehälter 7 abwechselnd mit dem Wasserzufluß 3 und mit dem Auffanggefäß 36 verbunden ist.

3. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 2., dadurch gekennzeichnet, daß das Auffanggefäß 36 mit einem Wasserverschluß 55 für das Fallrohr 40 versehen ist, zum Zwecke, den Zutritt von Gas zu verhindern, so daß der vom Wasser entleerte Austauschbehälter 7 durch das Überlaufrohr 43 mit Gas gefüllt wird.

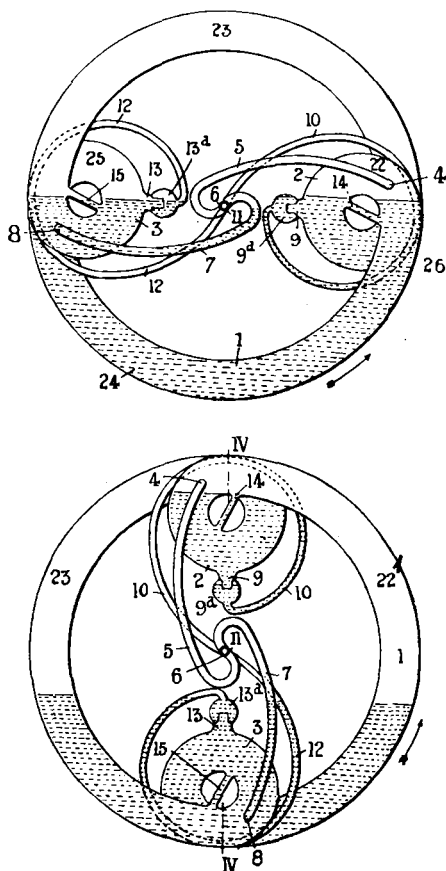
4. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1. und 2., gekennzeichnet durch einen mit dem Ventil 4 verbundenen Schieber 10, dessen Kanäle die zu bzw. von dem Absorptionsgefäß 21 geführten Gasmengen steuern. —

Wegen der Wirkungsweise der Vorrichtung muß auf die sehr ausführlichen Angaben der Patentschrift verwiesen werden. (D. R. P. 217 212.



Kl. 42l. Vom 13./8. 1908 ab. Priorität vom 5./12. 1907 auf Grund der Anmeldung in Großbritannien.)
Kn. [R. 212.]

Tom Wiseman Lowden, London. 1. Rotierende Quecksilberpumpe, bestehend aus einem ringförmigen, Quecksilber enthaltenden Hauptrohre und damit verbundenem, zu dem auszupumpenden Gefäß führenden Abzweigrohre, dadurch gekennzeichnet



net, daß in dem rotierenden Hauptrohre 1 eine oder mehrere Schleifen 2, 3 vorhanden sind, die durch Rohre 5, 7 einerseits mit dem auszupumpenden Gefäß und durch Rohre 10, 12 andererseits mit

der Außenluft oder einer gewöhnlichen Luftpumpe verbunden sind.

2. Quecksilberpumpe nach Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Außenluft oder mit einer gewöhnlichen Luftpumpe verbundenen Rohre 10, 12 an den Eintrittsstellen in die Schleifen 2, 3 von Erweiterungsräumen 9a, 13a umgeben sind, zum Zwecke, kleine Mengen von Luft, Gasen oder Dämpfen während eines Teiles der Umdrehung des Hauptrohres aufzunehmen und zurückzuhalten und dadurch deren Rückgang zur Pumpe zu verhindern. —

Die Vorrichtung wird kontinuierlich gedreht, und man erhält während des ganzen Kreislaufes eine nahezu kontinuierliche Wirkung, besonders falls mehr als zwei Schleifen vorhanden sind. Die Form der Schleifen kann geändert werden, doch sind kreisrunde am zweckmäßigsten, damit das Quecksilber sich ohne plötzliche Richtungsänderungen bewegen kann. Wegen der Einzelheiten der Wirkungsweise muß auf die Patentschrift verwiesen werden. (D. R. P. 217 402. Kl. 42l. Vom 8./11. 1908 ab.)
Kn. [R. 208.]

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

Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Einwirkenlassen von Alkalilauge auf Silicium. (Nr. 216 768. Kl. 12i. Vom 10./11. 1908 ab. Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Einwirkenlassen von Alkalilauge auf Silicium, gekennzeichnet durch den gleichzeitigen Zusatz von Kalk oder kalkbildenden Calciumverbindungen. —

Es ist bekannt, daß Silicium beim Erhitzen mit Ätzalkali größere Wasserstoffmengen entwickeln kann, als der Bildung des Salzes Na_2SiO_3 entspricht. Bei dem Versuch der technischen Anwendung zur Wasserstoffentwicklung ergibt sich aber, daß bei Anwendung von weniger als $\frac{3}{4}$ Mol. NaOH auf 1 Mol. Si nur etwa 80% des Wasserstoffes in raschem Strom erhalten werden, anscheinend, weil die Lösung nicht genügend alkalisch ist, oder das Silicium von Kieselsäure oder deren Hydrat überzogen wird. Bei Anwendung von Calciumhydrat verläuft die Reaktion sehr langsam. Bei vorliegendem Verfahren dagegen erhält man stürmische Wasserstoffentwicklung und fast theoretische Ausbeuten. Anscheinend wird das zunächst gebildete Natriumsilicat unter Bildung von Calciumsilicat kaustifiziert. Eine Deckschichtbildung durch Calciumsilicat tritt überraschenderweise nicht ein, ebensowenig eine Fällung des Ätznatrons in Form von Kalknatronsilicat.

Kn. [R. 4155.]

E. Vigoureux und F. Ducellier. Über eine Reduktionswirkung des Siliciums. (Bll. Soc. chim. 5, 868—869. [Juli] August 1909.)

Schmilzt man Kaliumbisulfat mit der Hälfte seines Gewichtes an amorphem Silicium mehrere Stunden lang bei Rotglut, so tritt Bildung von Schwefelkalium ein. Silicium zeigt also ein ähnliches Verhalten wie Kohlenstoff, der nach Versuchen von

Geigner (1894) Bisulfit zu Kaliumdisulfid reduziert. *Wr.* [R. 4136.]

Verfahren zur Erreichung einer möglichst hohen Konzentration von hygroskopischen, anorganischen Salzen beim Eindampfen ihrer Lösungen. (Nr. 215 782. Kl. 12c. Vom 30./5. 1908 ab. Karl Hepke in Jessenitz [Meckl.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Erreichung einer möglichst hohen Konzentration von hygroskopischen, anorganischen Salzen beim Eindampfen ihrer Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß am Schluß der Eindampfung eine geringe Menge eines solchen Salzes in fester Form zugesetzt wird, welches mit dem zu entwässernden Salz ein Doppelsalz von niedrigerem Schmelzpunkt bildet. —

Die Konzentration hygroskopischer Salzlösungen wurde zum Schluß schwierig oder unmöglich, weil die Salze das Wasser sehr festhalten, und zum Schluß des Eindampfens leicht ein Schäumen auftritt. Dies hängt zum Teil mit dem hohen Schmelzpunkt der wasserfreien Salze zusammen, der durch die Zusätze bei vorliegendem Verfahren erniedrigt wird, so daß die Wasseraustreibung bei niedrigerer Temperatur gelingt. Dabei ist nur eine geringe Menge Zusatz notwendig, weil das gebildete Doppelsalz als Flußmittel wirkt. *Kn.* [R. 4209.]

H. O. Hofman und W. Mostowitsch. Das Verhalten von Calciumsulfat gegen einige Flußmittel bei erhöhten Temperaturen. (Bll. of the Am. Inst. of Min. Eng. 1909, 621—622.)

Verf. fanden bei der Untersuchung über das Verhalten von Calciumsulfat gegen einige Flußmittel bei erhöhter Temperatur, daß Eisenoxyd beim Erhitzen in einem trockenen Luftstrom zersetzt wurde. Es tritt bei 1375° eine merkbare Dissoziation auf, die Substanz wird magnetisch und enthält dann einiges Eisenoxydul. Die Untersuchungen stimmen überein mit den Beobachtungen von Walden, welcher beim Erhitzen von Fe_2O_3 in einer evakuierten Glasröhre fand, daß der Druck des in Freiheit gesetzten Sauerstoffs von 5 mm bei 1100° auf 166 mm bei 1350° stieg. *B.* [R. 4125.]

Verfahren zum Neutralisieren wässriger Metallsalzlösungen. (Nr. 216 798. Kl. 12n. Vom 11./6. 1907 ab. Dr. Bernard Diamand in Idaweiche [O.-S.].)

Patentanspruch: Verfahren zum Neutralisieren wässriger Metallsalzlösungen, welche, besonders beim Erwärmen, leicht Säuren abspalten, dadurch gekennzeichnet, daß dem Neutralisierungsmittel Abfallauge der Sulfitzellulosefabrikation zugesetzt wird. —

Viele Salze, insbesondere solche der Schwermetalle, spalten in wässriger Lösung unter Bildung basischer Salze Säure ab, was ihre Verwendung für viele Fälle, z. B. für die Holzkonservierung unmöglich macht. Die Versuche, diesen Übelstand durch Neutralisieren mit Hilfe von Salzen schwächerer Säuren zu beseitigen, führten nicht zum Ziel, weil Nebenreaktionen oder Ausscheidungen basischer Salze u. dgl. auftraten. Bei vorliegendem Verfahren erhält man die Neutralisierung mittels der mit überschüssiger Soda oder Kalk und Soda versetzten und filtrierten Sulfitzellstoffabfallauge, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Die bekannten Lösungen von Metallsalzen in Sulfitzellstofflaugen, die zum Gerben benutzt

werden, können mit den vorliegenden Produkten nicht verglichen werden, da bei ihnen zwar Kalk zur Neutralisation freier schwefliger Säure oder saurer Sulfite zugesetzt wurde, aber kein überschüssiger Kalk, der auch die Gerbsäure ausgeschieden haben würde. *Kn.* [R. 4294.]

K. Feist. Über die Carbonate einiger Schwermetalle. (Ar. d. Pharm. 247, 439—447. [August] Nov. 1909. Breslau.)

Verreibt man 100 g krystallisiertes Zinksulfat mit 120 g krystallisierten Soda innig miteinander, so wird das anfangs trockene Pulver rasch feucht unter Kohlensäureentwicklung und zerfließt schließlich vollständig. Setzt man nun unter Umrühren allmählich Wasser zu, so bleibt ein dichtes basisches Zinkcarbonat ungelöst, das abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. Seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $\text{ZnCO}_3 + \text{Zn(OH)}_2$. — Auf analoge Weise wurde basisches Kupfercarbonat, basisches Bleicarbonat und basisches Ferricarbonat dargestellt. Das basische Kupfercarbonat wurde jedoch nur in einem Falle in befriedigender Reinheit erhalten. Das gewonnene basische Bleicarbonat steht bezüglich seiner Zusammensetzung in der Mitte zwischen dem Bleiweiß und neutralen Bleicarbonat. Es zeigte eine vorzügliche Deckkraft und hervorragende Weiße. Basisches Aluminiumcarbonat nach diesem Verfahren darzustellen, gelang nicht.

Wr. [R. 4139.]

Verfahren zur Herstellung von eisenfreiem Natronalaun. (Nr. 216 034. Kl. 12m. Vom 22./10. 1905 ab. Firma Otto Kauffmann in Niedersedlitz b. Dresden.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von eisenfreiem Natronalaun, dadurch gekennzeichnet, daß in eine zweckmäßig schwach saure schwefelsaure Tonerdelauge von mindestens 1,25 spez. Gew. bei 25 bis 50° ein Überschuß von festem, pulverförmigem Natriumsulfat oder -bisulfat eingerührt und der entstandene Alaun bei einer dem größten Sättigungspunkt des Natriumsulfats nahekommenden Temperatur von der Mutterlauge getrennt wird.

2. Eine Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß umgekehrt in eine Lösung von Natriumsulfat oder -bisulfat feste, schwefelsaure Tonerde eingerührt wird, wobei die erstgenannten Sulfate im Überschuß bleiben müssen.

3. Eine Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß die heiße konz., den Überschuß von Natriumsulfat enthaltende Lösung von Natronalaun derart stark in kurzer Zeit überkühlt wird, daß unter Vermeidung des amorphen Magmas unmittelbar krystallinischer Natronalaun hergestellt wird. —

Bei der Darstellung von Natronalaun bildet sich zunächst eine weiße, amorphe Masse, die erst nach längerer Zeit in Natronalaun übergeht. Außerdem wird durch die große Löslichkeit des Alauns die Ausbeute vermindert. Die Vermeidung der amorphen Modifikation ist bisher nicht gelungen. Die Anwendung höherer Konzentrationen hat den Nachteil einer Erhöhung des Eisengehaltes im Endprodukt, so daß möglichst eisenfreie Rohmaterialien benutzt werden mußten. Nach vorliegendem Verfahren wird durch das Arbeiten bei niedriger

Temperatur die Bildung der amorphen Modifikation vermieden. Die Ausbeute wird durch Anwendung eines Überschusses an Natriumsulfat vermehrt, da Natronalaun allein in Natriumsulfatlösung schwerer löslich ist, als in Wasser, ebenso auch in saurer Natriumsulfatlösung. *Kn.* [R. 4212.]

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnitrid.

(Nr. 216 746. Kl. 12i. Vom 23./9. 1908 ab.

Dr. Ottokar Serpek in Niedermorschweiler b. Dornach i. E.)

Patentspruch: 1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnitrid durch Erhitzen von Tonerde und Kohle in Gegenwart von Eisen im Stickstoffstrom, dadurch gekennzeichnet, daß, vorzugsweise unter Verwendung eines elektrischen Ofens, auf zweckmäßigerweise umlaufendes flüssiges Eisencarbid an einem Ende unter gleichzeitiger kräftiger Zuführung von Stickstoff oder stickstoffhaltigem Gas, wie Generatorgas, u. dgl., ein Gemisch von Tonerde und Kohle aufgegeben und am anderen Ende das gebildete Aluminiumnitrid abgezogen wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung in einem elektrischen Induktionsofen stattfindet. —

Das Verfahren ermöglicht im Gegensatz zu älteren, bei denen ähnliche Reaktionen benutzt werden (Pat. 181 991, 183 702, 196 323, amerik. Pat. 888 044), eine kontinuierliche Herstellung von Aluminiumnitrid von bisher unerreicht hohem Stickstoffgehalt im Großbetrieb. Die Bildung von Aluminiumcarbid erfolgt unter den günstigsten Bedingungen, und das Carbid kann sofort mit weiterer Tonerde unter Bildung von metallischem Aluminium reagieren, das sich mit dem Eisen aus der analog verlaufenden Reaktion zwischen Eisencarbid und Tonerde legiert. Das Aluminium verbindet sich alsbald mit dem Stickstoff zu Aluminiumnitrid. Infolge der stets neuen Hinzufügung von Tonerde und Kohle bilden sich Eisencarbid und Aluminiumcarbid vorübergehend zurück, und die Reaktion kann aufs neue beginnen. Die Reaktion kann durch die Gleichungen

$\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 6\text{Al} + 3\text{CO}$ und $6\text{Al} + 6\text{N} = 3\text{Al}_2\text{N}_2$ ausgedrückt werden. Das entweichende Kohlenoxyd wird gesammelt und dient zum Trocknen und Vorwärmen des zugeführten Tonerde-Kohlegemisches. *Kn.* [R. 4156.]

P. E. Browning und E. J. Roberts. Der Ersatz des Chlors durch Brom und Jod bei der Trennung des Cers von den anderen Ceriterden. (Z. anorg. Chem. 64, 302—304. [August] Oktober 1909. New Haven.) [Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppell-Berlin.]

Bei dem Mosander'schen Verfahren zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym (J. f. prakt. Chem. 30, 287) läßt sich das Chlor mit Vorteil durch das bequemer zu handhabende Brom ersetzen. Dabei können 50% der anderen Ceriterden in einer Operation entfernt werden, und nach drei Wiederholungen sind alle anderen Ceriterden entfernt, ohne daß das Cerhydroxyd angegriffen wird. Letzteres tritt bei Verwendung von Chlor stets ein. Jod bewirkt die Trennung nur unvollständig und ist deshalb praktisch nicht anwendbar. *Wr.* [R. 4135.]

O. Kref und F. J. Metzger. Ist Thorium im Monazit als Thoriumsilicat enthalten? (J. Am. Chem. Soc. 31, 640—652 [1909].)

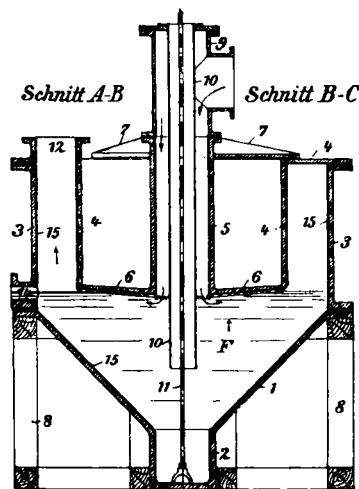
Die Frage, in welcher Form das Thorium im Monazit enthalten ist, konnte bisher noch nicht entschieden werden; nach den Angaben einiger Autoren ist es als Silicat, nach anderen wieder als Phosphat enthalten, auch die Ansicht, daß es in beiden Formen vorkommt, wurde vertreten. Verff. untersuchten eine ganze Reihe von reinen Monazitkrystallen verschiedenster Herkunft und sowohl die analytisch, als auch die mikroskopische Prüfung führte sie zu dem Schlusse, daß im Monazit das Thorium nicht als Silicat enthalten ist. Nach Ansicht der Verff. dürfte das Thorium als Thoriumphosphat im Monazit enthalten sein, doch ist eine sichere Bestätigung dieser Annahme noch nicht zu erbringen gewesen. *B.* [R. 4146.]

Sättigungskasten zur Herstellung von Ammoniumsalzen aus Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Braunkohle usw. (Nr. 216 069. Kl. 12k. Vom 19./2. 1909. ab. Emil Wagner in Dahlhausen [Ruhr].)

Patentsprüche: 1. Sättigungskasten zur Herstellung von Ammoniumsalzen aus Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Braunkohle usw., dadurch gekennzeichnet, daß das Gaszuführungsrohr 5 in der Nähe der Oberfläche des Bades von einer zweckmäßig ringförmigen Scheibe 6 umgeben ist.

2. Sättigungskasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Scheibe 6 nach außen ansteigt und ev. auf der Unterseite schaufelförmige Rippen trägt. —

Durch die Anordnung werden die leicht auf-



tretenden Ammoniakverluste vermieden, und auch die letzten Spuren von Ammoniak aus dem Gase entfernt. Durch die schaufelförmigen Rippen wird erzielt, daß die Oberfläche des Bades sich beständig in rotierender Bewegung befindet und frei von Unreinigkeiten gehalten wird. *Kn.* [R. 4225.]

Verfahren zur Darstellung von Stickoxyd aus einem komprimierten Stickstoff-Sauerstoffgemisch mittels explosionsartiger Verbrennungen. (Nr. 216 518. Kl. 12i. Vom 27./10. 1907 ab. Dr. Fr. Häusser in Nürnberg.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Stickstoffoxyd aus einem komprimierten Stickstoff-Sauerstoffgemisch mittels explosionsartiger Verbrennungen in einer besonderen, durch den Kompressor mit dem explosiblen Gemisch gespeisten Bombe, dadurch gekennzeichnet, daß während der Verbrennung die Zufuhr explosiblen Gemisches in die Bombe aussetzt, zu dem Zweck, den Kompressorangang unabhängig vom Verlauf der explosionsartigen Verbrennung in der Bombe zu machen.

2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kompressor nach der Explosion in der Bombe zur Ausspülung der Abgase Luft durch diese fördert, zwecks Erzeugung eines möglichst reinen, von Abgasen freien Gemisches zur Erhöhung der Explosionstemperatur.

3. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kompressor das Gemisch oder dessen einzelne Bestandteile zunächst in Windkessel fördert, zwecks Vermeidung des Kompressorleerganges und zwecks Anordnung beliebig vieler Bomben, die von einer Kompressoranlage aus gespeist werden. —

Das Verfahren ermöglicht die technische Ausführung der bisher nur als Laboratoriumsversuch bekannten Bildung von Stickoxyd durch explosionsartige Verbrennung von komprimierten Stickstoff-Sauerstoffgemischen. Die Verwendung eines besonderen Explosionsraumes ist zwar ebenfalls zu Laboratoriumszwecken bereits versucht worden, dabei waren aber Explosionsraum und Kompressor einfach verbunden, so daß der Gang des Kompressors der Explosionsdauer angepaßt werden mußte. Dies wird gemäß vorliegendem Verfahren durch entsprechende Steuerung des Kompressors vermieden.

Kn. [R. 4170.]

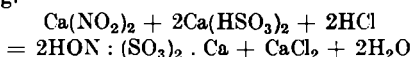
I. Cavalier und E. Cornec. Über die Darstellung von Unterphosphorsäure. (Bll. Soc. chim. France [4] 5/6, 1058 [1909].)

Durch die folgende Anordnung kann man die Bildung von Unterphosphorsäure aus Phosphor, der sich in feuchter Atmosphäre befindet, beschleunigen: In eine photographische Entwickler-schale legt man eine Reihe von Glasstäben. Quer auf die Stäbe legt man abwechselnd Phosphorstangen und Glasstäbe. Dann gibt man Wasser hinzu, das die Phosphorstangen halb bedecken soll. Auf den Rand der Schale legt man Wattestreifen und bedeckt das Ganze mit einer Glasplatte, die man im Notfall durch Eisstücke kühlen kann. Die Säure wird mit Soda neutralisiert. Zur Darstellung der freien Säure führt man das Natriumsalz in das Bleisalz über und zerlegt mit Schwefelwasserstoff.

Kaselitz. [R. 4026.]

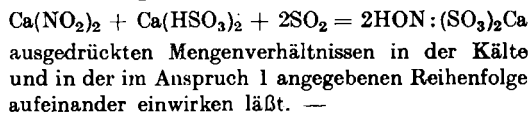
Verfahren zur Herstellung von hydroxylamindsulfosauren Erdalkalisalzen. (Nr. 216 747. Kl. 12q. Vom 22./5. 1908 ab. Dr. F. Raschig in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von hydroxylamindsulfosauren Erdalkalisalzen, darin bestehend, daß man Erdalkalinitrite, Erdalkalibisulfite und Mineralsäuren in den durch die Gleichung:

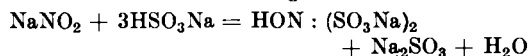
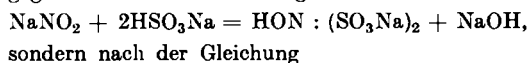


ausgedrückten Mengenverhältnissen in der Kälte in der Weise aufeinander einwirken läßt, daß man zunächst Nitrit und Bisulfit zusammenbringt und dann die Mineralsäure zugibt.

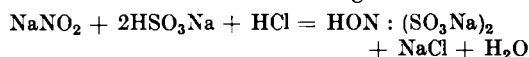
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man Erdalkalinitrite, Erdalkalibisulfite und schweflige Säure in den durch die Gleichung:



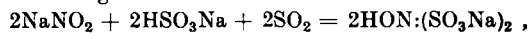
Während ohne Säurezusatz die Reaktion bei Alkalisalz nicht, wie in der Patentschrift 41 987 angegeben, nach der Gleichung



verläuft, was zu Verlusten an Bisulfit und beim Ansäuern durch Vereinigung von schon gebildetem Hydroxylamin mit abgespaltener schwefliger Säure zu Aminosulfosäuren auch zu Hydroxylaminverlusten führt, verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Salzsäure nach der Gleichung



bei Gegenwart von schwefliger Säure nach der Gleichung



welch letzteres Verfahren den Vorteil hat, daß das Disulfosalz rein von Beimengungen erhalten wird. Die Anwendbarkeit der letzteren Reaktion auf die Calciumsalze war nicht vorauszusehen, da neutrales Calciumsulfit unlöslich ist, und man hätte erwarten sollen, daß sich dieses aus dem Calciumnitrit und Calciumbisulfit abscheiden und bei Zusatz von Säure sich das noch gelöste Calciumnitrit zersetzen würde. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr verläuft die Reaktion unter Lösung des Calciumsulfits glatt. Dies ist wertvoll, weil Calciumnitrit aus nitrosen Gasen leicht herzustellen ist und Calciumbisulfit unmittelbar aus Röstgasen, Kalk und Wasser hergestellt werden kann.

Kn. [R. 4286.]

Verfahren zur Herstellung von oxydfreiem Tantalmetall durch Reduktion der Tantalsäure mittels Kohlenstoffs. (Nr. 216 706. Kl. 40a. Vom 17./11. 1907 ab. Siemens & Halske Akt.-Ges. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von oxydfreiem Tantalmetall durch Reduktion der Tantalsäure mittels Kohlenstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß während der Reduktion ein Wasserstoffstrom über das zu reduzierende Gemisch geleitet wird. —

Bisher hat man zur Herstellung reinen Tantals die Oxyde in Fluoride übergeführt und diese mittels Natrium reduziert. Die Reduktion mittels Wasserstoff bei sehr hoher Temperatur war schwierig und andere Reduktionsmittel, insbesondere Kohlenstoff, konnten nicht verwendet werden, weil das Metall leicht fremde Bestandteile aufnahm. Bei vorliegendem Verfahren erhält man dagegen ein sehr reines Metall. Es ist darauf zu achten, daß die Kohle nicht im Überschuß vorhanden ist und

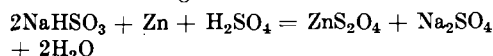
nach Möglichkeit Kohlensäurebildung vermieden wird. Der aufgenommene Wasserstoff wird beim Schmelzen der Metallmasse im elektrischen Vakuumofen vollständig wieder ausgetrieben.

Kn. [R. 4163.]

Verfahren zur Darstellung eines festen, hochprozentigen Zinkhydrosulfid-Natriumsulfiddoppelsalzes. (Nr. 217 038. Kl. 12i. Vom 21./3. 1909 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines festen, hochprozentigen Zinkhydrosulfid-Natriumsulfiddoppelsalzes, dadurch gekennzeichnet, daß man Zinkhydrosulfidlösung mit Natriumbisulfid behandelt. —

Bei den Verfahren nach den Patenten 130 403 und 137 494, in denen Zinkstaub mit Bisulfid in Gegenwart von Mineralsäure in geringerer Menge, als der Gleichung



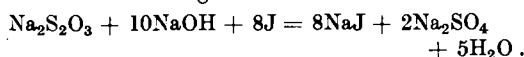
entspricht, behandelt wird, bildet sich nicht, wie dort angegeben, Zinkhydrosulfid, sondern ein Doppelsalz aus wechselnden Mengen Zink, Natrium, schwefeliger und hydroschwefeliger Säure. Nach vorliegendem Verfahren erhält man, trotzdem die Mischung stark sauer ist, was nach Patent 137 494 unbedingt vermieden werden soll, ein sehr hochprozentiges, haltbares Doppelsalz der Zusammensetzung $2\text{ZnS}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3$. *Kn.* [R. 4277.]

Verfahren zur Umwandlung von Halogenen in Haloidsalze, insbesondere von Brom und Jod in Brom- bzw. Jodsalze der Alkalimetalle. (Nr. 217 035. Kl. 21i. Vom 26./7. 1908 ab. Dr. Joseph Meschorer in Warschau.)

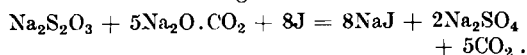
Patentansprüche: 1. Verfahren zur Umwandlung von Halogenen in Haloidsalze, insbesondere von Brom und Jod in Brom- bzw. Jodsalze der Alkalimetalle durch Behandlung von Halogen mit einem Metallhydroxyd oder -carbonat in Gegenwart eines Thiosulfats, dadurch gekennzeichnet, daß in der Wärme mit solchen Gewichtsverhältnissen gearbeitet wird, daß auf 1 Mol. Thiosulfat ungefähr 10 Mol. Hydroxyd eines einwertigen Metalls (5 Mol. Carbonat) und 8 Atome Halogen kommen.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1. in seiner Anwendung auf das in abgearbeiteten Bleichflüssigkeiten bzw. im Bleichgut enthaltene freie Chlor unter Benutzung von Alkalithiosulfat und Alkalien.

Bei der Einwirkung von Halogenen auf Alkalihydroxyde wird nur ein Teil des Halogens als Haloidsalz, der andere als Alkalihalogenat erhalten, so daß man umständliche und mit Verlusten verknüpfte Operationen zur vollständigen Gewinnung des Halogens als Haloidsalz ausführen muß. Der Zusatz von Thiosulfat bei der Einwirkung, um ausschließlich Haloidsalze zu erhalten, ist zwar schon vorgeschlagen worden, verursacht aber im allgemeinen schädliche Nebenreaktionen. Diese werden bei den Bedingungen des vorliegenden Verfahrens vermieden. Es treten keine Halogenate und Thionate auf, ebensowenig findet Schwefel-, Schwefelwasserstoff-, Schwefligsäure- oder sonstige Säureausscheidung statt, und die Reaktion verläuft glatt nach der Gleichung



Bei Anwendung der Carbonate statt der Hydroxyde hat man die Gleichung



Das Sulfat und die Haloidsalze können durch KrySTALLISATION getrennt werden. *Kn.* [R. 4276.]

A. Skrabal und F. Buchta. Über die Natur und das Verhalten der wässrigen Lösungen der unterjodigen Säure. (Chem.-Ztg. 33, 1184—1185; 1193—1195. November 1909. Wien.)

Aus den dargelegten Untersuchungen ergibt sich, daß die sog. „unterjodige Säure“ ein Basenhydroxyd und demnach folgerichtiger als Jodhydroxyd zu bezeichnen ist. In sehr verd. wässriger Lösung ist das Jodhydroxyd verhältnismäßig beständig. In salzsaurer Lösung findet Umwandlung in Jodchlorid statt, das bei hoher Salzsäurekonzentration sehr stabil ist. In schwefelsaurer Lösung ist Jodhydroxyd sehr unbeständig, da es sehr weitgehend der Hydrolyse unterliegt. Etwas beständiger sind in schwefelsaurer Lösung die durch Anlagerung von Halogen entstehenden Verbindungen J_3OH und JCl_2OH . — Freies Jodhydroxyd zerfällt je nach der Acidität der Lösung in Jod und Jodsäure oder Jodid und Jodat. Ferner wird gezeigt, wie man zu analysenreinen Lösungen von JOH , JCl , J_3OH , JCl_2OH und JCl_3 gelangen kann. — Die physikochemische Untersuchung der aufgeworfenen Fragen wird einer späteren Veröffentlichung vorbehalten. *Wr.* [R. 4133.]

A. Gutbier und M. Rieß. Über Iridium. (Berl. Berichte 42, 3905—3912. Erlangen. 11./10. 1909.)

Iridium und Brom lassen sich nicht direkt zu einer löslichen Verbindung vereinigen, und auch ein Gemenge von Iridium und Natriumbromid ist durch Glühen im Bromstrome nur spurenweise in wasserlösliche Form zu bringen. Verff. haben sich daher bemüht, Iridebromid, IrBr_4 , herzustellen, indem sie Iridehydroxyd in heißer Bromwasserstoffsäure lösten. Man erhält eine prachtvolle blaue Flüssigkeit, die bei länger fortgesetztem, schwachem Erwärmen, schneller beim Kochen Brom abspaltet und sich dabei grünlich färbt. Daß die frische Lösung tatsächlich, wie schon Birnbaum vermutete, das Bromid, und zwar in Form von H_2IrBr_4 enthält, ergibt sich daraus, daß Alkalibromidlösungen aus ihr die entsprechenden Hexabromoirideate in reinem Zustande ausscheiden.

Zur gleichen Lösung gelangt man durch mehrfachen Abrauchen von Iridechlorid mit konz. Bromwasserstoffsäure. Man nimmt dann den Rückstand mit der heißen, mäßig verd. Säure auf und läßt auf die Flüssigkeit während des Erkaltes Bromdampf fließen. Auch diese Lösung gibt mit Alkalibromiden reine Hexabromoirideate. Am einfachsten erhält man diese Anlagerungsverbindungen, wenn man in teilweiser Anlehnung an Birnbaum Iridechloridlösung bei Wasserbadtemperatur mit Alkalibromidlösungen vermischt, die in der Kälte sich abscheidenden Krystalle in heißer, mäßig verd. Bromwasserstoffsäure löst und beim Erkalten auf die Flüssigkeit Bromdampf fließen läßt. Die Produkte sind analysenrein. Umgekehrt entstehen bei der Einwirkung von Alkalibromidlösungen auf überschüssige salzsaure Iridechloridlösung zunächst die Hexachlorideate, während etwas

Brom entweicht. Im experimentellen Teile werden Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromirideate von NH_4 , K, Rb und Cs beschrieben.

Herrmann. [R. 4120.]

II. 11. Ätherische Öle und Riechstoffe.

H. Masson. Die Zusammensetzung des Nelkenöls. Aldehyd- und esterartige Bestandteile. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 149, 795—797. 8./11. 1909.)

Die Fraktionen vom Kp.₁₅ 65—90° gaben beim Schütteln mit NaHSO_3 eine Abscheidung der Bisulfitverbindung des Methylheptylketons; in Lösung blieb die leichtlösliche Doppelverbindung eines Aldehyds, der mit Sodalösung regeneriert wurde und ein Semicarbazon, F. 210—211° sowie eine als α -Methylbrenzschleimsäure erkannte Säure, F. 107—108° lieferte; der Aldehyd war demnach α -Methylfurfural. Ähnlich wurde aus den Fraktionen vom Kp.₁₅ 105—120° ein Dimethylfurfural (F. der Dimethylbrenzschleimsäure 129—130°) isoliert; die Lage der Methylgruppen ist unbestimmt. Beim Schütteln dieser Anteile (Kp.₁₅ 105 bis 120°) mit kalter 1%iger Natronlauge ging ein nach Wintergrünöl riechender Bestandteil in Lösung, der mit Salicylsäuremethylester identisch war; D. 1,1963; beim Verseifen: Salicylsäure, F. 155°, Reaktion mit FeCl_3 .

Rochussen. [R. 4090.]

A. Mackay Chace. Pinen im Citronenöl. (Circular 46 des U. S. Dept. of Agriculture; nach Chem. & Drugg. 75, 824. 27./11. 1909. Washington.)

Im Anschluß an das vor etwa 21/2 Jahren erlassene, erst nach langwierigen Verhandlungen wieder aufgehobene Verbot der Einfuhr von rd. 100 000 lb. sizilischem Citronenöl nach den U. S. wurde seitens genannter Behörde mit dem Verf. eine genaue Methode ausgearbeitet, um etwaige Verfälschungen des Öls mit Terpentinöl oder Pinen nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurden die in bekannter Weise aus 50 ccm Öl gewonnenen ersten 10% Destillat unter bestimmten Bedingungen mit Äthylnitrit und HCl behandelt und die erhaltenen Krystalle von Nitrosochlorid mikroskopisch auf einen Gehalt an Pinennitrosochlorid untersucht, das durch seine Krystallform (breite Tafeln) sich deutlich von den langen Säulen des Limonennitrosochlorids unterscheidet. Abbildungen der Krystalle der reinen Verbindungen aus Citronen- und Terpentinöl, sowie der Krystalle aus einem mit 5% Terpentinöl versetzten Citronenöl, 100 : 1 vergrößert, veranschaulichen den Unterschied der Krystallform. Der Bericht bringt in Tabellenform die durchschnittlichen Konstanten von Ölen, die teils dem amerikanischen Einfuhrverkehr entnommen sind, teils authentischen Fabrikationsmustern aus verschiedenen Produktionsbezirken Siziliens entstammen und an Ort und Stelle von Chace und dem amerikanischen Konsul in Messina, Chemiker Dr. Cheney, genommen waren. Zwei Gruppen von insgesamt 37 nach den U. S. eingeführten Ölen erwiesen sich bei genannter Probe als pinenhaltig, eine andere war, soweit sie geprüft wurde, pinenfrei; von 33 sizilischen Handelsölen war nur eins pinenhaltig, und die selbstgesammelten Proben (zus. 145) aus den einzelnen Öldistrikten erwiesen sich

als frei von Pinen. Andere Tabellen geben die Konstanten von altgewordenen, destillierten oder sonstwie anormalen Ölen. Der Citralgehalt war nach der vom Verf. angegebenen Methode (vgl. diese Z. 22, 2251 [1909]) ermittelt. Der Bericht schließt mit dem Hinweis, daß bei allen Ölen, in denen Pinen gefunden wurde, auch die Konstanten abweichend waren, während die selbstgesammelten Ölmuster überwiegend gleichmäßige Zusammensetzung aufwiesen und pinenfrei waren. Gibt ein Öl, auch eins mit normalen Konstanten, bei obiger Probe eine Reaktion auf Pinen, so muß eine Verfälschung mit Terpentinöl angenommen werden. (Vgl. Chace und Bailey, Ref. diese Z. 22, 2251 [1909].)

Rochussen. [R. 4186.]

Ernest J. Parry. Citronenöl und die Pinenfrage. (Chem. & Drugg. 75, 875. 4./12. 1909.)

Verf. wendet sich nachdrücklich gegen die Schlüsse, die Chace (s. vorst. Ref.) am Schlusse seiner Arbeit zieht, als ob reines Citronenöl überhaupt kein Pinen enthielte, und aus einem Pinengehalt unbedingt auf eine Verfälschung geschlossen werden müßte. Eingehend wird auf die Geschichte des Nachweises von Pinen in natürlichem Citronenöl eingegangen, der zuerst von Burgess und Child, dann mehrfach von Schimmel & Co. erbracht wurde. Hiernach ist unzweifelhaft ein wenn auch sehr geringer Gehalt von Pinen im Citronenöl anzunehmen. Weiter wendet sich Parry gegen die Schlüsse, die aus der Differenz der Drehung des Gesamtsöls und der ersten 10% Destillat bei den angeblich verfälschten und den reinen Ölen gezogen werden, da diese Unterschiede bei beiden Kategorien fast gleich groß sind. Der Nachweis irgendwelcher bedeutenden Mengen von Pinen (nach den Zahlen von Chace käme eine Verfälschung mit nur 1—3% Terpentinöl in Frage) müßte auch mit Hilfe von einfacheren Methoden geführt werden können; der willkürlich von der amerikanischen Behörde aufgestellte Test leidet unter seinem Vorzug allzu großer Genauigkeit. Auch macht Parry darauf aufmerksam, daß nach Wallach Limonennitrosochlorid in zwei isomeren Formen entsteht, von denen das zu 80% entstehende α -Isomere in verschiedenen Krystallformen auftritt, und bemängelt, daß die Citralbestimmung nach der unzulänglichen Chaceschen Fuchsin- SO_2 -Methode erfolgt ist. Zum Schluß lehnt Parry den ganzen Test ab und weist auf die Wahrscheinlichkeit hin, daß je nach den klimatischen Verhältnissen bei einem nur wenig größeren Gehalt an natürlichem Pinen u. U. ganze Jahrgänge von reinem Citronenöl vom amerikanischen Markt ausgeschlossen werden können.

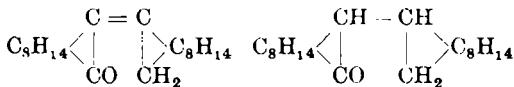
Anhangsweise zitiert der Herausgeber des Chem. & Drugg. die Angaben des letzten Berichts von Schimmel & Co. über das Vorkommen von 1- und i- α -Pinen im Citronenöl. (Vgl. diese Z. 21, 2332 [1908]; 22, 688, 793, 2102 [1909].)

Rochussen. [R. 4187.]

Marcel Guerbet. Einige Kondensationsprodukte des Camphers. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 149, 931—933. 22./11. 1909.)

Beim Erhitzen von Campher mit Na auf 280° nach Montgolfier bilden sich als Nebenprodukt hochsiedende Anteile, deren Entstehung nach Verf. das Auftreten von NaOH zu Folge hat, wodurch

weiterhin die Aufspaltung des Camphers zu Campholsäure eintritt. Die Untersuchung dieser öligen Körper führte zur Isolierung zweier fester Verbindungen $C_{20}H_{30}O$ und $C_{20}H_{32}O$, F. 93 und 77,5°, die als Bornylen- und als Bornylcampher



angesprochen werden. Näher untersucht wurde das Verhalten des ersteren gegen Br, HBr und HNO_3 . *Rochussen.* [R. 4188.]

G. Ferrier und A. Fouchet. Über das ätherische Öl von *Rhus Cotinus*. (Bil. Soc. chim. [4] 5, 1074 bis 1075. Städt. Labor., Rennes.)

Aus den Blättern und jungen Zweigen des Färbesumachs wurden durch Dampfdestillation und Ausäthern des Destillates gegen 0,1% eines farblosen, nach Terpentin riechenden Öls gewonnen mit den Konstanten: D_{15}^{20} 0,875, $[\alpha]_D + 13^\circ$, n_D^{20} 1,4693, in jedem Verh. lösl. in 94%igem Alkohol; S. Z. 6,1, V. Z. 34,3; Gehalt an primären Alkoholen im Gramm entsprechend 79 mg Phthalsäure. Das Verhalten gegen Schiffsches Reagens und gegen Bisulfit deutete auf das Vorhandensein von Aldehyden. *Rochussen.* [R. 4189.]

J. Bredt und R. May. Neue Methode zur Darstellung der Tricyclensäure. (Chem.-Ztg. 33, 1265. 4./12. 1909. Techn. Hochschule, Aachen.)

Genannte Säure entsteht in einer Ausbeute von 73% der Theorie, wenn man das aus Camphen mit N_2O_5 entstehende Camphenylnitrit $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_2$ in kleinen Portionen mit konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung und Umrühren digeriert; nach eingetretener Lösung wird auf Eis gegossen, wobei sich ein festes Zwischenprodukt abscheidet. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich die Tricyclensäure durch Ausblasen mit Wasserdampf in fester Form gewinnen. Im Destillationswasser bleiben (neben wenig Säure) zwei Lactone vom F. 198 und 137° zurück (Ausbeute 17%), über die an anderer Stelle berichtet werden soll. (Vgl. Komppa und Hintikka, Ref. diese Z. 21, 2381 [1908].)

Rochussen. [R. 4190.]

A. Guyot und A. Gry. Einige neue Vanillinsynthesen. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 149, 928—931. 22./11. 1909.)

Guajacol wird in Eisessiglösung mittels ZnCl_2 mit Mesoxalsäureester oder mit α, β -Diketocarbonestern R.CO.CO.COOR kondensiert, wobei sich Kondensationsprodukte der Form $(\text{HO})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}(\text{OH})(\text{COOR})(\text{CO.R})$ bilden, die durch Oxydation mit Cu-Acetat in Vanilloylcarbonsäure $(\text{HO})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3.\text{COCOOR}$ oder deren Cu-Salz übergehen. Die Säure wird in Vanillin übergeführt durch Erhitzen mit gleichen Teilen Dimethyl-p-toluidin auf 170°. Statt der Ester genannter Säuren sind auch die freien Säuren, falls beständig, anwendbar, so namentlich Dioxyweinsäure (Dioxobernsteinsäure) oder ihr Na-Salz + H_2SO_4 . *Rochussen.* [R. 4191.]

John C. Umney. 1909er Rosenöl. (Chem. & Drugg. 75, 786. 20./11. 1909.)

Verf. vergleicht die Konstanten des diesjährigen Öles mit denen dreier Öle des Jahres 1896; die Zahlen nebst denen offenbar unreiner Öle sind in Tabellenform wiedergegeben. Die aus den Zahlen gezogenen Schlüsse bringen nichts besonderes Neue.

Parry (ebd., 839) stellt sich ganz auf die Seite **Umneys** und behauptet, daß in Deutschland synthetische Mischungen hergestellt werden, die in ihren Konstanten dem jeweiligen Öl jedes Jahres entsprechen und bei den Untersuchungen der englischen Analytiker unentdeckt bleiben. P. hat im letzten Halbjahr 80% aller von ihm untersuchten Rosenöle als verfälscht zurückgewiesen.

Rochussen. [R. 4192.]

II. 14. Gärungsgewerbe.

T. Chrzaszcz. Untersuchungen über die Amylase des ungekeimten Getreides und des Malzes. (Z. f. Spiritus-Ind. 32, 520, 535—539, 544, 556 bis 557, 569—571, 578—579.)

In der umfangreichen Arbeit zeigt Verf., nachdem er eine ausführliche Literaturzusammenstellung früherer Arbeiten über das gedachte Thema gegeben hat, daß die stärkeauflösende Kraft sowohl bei gekeimtem wie ungekeimtem Getreide (Gerste, Hafer, Mais, Hirse, Roggen, Weizen) bei derselben Optimaltemperatur von 60—65° ihr Maximum erreicht, und zwar ist diese Temperatur gegenüber verschiedenen Stärkesorten (Kartoffel- und Reisstärke) die gleiche. Bei ungekeimtem Getreide ist das Verflüssigungsvermögen schwächer, so daß es erst bei Verwendung konz. Getreideauszüge zu beobachten ist. Außer bei Getreide wurde die gleiche Fähigkeit auch bei Kartoffeln, Rüben, Meerrettig, Speichel beobachtet. Bei der Stärkeverflüssigung bildet sich Zucker und gelöste Stärke, letztere kann wieder „zurückgehen“, und zwar um so leichter, je konzentrierter der Stärkekleister war. Auch durch Fällungsmittel, z. B. Fehlingsche Lösung, kann die gelöste Stärke aus den Lösungen ausgefällt werden. Eine Trennung des Verflüssigungsvorganges vom Verzuckerungsvorgang durch hohe Temperatur gelang nicht. Bezüglich des Verzuckerungsvorganges ergab sich, daß auch hierfür die Optimaltemperatur die gleiche ist für gemälztes wie ungemälztes Getreide, sie liegt bei 50—55°, und zwar sowohl bei Verwendung von gelöster Stärke wie von Stärkekleister. Bei höherer Temperatur sinkt das Verzuckerungsvermögen des ungekeimten Getreides schneller wie das des gekeimten. Auch für die Annahme, daß die Amylasen aus gekeimtem und ungekeimtem Getreide verschiedene Hydrolyseprodukte liefern, kann Verf. keine Anhaltspunkte finden, namentlich zeigt er, daß auch Auszüge aus ungekeimtem Getreide die Verzuckerung bis zum völligen Verschwinden der Jodreaktion durchführen können. Mischungen aus Gersten- und Malzextrakt verzuckern schneller wie Gersten- oder Malzauszug allein. *Mohr.* [R. 4259.]

Büchler. Das kontinuierliche Gärverfahren mit Mineralsäuerung. (Z. f. Spiritus-Ind. 32, 511. 4./11. 1909.)

Im Anschluß an eine Arbeit von **E. Lühder** über die Beseitigung von Infektionen bei dem kontinuierlichen Gärverfahren (Z. f. Spiritus-Ind. 32, 485—487, 496—497) teilt Verf. mit, daß auch in der Versuchs- und Lehrbrennerei Weihenstephan nach einem kontinuierlichen Gärverfahren in Anlehnung an das **Büchlersche** Schwefelsäureverfahren zur Bereitung von Kunsthefe erfolgreich gearbeitet wird. *Mohr.* [R. 4258.]

F. Schönfeld. Die Unterscheidung von obergäriger und untergäriger Gärung und Hefe. (Wochenschrift f. Brauerei **26**, 521—524. 2./10. 1909. Berlin.)

Verf. beschreibt eine Methode, welche zur Unterscheidung von Hefenauftrieb oder der Hefendecke der Obergärung und derjenigen der Untergärung angewendet werden kann. Sie besteht in der Prüfung der abgeschiedenen und abgepreßten Masse auf Gärfähigkeit. Aus der abgepreßten Masse werden Kugeln von dem Durchmesser eines Zehnpfennigstücks geformt. Schon an der abgepreßten Masse lassen sich gewisse charakteristische Unterschiede erkennen. Der Rückstand von der Untergärung ist bröcklig, klebrig und harzig, mit den Fingern schwer zu einer Kugel zu formen, während der von der Obergärung weich, teigartig, wenig oder gar nicht klebrig ist, glattes gelblich- bis grauweißes Aussehen besitzt und leicht zu formen ist. — Verf. benutzt einen besonderen Apparat zu den Gärversuchen, der im wesentlichen aus einem Glaszylinder von 18 cm Höhe und etwa 2 cm Querdurchmesser besteht, verschließbar durch einen gut schließenden Gummistopfen, durch welchen der längere Schenkel eines zweimal gebogenen Glasrohres geführt ist. Der Schenkel mündet 5 cm vom Boden. Die Versuchsanstellung geschieht in der Weise, daß der Glaszylinder bis zur unteren Marke (4 cm vom Boden) mit gewöhnlichem käuflichen Zucker und dann mit lauwarmem Wasser bis zur oberen Marke (15 cm vom Boden) gefüllt wird. In einem Porzellanschälchen wird die mit den Fingern geformte Kugel der abgepreßten Masse mit etwa einem Fünftel der Zuckerlösung verrieben, und die milchige Flüssigkeit in den Glaszylinder zurückgebracht. Der geschlossene Zylinder wird 15 bis 20 Minuten in das auf 30—32° erwärmte Wasserbad gestellt. Hefenauftrieb ist vorhanden, sobald der Apparat innerhalb 20 Minuten bis zum Ende des langen Glasrohres leertropft.

H. Will. [R. 3511.]

F. Schönfeld und Max Hardeck. Über Ammoniumpersulfat als Waschmittel für infizierte Hefe. (Wochenschr. f. Brauerei **26**, 621—623. 27./11. 1909. Berlin.)

Thevenot (American Brewer **42**, 421—423) hat zum Waschen von infizierter Hefe Ammoniumpersulfat empfohlen, das sich in wässriger Lösung in Ammoniumsulfat, freie Schwefelsäure (der wirksame Bestandteil) und Sauerstoff zersetzt. Er hat in allen Fällen, sowohl im Laboratorium als auch in der Praxis, eine äußerst günstige Wirkung sowohl hinsichtlich der vollständigen Unterdrückung der Bakterien als auch in bezug auf die physiologische Beschaffenheit der gewaschenen Hefe feststellen können. Die Verf. haben zur Kontrolle Versuche angestellt, bei welchen das Ammoniumpersulfat in verschiedenen Konzentrationen benutzt wurde. Außerdem variierte auch die Menge des Waschwassers, und zwar so, daß mit zunehmender Verdünnung mehr Waschflüssigkeit gewonnen wurde. Mit wachsender Konzentration der Persulfatlösung geht die feste Konsistenz der Hefe mehr und mehr verloren. In demselben Maße wie das Absetzen wird auch die Flockenbildung ungünstig beeinflusst. Auch bezüglich der Einwirkung auf Bakterien wurden keine nennenswerten Erfolge erzielt, soweit

Persulfatlösungen bis zu 1% Verwendung fanden. Nicht in allen Versuchen war es gelungen, die Bakterien selbst nach 24stündiger Behandlungszeit abzutöten oder entwicklungsunfähig zu machen. Stärkere Lösungen anzuwenden, erscheint aber keineswegs empfehlenswert. Persulfatlösungen können sogar die Entwicklung von Krankheitshefen begünstigen. Aus diesen Gründen ist von der Verwendung von Persulfat zum Waschen der Hefe abzuraten.

H. Will. [R. 4248.]

E. Moulang. Über die konservierende Wirkung der Phosphorsäure auf Hefe. (Wochenschr. f. Brauerei **26**, 642—643. 11./12. 1909. Chem. Lab. der Brauerei Th. Boch & Cie., Lutterbach.)

Verf. hat beobachtet, daß das Degenerieren von Hefe durch Behandeln mit phosphorsäurehaltigem Waschwasser sehr weitgehend aufgehalten wird; gegenüber unbehandelter Hefe zeigt die mit Phosphorsäure behandelte Hefe derselben Generation wesentlich erhöhte Gärtätigkeit. Auch beim Aufbewahren der Hefe unter Wasser übt ein Phosphorsäurezusatz eine stark konservierende Wirkung aus. Vermutlich besteht diese günstige Wirkung der Phosphorsäure in einer Schutzwirkung auf die Zymase oder auf deren Koenzym.

Mohr. [R. 4257].

A. Ch. Chapmann. Über Hopfengerbstoff. (Journ. of the Inst. of Brewing **15**, 360 [1909]; Wochenschrift f. Brauerei **26**, 623—626 [1909]. 27./11. 1909.)

Der Verf. hat früher eine Methode zur Bestimmung des Gerbstoffs im Hopfen beschrieben, die sich auf dessen Fällbarkeit mit einem löslichen Salz des Cinchonins gründet. Nach seinen neuen Versuchen ist der Faktor zur Umrechnung von Cinchonintannat auf Hopfengerbstoff nicht 0,58, wie früher angegeben, sondern 0,55. In einer Tabelle ist der Gerbstoffgehalt verschiedener Hopfen angegeben, der sich zwischen 2,07 und 4,25% der Trockensubstanz bewegt. Der Verf. schließt aus seinen Versuchen, daß der Hopfengerbstoff nicht abnimmt oder doch nicht erheblich, wenn der Hopfen unter gewöhnlichen Verhältnissen gelagert wird. — Einige Versuche wurden durchgeführt, um festzustellen, inwieweit der Gerbstoffgehalt für den Brauwert eines Hopfens in Frage kommt. Im allgemeinen sind die fremden Hopfen gerbstoffreicher als die englischen; sie enthalten auch mehr Harze und Bitterstoffe, von denen, wie man annimmt, der Brauwert in hohem Maße abhängt. Der Unterschied im Gerbstoffgehalt des prima bayerischen Hopfens (3,13%) und des elsässer (2,64%) gibt keine angemessene Erklärung für die große Verschiedenheit, mit welcher diese Hopfen bewertet werden. Die Untersuchungen beweisen, daß der Gerbstoffgehalt kein Kriterium für den Brauwert einer Hopfenprobe abgibt. Die Menge der durch den Hopfengerbstoff gefällten Stickstoffsubstanzen ist gering; sie gehören wahrscheinlich zu den Albumosen.

H. Will. [R. 4247.]

C. Wehmer. Über Citronengärungspilze. (Chem. Ztg. **33**, 1281. 9./12. 1909. Hannover.)

Verf. beschrieb im Jahre 1892 (Beiträge z. Kenntnis einheimischer Pilze, Hannover 1902, I, 37) zwei Pilze, Citromyces Pfefferianus und Citromyces glaber, welche die Eigenschaft haben, aus Zucker freie Citronensäure zu bilden, und stellte zu gleicher

Zeit fest, daß säurebildende Pilze mit Vorliebe auf Substraten auftreten, die schon freie organische Säure enthalten. Man findet sie jedoch keineswegs ausschließlich auf saurem Nährboden, sondern mitunter auch an ganz anderen Stellen. Die Kenntnisse über den Gärungsvorgang sind im Laufe der Jahre wesentlich erweitert, über die Pilze selbst ist dagegen noch nichts näheres bekannt geworden. Durch mikroskopische und kulturelle Untersuchungen derselben hat der Verf. nunmehr festgestellt, daß es eine Mehrzahl von *Citromyces*-Spezies gibt, und zwar können bis jetzt 5—6 Arten mit Sicherheit als verschiedene Spezies betrachtet werden, welche, abgesehen von ihrer Citronensäurebildung, auch sonst noch von Interesse sind. So weist diese Pilzgruppe Vertreter mit mancherlei physiologischen Eigentümlichkeiten auf. Die mit den neu isolierten Arten vorgenommenen Gärungsversuche werden noch fortgesetzt und das Ergebnis derselben sowie Diagnosen der Pilze später bekannt gegeben.

Mllr. [R. 4269.]

II. 17. Farbenchemie.

[Griesheim-Elektron]. **Verfahren zur Herstellung von besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen**, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen aus den Di- und Trichloranilinen, den Mono-, Di- und Trichloranilinsulfosäuren mit 2. 6- oder 2. 5-Naphthylaminsulfosäure bzw. 2. 3. 6- oder 2. 5. 7-Naphthylamindisulfosäure kombiniert. —

Die o-Aminomonoazofarbstoffe aus β -Naphthylaminsulfosäuren sind bisher nicht von Bedeutung gewesen. Die vorliegenden Produkte sind von großem technischen Wert, weil sie unlösliche, klare und farbkraftige Orangelacke ergeben, die gegen Säure und Kalk vollkommen beständig und sehr lichtecht sind. Die Nuancen sind orange-gelb und weichen bei den einzelnen Produkten wenig voneinander ab. Die Säure- und Lichtechtheit ist durch das Vorhandensein zweier oder mehrerer Chloratome oder eines Chloratoms und der Sulfogruppe im diazotierten Anilin bedingt. (D. R. P. 217 277. Kl. 22a. Vom 14./8. 1908 ab. Kn. [R. 185.]

[A]. **Verfahren zur Darstellung eines orangefarbenen Lackfarbstoffs**, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 1.2.4-Dinitranilins (NH_2 in I) mit β -Naphthol in mineral-saurer Lösung kombiniert. —

Der Farbstoff ist durch feurig orangefarbene Nuance, vorzügliche Deckkraft, gute Lackierfähigkeit und Öll unlöslichkeit und vor allem durch außergewöhnliche Lichtechtheit ausgezeichnet. Dies war nicht vorauszusehen, denn diazotiertes Dinitranilin war zur Herstellung von Lackfarbstoffen überhaupt noch nicht benutzt worden, und die für Färbereizwecke bekannten Abkömmlinge, die sich zudem nicht bewährt haben, ließen einen Schluß auf die Verwendbarkeit bei Pigmentfarben nicht zu. Gegenüber den Farbstoffen aus Chlornitranilin $\text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{Cl} = 1 : 2 : 4$ (franz. Pat. 373 475) und Chlornitranilin $\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$ (Pat. 180 301) ist das vorliegende Produkt durch die klarere Nuance, geringeren Rotstich und größere Lichtechtheit ausgezeichnet. (D. R. P. 217 266. Kl. 22a. Vom 9./10. 1907 ab.) Kn. [R. 196.]

[By]. **Verfahren zur Darstellung von Wolle schwarz färbenden Monoazofarben**, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der Alkyl- oder Aryläther des 5-Nitro-2-aminophenols oder ihrer Derivate und Substitutionsprodukte in saurer Lösung mit den Arylsubstitutionsprodukten der 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure kuppelt. —

Die erhaltenen Produkte färben Wolle aus saurem Bade in blumigen schwarzen Tönen und vereinigen überraschenderweise ein vorzügliches Egalisierungsvermögen mit guter Walk- und Lichtechtheit. (D. R. P. Anm. F. 26 222 IV/22a. Eing. d. 5./10. 1908. Ausg. d. 23./12. 1909.)

Kn. [R. 2.]

[By]. **Verfahren zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen**, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von Aminoaryläthern der Benzol- oder Naphthalinreihe oder ihrer Homologen oder Substitutionsprodukte mit Pyrazolonsulfosäuren kuppelt oder die Diazoverbindungen der Sulfosäuren der genannten Aminoaryläther mit unsulfierten Pyrazolonen oder mit Naphthylpyrazolonsulfosäuren vereinigt. —

Die Farbstoffe färben Wolle gelb bis orange und zeichnen sich vor den bekannten Pyrazolonfarbstoffen durch vorzügliche Walkechtheit aus. (D. R. P. Anm. F. 26 618 IV/22a. Eing. d. 3./12. 1908. Ausg. d. 27./12. 1909.)

Kn. [R. 3.]

[By]. **Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe**, darin bestehend, daß man die gemäß der Anmeldung F. 25 709 IV/12q erhältlichen Produkte mit sulfierenden Mitteln behandelt. —

Während Alkylaminoanthrachinone erst durch rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur sulfoniert werden, entstehen aus den hier benutzten Ausgangsmaterialien, die durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf Aminoanthrachinon erhalten werden, schon bei gelinder Einwirkung von Sulfonierungsmitteln Sulfoderivate, bei denen der Schwefelsäurerest wahrscheinlich in der Seitenkette steht. Die erhaltenen Produkte sind Wollfarbstoffe von außerordentlicher Klarheit. (D. R. P. Anm. F. 27 171/22b. Eing. d. 4./3. 1909. Ausg. d. 20./12. 1909.) Kn. [R. 1.]

[By]. **Verfahren zur Darstellung neuer stickstoffhaltiger Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe**, darin bestehend, daß man den Farbstoff des Patents 175 067 nitriert und die so erhältlichen Nitro-körper reduziert. —

Das Ausgangsmaterial, das durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl entsteht, bildet einen orangefärbenden Küpenfarbstoff. Durch die Einführung von Aminogruppen nach vorliegendem Verfahren werden braunviolette bis graugrüne Farbstoffe erhalten. (D. R. P. Anm. F. 27 179 IV/22b. Eing. d. 5./3. 1909. Ausg. d. 23./12. 1909.)

Kn. [R. 29.]

[By]. **Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminanthrachinonen und deren Derivaten**, darin bestehend, daß man Benzamid bzw. dessen im Benzolkern substituierte Derivate mit Halogenanthrachinonen oder deren Derivaten kondensiert. —

Man erhält Farbstoffe, welche ungebeizte

Baumwolle in der Küpe in schönen gelben echten Tönen anfärben. (D. R. P. 216 772. Kl. 22b. Vom 17./11. 1908 ab.) Kn. [R. 195.]

[By]. Verfahren zur Darstellung küpfärbender Anthrachinonimide. Ausführungsform des durch Patent 162 824 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung küpfärbender Anthrachinonimide die im Hauptpatent angewandten Halogen- bzw. Aminoanthrachinone hier ganz oder teilweise durch ihre benzoylierten Aminoderivate ersetzt. —

Das Resultat des Verfahrens ist überraschend, da hier Küpfarbstoffe auch erhalten werden, wenn das zugrunde liegende Anthrimid, z. B. α -, α -Anthrind, keine küpfärbende Eigenschaft besitzt. Der Farbstoff aus Monobenzoyl-1.4-diaminoanthrachinon und 2-Chloranthrachinon färbt Baumwolle braunviolett. Die analogen Produkte ergeben violette, rote, graugrüne und braune Töne. (D. R. P. Anm. F. 27 514 IV/22b. Einger. d. 16./4. 1909. Ausgel. d. 23./12. 1909.)

Kn. [R. 30.]

[B]. Verfahren zur Darstellung von roten Küpfarbstoffen, darin bestehend, daß man 4-Amino-2-methylantrapyridon mit 2-Halogen- oder mit 2 . 6- oder 2 . 7-Dihalogenanthrachinonen kondensiert. —

Die erhaltenen Farbstoffe sind hervorragend echt. Das 4-Amino-2-methylantrapyridon kann aus 4-Chlor-2-methylantrapyridon (aus 1-Acetamino-2-methyl-4-chloranthrachinon durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, Pat. 212 204) durch Erhitzen mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak unter Druck oder aus 1-Acetamino-2-methyl-4-chloranthrachinon in einer Operation durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck erhalten werden. (D. R. P. 217 395. Kl. 22b. Vom 14./5. 1907 ab.) Kn. [R. 187.]

Desgl. Weitere Ausbildung des durch das Hauptpatent 217 395 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man hier 4-Halogen-2-methylantrapyridon mit 2-Amino- bzw. 2 . 6- oder 2 . 7-Diaminoanthrachinonen kondensiert. —

Man erhält dieselben Farbstoffe wie nach dem Hauptpatent. (D. R. P. 217 396. Kl. 22b. Vom 29./12. 1907 ab. Zusatz zum vorsteh. Patente.)

Kn. [R. 188.]

[By]. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Gallocyaninreihe durch Kondensation von Gallussäure oder ihren Derivaten mit Nitrosoverbindungen aromatischer Amine, dadurch gekennzeichnet, daß man zu dieser Kondensation Salze von Nitrosoverbindungen aromatischer Amine mit solchen Säuren verwendet, die mit den Nitrosoverbindungen oder den sich bildenden Farbstoffen schwer lösliche Verbindungen eingehen, oder daß man die Kondensation unter Zusatz solcher Säuren oder ihrer Salze ausführt. —

Das Verfahren verläuft wesentlich glatter als bei Benutzung der bisher ausschließlich verwendeten salzsauren Nitrosoverbindungen, so daß man gute Ausbeuten selbst in solchen Fällen erhält, wo, wie beispielsweise bei der Darstellung des Farbstoffes aus Nitrosodiäthylanilin und Gallussäure bisher nur Spuren erhalten werden konnten. (D. R. P. 217 397. Kl. 22c. Vom 31./1. 1909 ab.)

Kn. [R. 186.]

[By]. Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe, darin bestehend, daß man auf die Pyridin-farbstoffe des Patents 155 782 solche sekundäre Amine einwirken läßt, welche größere Basizität besitzen als die primären oder sekundären Amine, deren Reste in jenen Pyridin-farbstoffen enthalten sind. —

Durch die Einwirkung der stärker basischen Amine werden die vorhandenen Aminreste teils vollständig, teils zur Hälfte verdrängt, was insofern überraschend ist, als durch Einwirkung von überschüssigem Anilin auf den aus Monomethylanilin dargestellten Pyridin-farbstoff zwar das Dianilid hergestellt, aber die Reaktion nicht umgekehrt werden kann. Je nach der Differenz in der Basizität verläuft die Reaktion verschieden leicht. Beispielsweise wird aus dem Farbstoff aus 2 . 4-Dichloranilin mittels Dihydro- α -methylindol das 2 . 4-Dichloranilin schon auf dem Wasserbade vollständig verdrängt, so daß glatt ein wertvoller blauroter Farbstoff entsteht. (D. R. P. 216 991. Kl. 22e. Vom 8./3. 1908 ab.) Kn. [R. 192.]

II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

L. Lefèvre und E. Blondel. Die Gegenwart von Eisen in mercerisierter Baumwolle. (Rev. mat. col. 13, 313—314. 1./11. 1909.)

Die geringen Mengen Eisenoxyd, die in der Asche mercerisierter Baumwolle gefunden worden sind (1,5—8% der Asche) und die die Farbe der Faser nicht beeinflussen, kommen durch die Pectinstoffe der Baumwolle in die Mercerisierlauge. Größere Mengen Pectinstoffe enthaltende Natronlauge löst Eisenrost von den Mercerisierapparaten auf wie Natronlauge, die mit Weinsäure und Glycerin versetzt ist. Besonders deutlich ist diese Lösungsfähigkeit, wenn man Waschwasser von der Mercerisierung zur Bereitung neuer Lauge benutzt. Das übliche Säuern löst das auf die Faser gebrachte Eisenoxyd nicht auf. rn. [R. 3895.]

E. Herzberg. Der Mattersche Laugenrückgewinnungsapparat für Stückmercerisiermaschinen. (Z. f. Farb. Ind. 8, 330 [1909].)

Zur Rückgewinnung der Natronlauge bei der Mercerisation von Geweben wurden bisher drei verschiedene Verfahren benutzt. 1. Das Abspülverfahren mit Wasser und Pressen mit Quetschwalzen. 2. Ausblasen mittels Dampf, wobei mehr Lauge zurückgewonnen wird, aber auch besonders leicht Oxycellulosebildung eintritt. 3. Absaugen mit Pumpen. Diese Verfahren besitzen den gemeinsamen Fehler, daß die Wiedergewinnung der Lauge unter Luftzutritt erfolgt, wodurch ein Teil der Natronlauge in Soda umgewandelt wird. Der neue Laugenrückgewinnungsapparat vermeidet die Fehler der früheren Verfahren, indem Rückgewinnung im luftleeren, mit Dampf gefüllten Raume stattfindet und zwar nicht mittels Durchblasen des Dampfes durch das Gewebe, sondern indem das Gewebe in einer Anzahl hintereinander angeordneter Wasserbehälter abgekühlt und ausgewaschen wird, worauf jedesmal beim Übergang des abgekühlten Gewebes aus diesen Behältern in den Dampfraum eine Kondensation des Dampfes bis in das Innere der Gewebefasern und dadurch die fast vollständige

Auflösung der im Gewebe enthaltenen Lauge stattfindet, so daß eine Bereicherung von Soda in der Natronlauge durch Einwirkung der atmosphärischen Luft vermieden wird und 98% Lauge von 8 bis 10° Bé. oder, wenn die zurückgewonnene Lauge dünner sein kann, sogar sämtliche im Gewebe auflösbare Lauge zurückgewonnen wird. Die Neuheit der Vorrichtung besteht darin, daß am Boden eines gegen Zutritt der Luft durch hydraulischen Verschuß gesicherten Behälters, stufenförmig miteinander in Verbindung stehende, mit Leitwalzen ausgerüstete Behälter zum Durchströmen der Wasserflüssigkeit oder Lauge angeordnet sind und über jedem Behälter unterhalb einer oberen Leitwalze ein Dampfrohr sowie ein Abstreicher sich befinden, zwischen denen das über die Leitwalzen im Zickzack geführte Gewebe hindurchgeführt wird. Der ausführlich beschriebene Apparat wird von der Firma J. P. Bemberg in Barmen-R. gebaut.

Massot. [R. 3943.]

Die elektrische Gasierung der Fäden. (Monatsschr. f. Text.-Ind. 24, 303 [1909].)

Die Gasierung hat den Zweck, den Flaum, welcher die Fäden bedeckt, durch eine rasche äußerliche Verbrennung zu entfernen. Man erreichte dies bisher bekanntlich durch Absengen mit Gasflammen. Neuerdings verwendet man elektrische Gasierungen, indem man die Hitze benutzt, die aus einem weißglühenden elektrischen Leiter ausströmt. Die Verwendung des elektrischen Stromes ist durch G in ermöglicht worden, welcher als weißglühenden Körper eine lange Metallröhre von runder oder ovaler Form verwendet, die der Länge nach geteilt ist, um das Einführen und Verknüpfen der Fäden zu ermöglichen. Nach einer detaillierten Beschreibung der gesamten apparativen Vorrichtungen und der Handhabung des Prozesses werden die Übelstände bei der Gasierung mit Gas beleuchtet. Als Vorteile der elektrischen Gasierung werden besonders die calorische Ausnutzung, die Gleichförmigkeit der Wirkung und die leichte Regulierbarkeit hervorgehoben. Die Gasierung farbiger Fäden wird ermöglicht, ohne daß die Färbungen alteriert werden. Tabellarisch sind die Unterschiede in den Kosten beim Sengen mit Gas und mit Elektrizität angegeben. Danach würde der Ersatz des Gases durch die Elektrizität eine durchschnittliche Ersparnis von 50% bedeuten.

Massot. [R. 4117.]

Leo Pinagel. Die Qualitätsbestimmung des Wollhaares. (Monatsschrift f. Textilindustrie 24, 289 [1909].)

Die technischen Fortschritte der letzten Jahre brachten auf dem Gebiete der Wolluntersuchungen Vervollkommnungen, die es ermöglichen, Untersuchungen vorzunehmen, wie sie früher in so eingehender Weise nicht möglich waren. Unter Qualitätsbestimmungen versteht man 1. die Ermittlung der Haarfeinheit, 2. die Bestimmung, ob das Haar vom gesunden oder vom kranken Schaf herrührt, und 3. die Bestimmung seiner Herkunft. Der Verf. empfiehlt, zur Begutachtung dieser Punkte die mikrophotographische Aufnahme des Haares gleichzeitig mit der des Maßes unter Anwendung eines Projektionsmikrometerokulares der Firma C. Zeiß und bringt in diesem Sinne wohlgelungene Mikrophotographien. Wenn man schon aus den mehr oder weniger gleichwertigen Maßbestimmungen der

einzelnen Haare einen Schluß auf den Normalzustand des Haarwuchses ziehen kann, ist bei der Beurteilung, ob das Haar vom gesunden oder kranken Tiere stammt, die mikrophotographische Aufnahme das zuverlässigste Beweismittel. Der Verf. führt zwei der Praxis entnommene Fälle an, wobei es sich um eine Qualitätsbestimmung von Kammgarnen handelt, sowie die Untersuchung eines Materiales, bei dem es sich um Mischung verschiedener Provenienzen handelte. Gute mikrophotographische Aufnahmen illustrieren auch hier die Darlegungen.

Massot. [R. 4116.]

Hefnrich Salvaterra, Wien. Beschwerungsverfahren für Seide unter Verwendung eines Gemisches von Zinntrichlorid mit Zinksalzen. Abänderung des Verfahrens gemäß Patent 214 372, dadurch gekennzeichnet, daß dem Beschwerungsbade für die Seide außer den Metallsalzen Weinsäure und Salzsäure zugesetzt werden.

Während bei dem Verfahren des Hauptpatentes zuerst mit einer Zinnchlorid-Zinksulfatlösung und dann mit einem zweiten Bad von Weinsäure behandelt wird, wird bei vorliegendem Verfahren in einem einzigen Bade mit Zinnchlorid, Zinksulfat, Weinsäure und Salzsäure behandelt, wodurch das Verfahren vereinfacht und eine Ersparnis an Weinsäure erzielt wird. Gegenüber dem Verfahren des franz. Patentes 258 869, bei welchem die Seide zunächst mit Pinksalz behandelt, dann gewaschen, mit Natriumphosphat behandelt, wieder gewaschen und mit Zinksulfat nachbehandelt wird, ist das vorliegende Verfahren einfacher und liefert außerdem ein durch seinen großen Glanz wertvolleres Endprodukt. Auch gegenüber der nach dem franz. Pat. 372 279 vorgeschlagenen Behandlung mit Zinksulfat-Zinnchloridlösung, Waschen mit Wasser und Nachbehandlung mit Natriumphosphat erhält man ein wesentlich besseres glänzendes Produkt, während das nach dem älteren Verfahren erhaltene trübe und holzig im Griff wird. (D. R. P. 215 702. Kl. 8m. Vom 8./1. 1908 ab. Zusatz zum Patente 214 372 vom 20./9. 1907. Diese Z. 22, 2355 [1909].)

Kn. [R. 4214.]

[Geigy]. Verfahren zur Herstellung eines zur weiteren Beschwerung mit Zinn chargierter Seide besonders geeigneten Kondensationsproduktes aus Catechin mit Catechugersäure, darin bestehend, daß man das im Handel unter dem Namen Gambir bekannte Gemisch von Catechin und Catechugersäure oder eine aus den genannten Körpern künstlich hergestellte Mischung in beliebig konzentrierter Lösung längere Zeit auf 100° oder kürzere Zeit höher erhitzt und sodann auf die gewünschte Konzentration eindampft oder die Lösung unmittelbar zur Beschwerung der Seide verwendet. (D. R. P. Anm. A. 15 842. Kl. 8m. Einger. d. 15./6. 1908. Ausgel. d. 4./11. 1909.) *Kn.* [R. 26.]

A. Sanin. Der Einfluß des Kochsalzes auf den Brechweinstein und das antimongersaure Salz. (Aus dem Labor. f. chem. Technolog. der Farb- und Faserstoffe des Polytechnischen Instituts in Kiew. Z. f. Farbenind. 8, 344 [1909].)

J. Köchlin hat zuerst eine Vergrößerung der Auflösbarkeit des Brechweinsteins in Wasser bei Zusatz von Kochsalz bemerkt; M. Prudhomme hat den Versuch gemacht, dieser Erscheinung eine Erklärung zu geben. Im Gegensatz zu den Angaben

des letzteren kommt der Verf. auf Grund seiner Versuche zu der Tatsache, daß der Brechweinstein mit dem Kochsalz kein Doppelsalz bildet, sondern, daß geradezu eine Wechselersetzung zwischen diesen beiden Komponenten stattfindet. Die ausfällende Wirkung des Kochsalzes bei der Bildung des antimongerbsauren Salzes aus Tannin und Brechweinstein hat der Verf. zu einer Reaktion auf Gerbstoffe benutzt. Eine brauchbare Lösung wurde gefunden durch Mischen von 100 ccm Wasser, 20 g Brechweinstein, 20 g Kochsalz, 40 g Natriumacetat und 5 g Natriumbitartrat. Mit Hilfe einer nach dieser Vorschrift hergestellten Lösung lassen sich noch 0,004 g eines 80%igen Tannins in 1 l Wasser nachweisen. Das neue Reagens ist empfindlicher als die seither gebräuchliche, schlecht haltbare Gelatinekochsalzlösung. *Massot*. [R. 4115.]

L. Pelet-Jolivet. Über die Natur der Farbverbindungen. (Rev. mat. col. 13, 249—252 [1909].)

Verf. untersucht die Niederschläge, welche Methylenblau mit löslichem Wasserglas gibt, und ferner die Verbindungen der Pikrinsäure mit β -Naphthol. Es zeigt sich, daß der Komplex Silico-Methylenblau kein Produkt von konstanter Zusammensetzung ist, sondern daß, je mehr Methylenblau der Mischung zugefügt wird, desto mehr auch im Niederschlag sich findet. Das Wasser scheint hierbei eine bestimmte Rolle zu spielen. Mit Polyjodiden und Polysulfiden gibt das Methylenblau Absorptionsverbindungen. Auch die Verbindung von Pikrinsäure und β -Naphthol bildet sich in wechselnden Mengen, und zwar um so mehr, je mehr Säure in der Menge vorhanden ist, wobei die Wirkung vom Dissoziationsgrad der verwendeten Säure abhängt. Das β -Naphthol wirkt als Absorbens und die Pikrinsäure als absorbierter Körper. Die Absorptionserscheinungen treten also nicht nur auf in den bis jetzt von Biltz, Freundlich und Verf. beschriebenen Fällen, d. h. bei der Fixierung eines gelösten Körpers durch eine unlösliche Substanz mit absorbierenden Eigenschaften, sondern die Absorption tritt auch auf bei der Bildung kolloidaler Komplexe, wie Silico-Methylenblau, Polyjod- und Polyschwefelverbindungen sowie den Verbindungen, welche die Pikrinsäure bildet. *B*. [R. 4140.]

L. Pelet-Jolivet. Über die Theorie der Färbung. (Veröff. d. ind. Ges. Müll. 79, 143—161.)

Verf. erinnert zunächst an die bisherigen Theorien, die über das Färben aufgestellt worden sind, und bespricht insbesondere die Adsorptionstheorie, die den eigenartigen Erscheinungen, die hinsichtlich der Verteilung des Farbstoffes zwischen Flotte und Faser zutage treten, gerecht zu werden versucht, gemäß der Formel

$$x = \beta C^{\frac{1}{p}},$$

in der x die Menge des von der Faser aufgenommenen Farbstoffes, C die Endkonzentration und β sowie $1/p$ von Farbstoff und Faser abhängige Konstanten bedeuten. Verf. bespricht dann den Einfluß der Elektrolyte auf den Zustand der kolloidal gelösten Stoffe vermöge der elektrischen Ladung, die durch den Zusatz von Elektrolyten den Hydrosolen erteilt wird. Verf. ist aber auf Grund seiner Versuche zu der Ansicht gelangt, daß die Elektrolyte vor allem auf die Faser einwirken; gleichzeitig aber wird der Übergang der Farbstofflösungen in den Kolloid-

zustand durch den Elektrolytzusatz gefördert. Mit Hilfe derartiger Betrachtungen versucht Verf. den Mechanismus der Färbung zu erklären, wobei er besonders auf den Parallelismus zwischen den Erscheinungen der Berührungselektrizität und der Gel-Bildung aufmerksam macht. Verf. sucht an Hand von Beispielen das Verhalten der basischen und sauren Farbstoffe zu erklären ebenso auch gewisse Erscheinungen beim Färben von Beizen. Zum Schluß stellt Verf. einige Sätze auf: über die aus Adsorbens und Adsorptum entstehenden Adsorptionsverbindungen und über die quantitativen Verhältnisse, durch die ihre Entstehung beherrscht wird.

Bucherer. [R. 3938.]

L. Vignon. Der Einfluß des kolloidalen Zustandes auf die Färbung. (Rev. mat. col. 13, 317—319. 1./11. 1909.)

Mit Stärkekleister und Gelatinelösung sowie mit Roccellin, Fuchsin und Kongorot durchgeführte Versuche ergaben, daß Stärkekleister sich wie Baumwolle, Gelatinelösungen sich wie Wolle und Seide verhalten. *rn*. [R. 4035.]

E. Justin-Mueller. Die Kolloidchemie in der Druckereipraxis. (Z. f. Kolloide 5, 233—235. Nov. 1909. Paris.)

Vgl. Referat D. Z. 22, 2171 (1909). —*ö*. [R. 4011.]

L. Vignon. Die färbenden Eigenschaften des Bleichromats. (Rev. mat. col. 13, 316—317. 1./11. 1909.)

Gefälltes, unlösliches Bleichromat färbt Seide, Wolle und Baumwolle, man braucht jedoch eine viel größere Menge davon zur Erzielung einer gegebenen Nuance als von löslichem Farbstoff. Bleichromat fixiert sich nicht chemisch, sondern durch Molekularattraktion. *rn*. [R. 4034.]

Leo Vignon. I. Elektrische Leitfähigkeit gewisser Farbbäder. II. Über die färberischen Eigenschaften der Pikrinsäure. III. Über die färberischen Eigenschaften des Bleichromats. IV. Einfluß des kolloidalen Zustandes auf die Färbung. (Veröff. d. ind. Ges. Müll. 79, 133—142 u. 244—251.)

I. Verf. hat die elektrische Leitfähigkeit und das färberische Verhalten auf Wolle an wässrigen Lösungen von Orange II (Sulfanilsäurediazo- β -naphthol), Roccellin (1, 4-Naphthylaminsulfosäure-diazo- β -naphthol) und Fuchsin bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und gelangt auf Grund seiner Versuche zu folgenden Schlußfolgerungen: Die wässrigen Lösungen der eben genannten Farbstoffe sind stark ionisiert. Die Farbstoffe färben auf Wolle nur, wenn die elektrische Leitfähigkeit einen gewissen Betrag erreicht. In der Praxis wird dies bewirkt durch Erhöhung der Temperatur und durch Zusätze von Beizen, Salzen, Säuren, Basen usw.

II. Aus seinen Versuchen zieht Verf. folgende Schlüsse: Das Färbevermögen der Pikrinsäure bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel ändert sich mit der elektrischen Leitfähigkeit dieser Lösungen. In alkoholischer Lösung ist trotz beträchtlicher Leitfähigkeit in Gegenwart geringer Mengen Salzsäure die Farbstoffaufnahme sehr gering. Verf. nimmt ferner an, daß die Färbung der Pikrinsäure auf Wolle ein chemischer Vorgang sei, jedoch keine bloße Salzbildung.

III. Verf. hat frischgefälltes Bleichromat in

verschiedenen Suspensionsmitteln auf Wolle, Baumwolle und Seide einwirken lassen und dabei gefunden, daß der Unterschied des Fasermaterials von geringem Einfluß auf die Färbung ist. Der Verbrauch an Farbstoff ist unverhältnismäßig größer als bei Verwendung organischer Farbstoffe. Den Färbevorgang faßt Verf. als auf Molekularanziehung beruhend auf, wobei das feinverteilte Bleichromat den ultramikroskopisch kleinen Teilchen von Pseudolösungen vergleichbar sei.

IV. Hinsichtlich der physikalischen Beschaffenheit, d. h. wegen ihrer großen Oberflächenentwicklung, lassen sich nach Ansicht des Verf. die Textilfasern den Kolloiden vergleichen. Zur Aufklärung der Färbevorgänge hat er daher zwei kolloidale Substanzen, Gelatine und Stärke, mit Roccellin, Fuchsin und Kongorot gefärbt. Wie vorauszu- sehen, verhält sich die Stärke den Pflanzen-, die Gelatine den Tierfasern analog. Auch hierbei glaubt Verf. den doppelten Einfluß der Molekular- anziehung und der chemischen Konstitution nach- weisen zu können. *Bucherer.* [R. 3937.]

E. F. Kur, Prestwich bei Manchester [Engl.]

1. Verfahren zur Herstellung von Farbstofflösungen in verdickter Form zum Färben, Pflichten und Drucken mit Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoffen Xanthogen- stärkeester in wässriger Lösung beimischt.

2. Abänderung des Verfahrens gemäß An- spruch 1 zur Herstellung von Farbstofflösungen, insbesondere für Druckzwecke, dadurch gekenn- zeichnet, daß man vor dem Lösen des Schwefel- farbstoffs in Xanthogenstärkeester die Sulfide, welche Kupferwalzen schwärzen, durch Zusatz wasserlöslicher Peroxyde zerstört. —

Das Verfahren ermöglicht eine weitergehende Abänderung der Mengenverhältnisse nach der ge- wünschten Intensität der Farbe, als wenn Schwefel- natrium als Lösungsmittel verwendet ist, bei wel- chem dies nicht möglich war, weil beim Trocknen eine Krystallisation auf den Garnen stattfand. Es fällt daher auch bei vorliegendem Verfahren das Waschen und Trocknen nach der Färbung vor dem Schlichten fort. Von dem Verfahren zum Fixieren mittels Viscose ist das vorliegende dadurch unter- schieden, daß eine chemische und nicht nur eine mechanische Einwirkung stattfindet. (D. R. P. 217 237. Kl. 8m. Vom 19./6. 1908 ab. Priorität vom 21./8. 1907 auf Grund der Anmeldung in Großbritannien.) *Kn.* [R. 199.]

R. Willstätter und H. Kubli. Über die Polymeri- sation von Chinondiimin. (Berl. Berichte 42, 4135—4151. 6./10. 1909. Zürich.)

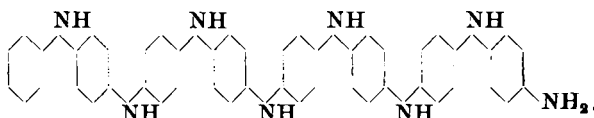
Phenylchinondiimin kondensiert sich leicht zu einem blauen Dimeren, dem Emeraldin von Will- stätter und Moore, das durch weitere Kon- densation Anilinschwarz liefert und indamin- oder anilidochinonartig konstituiert ist. Es wurde nun die Polymerisation bei Phenylchinondiimin mit besetzter Parastelle untersucht, nämlich beim Chinontolyldiimin und der entsprechenden Anisyl- verbindung. Diese Imine sind unfähig zur Emeral- dinbildung, man erhält aber bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung der Imine trimolekulare Imine, die vom Emeraldin sehr verschieden sind. Aus Phenylchinondiimin entsteht ein gleichartiges Trimeres, frei von Emeral-

din, bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Imin und viel Aminodiphenylamin in alkoho- lischer Lösung. Emeraldin enthält nur Para- verknüpfungen, im trimeren Imin ist ein einziger Kern orthosubstituiert, auch den Trimeren der parasubstituierten Phenylchinondiimine werden anilidochinonartige Formeln zugeschrieben. Für das rote Imin (Willstätter und Moore, Berl. Berichte 40, 2667 und 2684) wird eine Kon- stitutionsformel aufgestellt und es werden die Homologen aus p-Oxydiphenylamin und p-Amino- phenyl-p-tolylamin sowie p-Aminophenylanisidin beschrieben. *rn.* [R. 3893.]

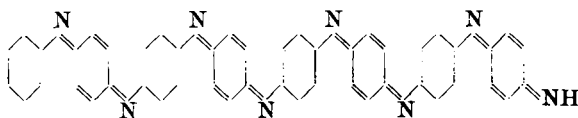
R. Willstätter und St. Dorogi. Über Anilinschwarz.

III. (Berl. Berichte 42, 4118—4135. 6./11. 1909. Zürich.)

Auf Grund der Tatsache, daß Anilinschwarz fast quantitativ Benzochinon liefert, und bei der Hydro- lyse $\frac{1}{8}$ des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten wird, hatten die Verff. für die Leukobase des Anilinschwarz die Formel aufgestellt



Das wasserstoffreichste Anilinschwarz, das dar- gestellt werden kann, entsteht durch Verbrauch von $1\frac{1}{4}$ Atom Sauerstoff auf 1 Mol. Anilin, es ist ein dreifach chinoides Derivat der Leukobase nach der Formel $C_{48}H_{36}N_8$. Der wenigst oxydierte Farbstoff, der als Base blau, in Salzform grün ist und mit schwefliger Säure hellgrün wird, läßt sich durch Oxydation in ein vierfach chinoides Anilin- schwarz



überführen, dessen Farbe viel dunkler ist und durch Schwefeldioxyd nicht stark beeinflusst wird. Stellt man die Basen in Chlorwasserstoffatmosphäre auf, so hält die dreifach chinoid Substanz 4, die nach- oxydierte nur etwa $2\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure zurück. Aus dem Salz wird durch Ammoniakgas das drei- fach chinoid Schwarz unverändert wieder her- gestellt, das vierfach chinoid hat aber 1 Mol. Chlorwasserstoff im Kern addiert und liefert mit Ammoniak eine Anilinschwarzbase, die 1 Atom kerngebundenes Chlor enthält. Das hydrolysierte dreifach chinoid Schwarz ist weit dunkler gefärbt als das Ausgangsprodukt, durch Nachbehandlung mit Hydroperoxyd gibt es das hydrolysierte vier- fach chinoid Produkt, das vollkommenste der verschiedenen Anilinschwarz, das durch Schwefel- dioxyd nicht verändert wird. *rn.* [R. 3892.]

Henri Schmid. Das Fuscaminbraun. (Färber-Ztg. [Lehne] 20, 333 [1909].)

Das unlösliche durch Oxydation auf der Faser er- zeugte Paraminbraun hat sich von Anfang an in der Praxis sowohl als direkte Aufdruckfarbe, als auch als ätzbare Klotzfarbe gut eingeführt, nament- lich der einfachen Fabrikationsweise, der Soli- dität und der leichten Ätzbarkeit halber. Der

Wunsch, auch über ein gelbstichiges Braun zu verfügen mit gleich guten Eigenschaften veranlaßte, eine Reihe von anderen aromatischen Amino-Verbindungen in ähnlicher Weise auf dem Stoff der Oxydation zu unterziehen, und es erwies sich hierbei das m-Aminophenol als eine Base, die ein braunes, gelb nuanciertes, im Ton vom Paraminbraun total abweichendes Oxydationsprodukt liefert. Man bedient sich zur Entwicklung der Farbe des gleichen Verfahrens, wie es beim Dampfnilinschwarz üblich ist, oder man oxydiert die freie wasserlösliche Base in Gegenwart von Chlorammonium oder Ammoniumnitrat mit Natriumchlorat unter Mithilfe von Ammoniumvanadat durch Dämpfen. Das m-Aminophenol wird heute von der Bad. Anilin- und Sodafabrik unter dem Namen *Fuscamin G.* in nahezu reinem Zustand geliefert (D. R. P. 210 663, Ref. S. 1520). Dasselbe hat die schätzenswerte Eigenschaft, in stark verdünnter, d. h. an Base armen Farben noch sehr gute egale Hellschattierungen zu erzeugen. Auf Seide gibt *Fuscamin* schöne brauchbare Färbungen, die sich mittels Kaliumsulfid und Natriumacetat weiß und durch diese Salze im Verein mit basischen Farbstoffen, wie Rhodamin, Auramin, Methylenblau bunt reservieren lassen. Nach Versuchen der Bad. Anilin- und Sodafabrik können an Stelle von Aminophenol 1, 2 auch andere Aminooxyverbindungen zu demselben Zwecke Verwendung finden, z. B. die Metaaminokresole. Die $C_6H_3(CH_3, OH, NH_2)$ 1, 2, 4 oder 1, 4, 2 geben hierbei Braunnuancen mit noch ausgesprochenerem Gelbstich als das Metaamidphenol. Ein brauchbares Nuancierelement für das *Fuscaminbraun* ist das Orthoaminophenol, wenn auch die geringe Löslichkeit der Base nur eine der Quantität nach beschränkte Verwendung gestattet. Von größtem Interesse sind die Färbungen, welche entstehen, wenn man Gemenge von *Paramin extra* und *Fuscamin G.* in verschiedenen Verhältnissen auf der Faser der Oxydation unterwirft. *Mascol.* [R. 3941.]

[C]. **Verfahren zur Erzeugung echter grüner Färbungen auf Baumwolle**, darin bestehend, daß man die aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 2 Mol. 1.8.4.6-Aminonaphtholdisulfosäure in saurer Lösung gebildeten Farbstoffe, die den Eintritt von zwei weiteren Molekülen einer Diazoverbindung gestatten, auffärbt und die Färbung mit einer Diazoverbindung behandelt. —

Die als Ausgangsmaterial dienenden Farbstoffe färben Baumwolle in violetten, aber sehr empfindlichen Tönen, während die durch die Entwicklung erhaltenen grünen Färbungen hervorragend wasch-, säure- und lichtecht sind. Von den Färbungen aus dem Farbstoff aus tetrazotiertem Tolidin und 1.8.3.6-Aminonaphtholdisulfosäure, mit p-Nitrodiazobenzol entwickelt (engl. Pat. 5122/97), unterscheiden sich die vorliegenden Färbungen nicht nur im Farbton, sondern sind auch besonders gegen Wäsche und Licht echter. (D. R. R. Nr. 216 638. Kl. 8m. Vom 20./9. 1908 ab.) *Kn.* [R. 4154.]

Gustav Ulrich, Brünn [Österr.]. Verfahren zum Nachchromieren von Färbungen auf Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von Milchsäure und Ameisensäure zur Anwendung bringt. —

Die aus der engl. Patentschrift 14 480/05

bekannten Vorteile der Ameisensäure bei Chrombeizen, welche darin bestehen, daß die Chromsäureverbindungen langsam und gleichmäßig reduziert und die Beizbäder erschöpft werden, werden bei der Fixierung größerer Mengen von Chrom in kürzerer Zeit, insbesondere also bei Nachchromierungsverfahren, nicht erreicht. In Gegenwart von Milchsäure wird dagegen nach vorliegendem Verfahren auch in solchen Fällen Ameisensäure mit Vorteil verwendet. (D. R. P. 217 236. Kl. 8m. Vom 14./6. 1908 ab.) *Kn.* [R. 200.]

[**Weiler-ter Meer.**] **Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen**, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefelfarbstoffe, frei von Schwefel und Polysulfid, mit Monosulfid allein oder unter Zugabe von sehr wenig Wasser erwärmt, starke Natronlauge und geeignete Verdickung hinzufügt und die so erhaltene Masse als Druckpaste verwendet. —

Bei den meisten Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen wird die Anwesenheit von Schwefelalkalien in den Druckpasten vermieden, um die Schwärzung der Kupferwalzen zu hindern. Nach vorliegendem Verfahren kann der Aufdruck in Gegenwart von Schwefelalkalien erfolgen, ohne daß eine Schwärzung eintritt. Wesentlich ist der möglichste Ausschluß von Wasser und dessen Ersatz durch Äthylalkohol, Glycerin u. dgl. Freier Schwefel oder Polysulfid muß durch Zugabe von Sulfiten unschädlich gemacht werden. Man erhält sehr intensive und echte Drucke. (D. R. P. 216 900. Kl. 8n. Vom 13./12. 1906 ab.) *Kn.* [R. 4301.]

Jules Brandt. Über die Erzeugung von Nigrosinen und ähnlichen Farbstoffen auf der Faser. (Pli cacheté Nr. 1027 v. 16./3. 1898. Bericht dazu von *René Federmann*. Veröff. d. ind. Ges. Mülh. 79, 251—254.)

Beim Erhitzen wässriger oder alkoholischer Lösungen von p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat entsteht ein Nigrosin. Verf. hat gefunden, daß kurzes Dämpfen eines mit der Nitrosoverbindung bedruckten Gewebes diese Nigrosine nur in Gegenwart nicht flüchtiger organischer Säuren (Citronensäure, Oxalsäure) entstehen läßt. Er wendet, um gleichzeitig ein besseres Anhaften des erzeugten Farbstoffes zu bewirken, Tannin als Säure und Beize an und zieht dann nach der Entwicklung durch ein Brechweinstein- und Kreidebad. Durch Zusatz von Reduktionsmitteln zu den entsprechenden Druckfarben lassen sich leicht auf dem mit der Nitrosoverbindung geklotzten Gewebe Weiß- und Buntreserven erzeugen. Das p-Nitrosodiäthylanilin und das p-Nitrosomonoäthyl-o-toluidin geben ähnliche Farbstoffe. *Bucherer.* [R. 3934.]

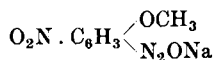
Edmond Bourcart. Über das Nitrosamin des p-Nitro-o-Anisidins. (Pli cacheté Nr. 1798 v. 2./1. 1908. Bericht dazu von *C. Favre*; Veröff. d. ind. Ges. Mülh. 79, 175—178.)

Verf. hat sich gleichfalls mit der Diazoverbindung des p-Nitro-o-Anisidins beschäftigt und dabei sein Hauptaugenmerk auf die Vorgänge gerichtet, die sich bei der Bildung des Azofarbstoffs aus Nitrosamin und Naphthol auf der Faser abspielen. Bemerkenswert ist die Eigenschaft des neuen „Nitrosamins“ viel leichter mit Naphthol zu kupplern als das ältere, aus p-Nitranilin erhältliche Antidiazotat. Die Kupplung erfolgt selbst in v e r -

dünntem Alkali. Es ist deshalb nötig, zur Erzeugung einer (einige Tage) haltbaren Druckfarbe derselben hinreichende Mengen von Ätzalkali einzuverleiben. Gleichzeitig aber werden, um die spätere Entwicklung des Farbstoffs auf der Faser in kurzer Zeit zu ermöglichen, der Druckfarbe weiterhin solche Substanzen zugesetzt, die beim Eintrocknen, d. h. bei höherer Konzentration, das überschüssige Alkali verbrauchen, also esterartige Verbindungen wie Ricinusöl, K-Äthylsulfat, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff. Die Entwicklung des Farbstoffs erfolgt durch bloßes Liegenlassen des bedruckten Gewebes, da Dämpfen auffälligerweise den Ton bräunt und daher unbrauchbar macht. Die Ätzung von Indigogrund erfolgt wie bei Dziejowski durch Zusatz von Bichromat zur Druckfarbe und nachheriges Säuren. *Bucherer.* [R. 3933.]

Ch. Dziejowski und Mitarbeiter. Über das Nitrosamin des p-Nitro-o-Anisidins. (Plis cachetés Nr. 1748, 1749, 1752, 1763, 1770, 1831. Bericht dazu von Camille Favre und Martin Battégay. Veröff. d. ind. Ges. Mülh. 79, 169—174.)

Die verschiedenen Abhandlungen des Verf. und seiner Mitarbeiter behandeln 1. die Erzeugung des Nitrosamins und seine Eigenschaften, 2. seine Anwendungen in Verbindung mit β -Naphthol a) auf weißem Gewebe, b) als Reserve unter Anilinschwarz und Paraminbraun, c) als Ätze auf Indigogrund. Verf. hat gefunden, daß man beim Ersatz des p-Nitranilins durch das p-Nitro-o-Anisidin zu einem Nitrosamin



gelangt, das mit β -Naphthol gekuppelt ein Rot liefert, das dem älteren Pararot in bezug auf Reinheit des Tones und Blaustich weit überlegen ist. Die Herstellung des Nitrosamins erfolgt in der üblichen Weise durch Eingießen der Diazoniumlösung in überschüssige Natronlauge. Durch Zusatz von Na-Aluminat läßt sich die Beständigkeit des Nitrosamins erhöhen. Das Rot wird allerdings weniger blaustichig, aber lebhafter. Beim Reservieren des Anilinschwarz wird das Gewebe zunächst mit der Mischung aus Nitrosamin und Naphtholat bedruckt, alsdann durch Verhängen bei 30—40° das Rot entwickelt und dann erst eine Anilinschwarzemischung aufgedruckt und das Schwarz in üblicher Weise erzeugt. Bei der Herstellung von Ätzen auf Indigogrund verfährt man in der Weise, daß man das hinreichend alkalische Nitrosaminaphtholatgemisch mit Bichromat versetzt unter Zusatz der Oxyde des Zn, Al oder Cr, welche eine Erhöhung der Lebhaftigkeit und Seifenechtheit des Rots bewirken. Nach dem Trocknen und kurzen Dämpfen im Mather-Platt nimmt man in üblicher Weise durch das Oxalschwefelsäurebad.

Bucherer. [R. 3932.]

Felix Binder. Chromdinitrosoresorcingrund, geätzt mit Alkalisulfit in Gegenwart von Farbstoffen. (Pli cacheté Nr. 1005 v. 2./12. 1897. Bericht dazu von Edmond Bourcart; Veröff. d. ind. Ges. Mülh. 79, 161—164.)

Den wesentlichsten Teil der Ätze bildet eine Mischung aus 250 g Bisulfit von 38° Bé. mit 50 g Natronlauge von 38° Bé., d. h. eine nahezu äquimolekulare Mischung von neutralem Sulfit und Bisulfit. Außer dieser Ätze ist nach Angabe des Verf. für das Chromdinitrosoresorcin auch Chlorat und Blutlaugensalz verwendbar, ferner lassen sich Tanninfarben der Ätze beigegeben; in diesem Falle erfolgt die Neutralisation des Bisulfits mittels Ammoniak. Verf. gibt zum Schluß für eine Reihe von Farbstoffen und Ätzen genauere Vorschriften.

Bucherer. [R. 3936.]

Karl Raczkowski. Weißreserven unter Indanthrenfarben mittels roten Blutlaugensalzes in Verbindung mit dem Anilinschwarzdruck. (Pli cacheté Nr. 1493 v. 23./8. 1904. Bericht dazu von M. Battégay. Veröff. d. ind. Ges. Mülh. 79, 91 f.)

Verf. bewirkt das Reservieren der mittels Eisenvitriol und Zinnsalz in Lösung gebrachten Küpenfarbstoffe durch rotes Blutlaugensalz, das nach seinen Angaben ein besseres Weiß liefert als Chlorat, Bichromat oder gelbes Blutlaugensalz. Auch wird die Faser mehr geschont als bei Verwendung des Chlorat-Blutlaugensalzgemisches.

Bucherer. [R. 3935.]

E. Hastaden. Schattierungsfarben. (Färber-Ztg. [Lehne] 20, 335, 1909.)

An den Färber treten sehr häufig Anforderungen heran, schöne, vollkommen gleichmäßig abgestufte Schattierungsfarben zu liefern. Scheinbar ist bei der Ablieferung der Garne eine große Egalität und eine gleichmäßige Abstufung in den Farben vorhanden. Werden die Garne jedoch gespült und geschert, so stellen sich schon leicht Differenzen ein, und nach dem Weben kann man oft in den Stücken eine mehr oder weniger große Anzahl von hellen oder dunkleren Stellen in den Schattierungsfarben wahrnehmen. Auch die Schlichtemasse bedingt leicht kleine Veränderungen in der Nuance der Farben. Jedes Garn einer anderen Baumwollmischung und Drehung färbt sich etwas anders, und man bekommt selten zur Färbung der Schattierungsfarben ein vollkommen gleiches Garn, gleich in der Mischung und gleich in der Drehung. Ergibt nun eine genaue Musterung einer Farbpartie, daß eine Nachhilfe nötig ist, so sind große Kenntnis der Ausgiebigkeit der Farbstoffe und die Fähigkeit, schnell und leicht die Farbstoffe, die zur Nachhilfe erforderlich sind, auszuwählen, zwei Haupterfordernisse. Der Verf. führt in seinen Darlegungen einige Schattierungen an, die er lange hindurch gefärbt hat, ohne Anstände zu erhalten. Die Einzelheiten sind aus dem Originalartikel zu ersehen.

Massol. [R. 3942.]

Berichtigung. In Heft 2, Aufsatz von Drawe: „Zusätze für die Wasserreinigung“, Seite 53, rechte Spalte, Zeile 13 von unten ist zu lesen: $d = (\text{Hc} - \text{Hg}) \frac{8}{5}$; 2,8 statt $d = (\text{Hc} - \text{Hg}) \frac{8}{5}$.