

chemiker oder Coloristen wissenschaftlich voll durchgebildete Praktiker sein, und auch hier müßte die Bezahlung einen Ausgleich für die längere Ausbildungszeit bieten. —

Zum Schlusse der Wanderversammlung vereinigten sich fast sämtliche Teilnehmer zu einem gemeinschaftlichen Abendessen im Europäischen Hofe in Krefeld. — [V. 59.]

## Referate.

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

**C. Paal und W. Hartmann.** Die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs durch katalytische Absorption. (Berl. Berichte 43, 243—288. [Dezember 1909] Januar 1910.) Ein Gemisch von Natriumpikrat und Palladiumhydrosol hat sich als sehr geeignetes Absorptionsmittel für Wasserstoff erwiesen (Berl. Berichte 41, 808 und 42, 3930). Das Palladiumhydrosol wirkt dabei als Katalysator, indem es den aufgenommenen Wasserstoff sofort auf das sehr leicht reduzierbare Pikrat überträgt, bis alles Pikrat reduziert, oder sämtlicher verfügbare Wasserstoff verbraucht ist. Die Absorptionsflüssigkeit wird hergestellt durch Auflösen von 2,74 g Natriumpikrat und 2,2155 g eines Palladiumhydrosols (zu beziehen von Kalle & Co., Biebrich a. Rh.) mit 67,36% Pd. Die Absorption wird in einer Gaspipette von etwas veränderter Form vorgenommen, wobei als Sperrflüssigkeit Quecksilber benutzt wird. Sauerstoff, Kohlenoxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe müssen vorher entfernt werden, die beiden ersten durch die üblichen Absorptionsmittel, die Kohlenwasserstoffe durch Oxydation mit Bromwasser. Stickstoff sowie Äthan und Methan werden nicht absorbiert.

Wr. [R. 846.]

**J. A. Saucher.** Neue volumetrische Methode zur Kupferbestimmung. (Bll. Soc. chim. [4] 7, 9—17. [Sept. 1909] Januar 1910.) Die Methode beruht darauf, daß unter gewissen Bedingungen beim Auflösen von Ferrocyanokupfer in Cyankalium die verbrauchte Cyankaliummenge der vorhandenen Menge an Ferrocyanokupfer genau proportional ist und die braune Färbung des Ferrocyanokupfers in dem Moment verschwindet, wo die erforderliche Menge Cyankalium zugesetzt ist. Eisen, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, sowie Ammoniak und dessen Salze dürfen nicht zugegen sein und müssen vorher entfernt werden. Zur Ausführung der Bestimmung braucht man eine 10%ige Ferrocyanalkaliumlösung, eine 1%ige neutrale Kupferlösung (Nitrat) und eine Cyankaliumlösung, (6,5 g KCN im Liter), die gegen die Kupferlösung eingestellt ist. Zur Einstellung gibt man 10 ccm der Kupferlösung in einen kleinen Erlenmeyerkolben und setzt 1 ccm der 10%igen Ferrocyanalkaliumlösung hinzu. Sodann läßt man tropfenweise Cyankaliumlösung zulaufen, bis die braune Farbe der Lösung in Grün gelb umschlägt. (NB. Zum Vergleich stellt man sich aus 10 ccm Wasser und 1 ccm Ferrocyanalkaliumlösung eine Normalfärbung her.) Die Kupferbestimmung wird genau so ausgeführt, wie diese Einstellung. Man verwendet aber nicht mehr als 0,1 g Kupfer, da sonst der Umschlag undeutlich wird. Die zu untersuchende Kupferlösung muß natürlich genau neutral sein.

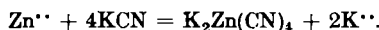
Wr. [R. 457.]

**J. M. Taylor.** Schnellmethode zur Bestimmung von Zink in Gegenwart von Eisen. (J. Soc. Chem. Ind. 28, 1294 [1909].) Zink läßt sich neben Eisen titrimetrisch bestimmen mittels Bicarbonat. Fällt man Zink in neutraler Lösung mit Schwefelwasserstoff, so wird Säure frei. Eisen bleibt in Lösung. Die Säure läßt sich mit Bicarbonat titrieren. Der Endpunkt ist erreicht, wenn sich die Flüssigkeit infolge der beginnenden Eisensulfidbildung schokoladenbraun färbt. Notwendig ist, daß Kupfer, Blei, Wismut vorher entfernt werden und daß Eisen in Oxydulform vorliegt. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden.

Kaseltz. [R. 399.]

**E. Rupp und F. Lehmann.** Über die titrimetrische Trennung von Quecksilber und Silber. (Chem. Ztg. 34, 229 u. 230. 5./3. 1910.) Mercurion läßt sich wie Silber mittels Rhodanlösung titrieren. Zieht man vom Ergebnis der Gesamttitration beider das Ergebnis der einen ab, so ist das Ergebnis der anderen rechnerisch leicht festzustellen. Die Gay-Lussac'sche Titration des Silbers ist als Spezialtitration in diesem Falle nicht brauchbar. Dagegen läßt sich das Quecksilber für sich leicht durch die von den Verff. schon veröffentlichte jodometrische Quecksilberbestimmung titrieren. Die Methode besteht darin, daß die chloridfreie Quecksilbersalzlösung mit Jodkalium zu Quecksilberjodidjodkalium umgesetzt, dieses mit alkalischer Formaldehydlösung reduziert und nach dem Ansäuern mit Essigsäure das metallische Quecksilber mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung wieder in Quecksilberjodid verwandelt wird. Verff. beschreiben noch die praktische Ausführung ihrer Methode eingehend und belegen ihre Verwendbarkeit mit den Resultaten einer Reihe von Versuchen. —ö. [R. 1181.]

**E. Rupp.** Neue volumetrische Methoden zur Bestimmung von Zink und Blei. (Chem.-Ztg. 34, 121. 8./2. 1910.) Die Zinkbestimmung beruht auf der Umsetzung von Zinkion zu dem komplexen Zinkcyanalkalium:



Die Ausführung ist analog der Liebig'schen Silbertitration. Die Beobachtung des Reaktionsendpunktes [Trübung durch  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ] wird durch einen geringen Ammoniumsalzzusatz wesentlich erleichtert. Die Titration gestaltet sich wie folgt: 10—20 ccm der ca. halbnormalen Cyankalium- oder Cyannatriumlösung werden mit wenig Wasser und einer Messerspitze voll Chlorammonium versetzt und unter Umschwenken so lange mit der säurefreien, etwa 0,2—0,8%igen Zinklösung titriert, bis eine bleibende Trübung auftritt. Die Cyanidlösung wird in analoger Weise auf eine Lösung von 35,944 g Zinksulfat im Liter eingestellt, indem man 20 ccm der Cyanidlösung nach Zusatz von 0,3 g Chlorammonium mit der Zinklösung bis zur bleibenden Trübung titriert. — Blei wird in ähnlicher Weise bestimmt, indem man es mit überschüssigem Cyanid

ausfällt, abfiltriert und den Überschuß des Cyankaliums zurückmißt: 25 ccm Halbnormalcyankaliumlösung werden mäßig verdünnt und dann mit 20 ccm einer säurefreien 1–5%igen Bleinitratlösung versetzt. Nun verdünnt man auf 100 ccm, läßt 5–10 Minuten stehen, filtriert durch ein trockenes Filter und mißt in 50–75 ccm des Filtrats mit Halb- oder Viertelnormalsäure und Methylorange als Indicator den Cyanidüberschuß zurück. Die Cyankaliumlösung wird natürlich auch acidimetrisch eingestellt. *Wr.* [R. 932.]

**H. Großmann und L. Hölter.** Über eine neue volumetrische Bestimmung des Zinks und Cyans. (Chem.-Ztg. 34, 181–182. 22./2. 1910.) Verff. benutzen zur Zinkbestimmung die gleiche Reaktion, wie sie E. R u p p (s. vorst. Ref.) beschrieben hat, der Zink in neutraler, wässriger Lösung mit Cyankalium bei Gegenwart von Ammoniumchlorid titriert, bis ein weißer Niederschlag auftritt. Die neue Methode unterscheidet sich von der genannten dadurch, daß hier das Verschwinden eines Niederschlages von Silberjodid als Merkmal für die Beendigung der Reaktion benutzt wird. Die Cyanbestimmung wird mit einer Nickellösung von bekanntem Gehalt ausgeführt, wobei ganz analog der R u p p schen Zinktitration das Auftreten einer Trübung das Ende der Reaktion anzeigt. *Sf.* [R. 1183.]

**G. Bertrand und H. Agulhon.** Über den Nachweis sehr kleiner Mengen Bor im Organismus und in komplexen Gemischen. (Bll. Soc. chim. 7, 90–99. [Dezember 1909] Februar 1910.) Die, wenn nötig, alkalisch gemachte Substanz wird verascht und die Borsäure als Methylester übergetrieben. Dieser wird in einem mit Normalsodalösung beschickten Platintiegel aufgefangen. Durch Eindampfen dieser Lösung entfernt man den Alkohol und führt das Methylborat in Natriumborat über. Der Nachweis des Bors geschieht entweder durch die Curcuma-reaktion oder die Flammenfärbung. Zur Ausführung der Curcuma-reaktion neutralisiert man den alkalischen Rückstand mit Salzsäure, gibt einen Tropfen überschüssige Salzsäure hinzu und gießt die nicht mehr als 1 ccm betragende Lösung in ein flaches Porzellanschälchen. In die Lösung legt man einen kleinen Streifen höchst empfindliches Curcumapapier und zwar so, daß dieser am Ausguß etwa  $\frac{1}{2}$  cm weit herausragt. Nun bedeckt man die Schale mit einem Uhrglas und läßt stehen. Je nach der Menge des vorhandenen Bors färbt sich das herausragende Ende des Papierstreifens nach einigen Minuten oder mehreren Stunden orangerot. Taucht man den Streifen in  $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniaklösung, so geht die orangerote Farbe in Blauviolett über. Diese Reaktion tritt noch bei  $\frac{1}{2000}$  mg Bor ein, man muß jedoch das Papier 24 Stunden lang in der Borlösung liegen lassen. — Zur Ausführung der Flammenfärbung versetzt man den borathaltigen alkalischen Rückstand mit 1 bis 2 Tropfen reiner Schwefelsäure und etwas reinem Calciumfluoridpulver und verreibt alles zu einer schwerflüssigen Paste. Bringt man etwas von dieser Paste an eine Wasserstoffflamme, so färbt sich diese charakteristisch grün. Im Spektroskop erscheinen drei breite, fast gleich weit voneinander entfernte grüne Bänder. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion liegt bei 0,004 mg Bor.

Durch besondere Vorsichtsmaßregeln läßt sich die Empfindlichkeit so weit erhöhen, daß noch 0,0005 mg Bor spektroskopisch nachgewiesen werden können.

*Wr.* [R. 930.]

**F. Částek.** Die Bestimmung des Bleies in Erzen mit Hilfe der Schleudermaschine. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 57, 684–685. November 1909. Příbram. [Schluß zu Ref. 3896 in dieser Zeitschr. 23, 79].) Bei ärmeren Erzen (unter 35% Blei), bei welchen Einwagen von wenigstens 1 g benutzt werden können, gibt die Schleudermethode gut übereinstimmende, gewöhnlich etwas zu hohe Resultate. Bei reicheren Erzen sind die Resultate nicht mehr verlässlich. Wird jedoch der Ablesefehler durch Verlängerung des kalibrierten Röhrchens und der durch die ungleichmäßige Verdichtung des Niederschlages hervorgerufene Fehler durch Erhöhung der Schleudergeschwindigkeit vermindert, so können auch bei Erzen mit mehr als 35% Blei genaue Resultate erzielt werden. — Als Leitprobe muß ein den zu untersuchenden Erzen ähnliches Erz verwendet werden, dessen Bleigehalt sehr genau auf analytischem Wege bestimmt worden ist. — Bei Durchführung von vielen Proben kann die Berechnung der Gehalte durch graphische Darstellung der Ablesungen vereinfacht werden. *Wr.* [R. 458.]

**Et. Barral.** Eine Fehlerquelle bei der Ammoniakbestimmung. (Bll. Soc. chim. 7 [4], 8–9. [Dez. 1909] Januar 1910.) Verff. hat im modifizierten Schloesingerschen Apparat, dessen Kühlrohr aus Zinn bestand, Ammoniakbestimmungen ausgeführt und gefunden, daß dieses Zinnrohr, wenn es neu ist, beträchtliche Mengen Ammoniak absorbiert, während granuliertes Zinn diese Eigenschaft nicht oder nur in sehr geringem Maße zeigt. Nach mehrmaligem Gebrauch war die Absorption von Ammoniak durch die Zinnröhre praktisch gleich Null. Barral führt die Erscheinung auf in der Röhre enthaltenes Fett und zum kleineren Teile auf Vorhandensein von etwas Zinnoxid zurück. *Wr.* [R. 456.]

**S. Goldschmidt.** Nachweis von Salpetersäure neben Brom-, Jod- und Ammoniakverbindungen. (Chem.-Ztg. 34, 267. 15./3. 1910. Kopenhagen.) Gewöhnlich bestimmt man die Salpetersäure neben Brom- und Jodverbindungen als Ammoniak, nachdem man zuvor das etwa vorhandene Ammoniak entfernt hat, oder man beseitigt Brom und Jod und weist die Salpetersäure als Stickoxyd in Ferrosulfat nach. Verff. beschreibt ein anderes Verfahren, das sich bei den bisher angestellten Versuchen als vollständig verlässlich erwiesen hat. Bezüglich der sehr ausführlichen, kurz nicht wiederzugebenden Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Bei Gegenwart von Kaliumchlorat wird erst mit Salzsäure gekocht, bis die Chlorentwicklung aufgehört hat. Eine Spur von  $\text{HNO}_3$  läßt sich auch in Gegenwart einer starken Zuckerlösung nachweisen.

—ö. [R. 1169.]

**A. Spinosa Tamayo.** Zum Nachweis der Nitrate bei Gegenwart von Chloraten, Bromaten usw. (Ann. Chim. anal. 15, 135. 15./4. 1910. Guayaquil.) Verff. bezieht sich auf eine Veröffentlichung von P o z z i - E s c o t in ders. Z. (1909, 413) und findet die darin beschriebene Methode zum Nachweis von Nitraten bei Gegenwart von Chloraten, Bromaten usw. sehr bequem und genau. Verff. gibt

nun Anweisung, wie diese Methode zu handhaben ist, falls ammoniakalische Salze zugegen sind.

Red. [R. 1359.]

**E. Guerry und E. Toussaint. Zur Bestimmung der Gesamphosphorsäure in Phosphatschlacken und natürlichen Phosphaten.** (Bll. Soc. Chim. Belg. 23, 454 [1909].) Verff. teilen mit, daß man zum Aufschließen der phosphorhaltigen Materialien sehr gut konz. Schwefelsäure statt Königswasser verwenden kann. Es ergibt sich folgendes Verfahren: In einen 250 ccm-Kolben aus Jenaer Glas bringt man 20–25 ccm konz. Schwefelsäure und dann 2,5 g Substanz. Man kocht dann ca. 10 Minuten. Man kühlt ab, gibt vorsichtig Wasser hinzu, kühlt wieder ab, füllt auf bis zur Marke und filtriert. 25 ccm des Filtrats neutralisiert man mit Ammoniumnitrat (enthaltend 10 g Citronensäure) und setzt 15 ccm konz. Ammoniak hinzu. Man schüttelt und fügt allmählich 35 ccm Magnesiamischung hinzu. Nach 25 Minuten nimmt man aus dem Schüttelapparat, läßt absitzen, filtriert, wäscht mit verd. Ammoniak und calciniert.

Kaselitz. [R. 805.]

**Desgl.** (Ann. Chim. anal. 15, 131–133. 1./5. 1910.

Red. [R. 1360.]

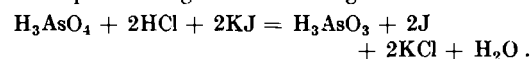
**G. Chesneau. Über die Analyse der Niobite und Tantalite.** (Ann. Chim. anal. 15, 61–64. Februar 1910.) Verff. hat an einem neuen Tantalit aus Brasilien die Carnotsche Methode (A. Carnot, Traité d'analyse minérale 2, 718) nachgeprüft und in folgende Form gebracht: Die Aufschließung des Minerals geschieht durch Schmelzen mit 4 Teilen Kaliumbisulfat und 2 Teilen Schwefelsäure bei dunkler Rotglut. Nachdem die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht ist, gibt man nochmals 2 Teile Schwefelsäure zu und erhitzt wieder. Die flüssige Schmelze gießt man in einen kalten Platintiegel aus, worauf sie sich leicht in Wasser aufnehmen läßt. Der wasserlösliche Teil wird mit Ammoniak neutralisiert, wobei Niob und Tantal neben Titan, Eisen, Mangan, Zinn, Zirkon usw. als Oxyde ausfallen. Den Niederschlag digeriert man mit lauwarmem Ammoniumsulfhydrat und wäscht ihn mit 5%iger Salzsäure aus. Die Oxyde des Niobs, Tantals, Titans und Siliciums bleiben ungelöst. Man behandelt sie mit Flußsäure, wobei auch Niob und Tantal gelöst werden, dampft den Rückstand, der noch etwas Niob und Tantal enthalten kann, mit Flußsäure ein, schmilzt sodann mit Kaliumfluorid, nimmt die Schmelze in verd. Flußsäure auf und gibt die Lösung zur Hauptmenge. Diese dampft man so weit ein, daß je 1 g der Oxyde 7 ccm Flüssigkeit entspricht. Hierbei fällt das Tantal als Kaliumtantalfluorid aus, während das Niob in Lösung bleibt. Den Niederschlag wäscht man dreimal mit kaltem Wasser unter Dekantieren, versetzt die Waschwässer mit 0,1 g Kaliumfluorid und vereinigt das durch Eindampfen wie vorher etwa noch ausfallende Kaliumtantalfluorid mit der Hauptmenge. Das gelöste Niobkaliumoxyfluorid zersetzt man durch Schwefelsäure und erhält so eine mit Kaliumsulfat verunreinigte Niobsäure, die durch Schmelzen mit 5 Teilen Ammoniumsulfat und 5 Teilen Schwefelsäure gereinigt wird. — Die Kieselsäure bestimmt man in einer besonderen Probe durch Verflüchtigen mit Flußsäure. — Titan

wird, wenn überhaupt vorhanden, colorimetrisch bestimmt. Zu diesem Zweck bringt man das Gemisch der Oxyde von Niob, Tantal und Titan durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Schwefelsäure in Lösung, gießt die Schmelze in warme verd. Schwefelsäure (20 : 20) und verdünnt mit Wasserstoffsuperoxydlösung auf 100 ccm. Die rote Farbe der dabei entstehenden Pertitansäure wird mit den in analog hergestellten Lösungen von bekanntem Titangehalt hervorgerufenen Färbungen verglichen.

Wr. [R. 936a.]

**H. Kasarnowski. Arsenbestimmungsapparat.** (Chem.-Ztg. 34, 299. 22./3. 1910.) Die Bestimmung beruht darauf, daß Arsenwasserstoff ein mit Quecksilberchlorid präpariertes Fließpapier je nach dem Arsengehalt schwach gelb bis rotbraun färbt, wobei man aus der Nuance auf die Menge des vorhandenen Arsens schließen kann. Die sehr eingehende Beschreibung des Apparates, der eine Abbildung beigelegt ist, sehe man im Original. Bezug des Apparates durch die Glasbläserei F. Ewald, Mannheim, Mittelstraße. —ö. [R. 1293.]

**E. Lukanow. Über die Wertbestimmung von Liquor Natrii arseniciei.** (Apothekerztg. 25, 19./2. 1910. 122. Königsberg.) Die Vorschrift des Ergänzungsbuches zum Arzneibuch zur Gehaltsbestimmung von Liq. Pearson liefert nur dann richtige Titrationswerte, wenn an Stelle eines Zusatzes von Schwefligsäurelösung 2 Stunden lang SO<sub>2</sub> in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Rascher erhält man nach dem Verfahren von J. Younger, sowie Gooch und Morris sichere Resultate. Einfacher ist Verfs. Methode, die im Prinzip nach folgender Gleichung verläuft:



Der Sollverbrauch für 10 ccm des 1% wasserfreien Arsenat enthaltenden Liquors beläuft sich auf 10,8 ccm 1/10-n. Thiosulfat. Auf die am Schluß der Abhandlung befindliche genaue Vorschrift sei verwiesen.

Fr. [R. 920.]

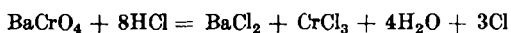
**A. Skrabal und J. P. Vacek. Über eine Methode der maßanalytischen Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd neben Überschwefelsäure.** (Österr. Chem.-Ztg. 13, 27–29. Februar 1910.) Zur Superoxyd-titration hat sich die Permanganatmethode als die verlässlichste maßanalytische Methode erwiesen. Obgleich nun das Permanganat der Überschwefelsäure gegenüber inaktiv ist, so ist dennoch eine Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd neben Überschwefelsäure ohne weiteres nicht ausführbar, weil die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat anscheinend zwischen der Überschwefelsäure und dem Permanganat eine Reaktion ( $5\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{O}$ )

induziert, welche für sich allein nicht oder nur außerordentlich langsam verläuft. Nun kann diese induzierte Reaktion vollständig unterdrückt werden, wenn man eine gehörige Menge Mangansulfat zusetzt. Bei einer derartigen Mangansalzkonzentration tritt aber die Guyardsche Reaktion, d. h. Bildung von Manganihydroxyd und Mangansuperoxydhydrat aus Mangansulfat und Permanganat ein, so daß eine direkte Titration mit Permanganat ausgeschlossen ist. Es muß viel-

mehr ein Überschuß an Permanganat angewandt werden, der nachher zurückgemessen wird. Zur Ausführung bestimmt man zunächst den Gesamtoxydationswert der Lösung, indem man diese mit verdünnter Schwefelsäure und einer gemessenen Menge Ferrosulfatlösung versetzt, ein der Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen siedendes Wasser hinzufügt und den Überschuß des Ferrosalzes mit Permanganat zurücktitriert. Zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds gibt man zu der gleichen Quantität der zu untersuchenden Lösung 3–5 g Mangansulfat, säuert mit Schwefelsäure an und läßt Kaliumpermanganat bis zur Bildung eines starken Niederschlages ( $\text{MnO}_2$ ) zufließen. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so versetzt man mit überschüssiger Ferrosulfatlösung, verdünnt mit einer dem Flüssigkeitsvolumen gleichen Menge kochenden Wassers und titriert mit Permanganat zurück. Der Permanganatverbrauch entspricht der vorhandenen Menge Wasserstoffsuperoxyd. *Wr.* [R. 934.]

**A. D. Mitchell und Cl. Smith. Volumetrische Bestimmung von Sulfaten.** (*J. chem. soc.* 95, 2198 bis 2201. Dezember 1909. London.) Zu der salz- oder salpetersauren Lösung des Sulfats setzt man  $\frac{2}{5}$ -n. Chlorbariumlösung in geringem, gemessenem Überschuß, kocht und neutralisiert mit Ammoniak. Sodann fügt man Natriumacetat, Essigsäure und einen kleinen gemessenen Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniumbichromatlösung hinzu, füllt zu 100 ccm auf und läßt absitzen. In 25 ccm der klaren, überstehenden Lösung bestimmt man durch Titration mit  $\frac{2}{20}$ -n. Ferroammoniumsulfatlösung das überschüssige Bichromat, wobei man den Endpunkt der Reaktion durch Tüpfeln mit Ferrocyankalium bis zum Eintreten einer grünen Färbung feststellt. Verf. haben die Methode bei Schwefelsäure, Natrium-, Kalium-, Zink-, Magnesium- und Kupferammoniumsulfat ausgeführt. Beim Kaliumsulfat muß man die Bildung von Kaliumbariumsulfat durch mehrstündiges Kochen des Barytniederschlags mit verd. Salzsäure unschädlich machen. *Wr.* [R. 670.]

**M. Holliger. Zur titrimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure nach der Bariumchromatmethode.** (*Z. anal. Chem.* 49, 84–93 [1910]. Zürich.) Sowohl die Bariumchromatmethode nach *Andrews* (*Am. Chem. J.* 2, 567; *Z. anal. Chem.* 29, 684 [1900]) als auch diejenige nach *Pennock und Morton* (*J. Am. Chem. Soc.* 1903, 1265) weist den Mangel auf, daß in der dargestellten Bariumchromatlösung eine Reduktion des Bariumchromats durch Salzsäure eintritt, was sich in deutlicher Chlorentwicklung zu erkennen gibt. Neben unzersetzttem Bariumchromat ist dem Verlauf der Reaktion nach der Gleichung



entsprechend in der Lösung auch Bariumchlorid vorhanden, welches ebenfalls bei der Fällung der Schwefelsäure mitwirkt, so daß zu niedrige Werte erhalten werden. Auch bei der von *Reuter* (*Chem.-Ztg.* 1898, 357) in der Erkenntnis, daß das Chromat bei Gegenwart von zuviel Salzsäure reduziert werden kann, dargestellten Bariumchromatlösung, mit welcher Verf. zunächst recht befriedigende Werte erhielt, ließ sich nach etwa drei Mo-

naten Chlorentwicklung konstatieren. Es erscheint daher als zweckmäßig, nach dem Vorschlage von *Bruhns* eine Aufschlammung von Bariumchromat in Wasser herzustellen, wobei Verf. folgendermaßen verfährt: 19,44 g neutrales Kaliumchromat und 24,44 g Bariumchlorid werden je in 400 bis 500 ccm Wasser gelöst, die Lösungen zum Sieden erhitzt und quantitativ vereinigt. Das Bariumchromat fällt sehr rein aus, und man erhält nach ein- bis zweimaligem Auswaschen mit heißem Wasser ein alkalischromat- und bariumchloridfreies Produkt. Man füllt dann mit destill. Wasser auf 500 ccm auf und erhält so eine Aufschlammung, welche pro 1 ccm 0,05 g Bariumchromat enthält. Zur Fällung (mit Bariumchromat im Überschuß) wird die betreffende Menge der Aufschlammung auf ca. 50 ccm verdünnt, 1 ccm konz. Schwefelsäure hinzugefügt und die zum Sieden erhitzte Lösung zu der gleichfalls siedenden Sulfatlösung zugesetzt. Im übrigen entspricht die Methode des Verf., abgesehen von einigen Abänderungen in der Form, derjenigen von *Pennock und Morton* und muß in ihren Einzelheiten im Original nachgelesen werden. *Mu.* [R. 172.]

**Gläser für Eisenproben mit aufschraubbarem Deckel und Gummiringverschluß.** (*Chem.-Ztg.* 34, 239. 8./3. 1910.) Die Firma *Gustav Müller* in Ilmenau liefert Gläser zur Aufbewahrung von Eisenproben, die sich bei längerem Gebrauch in einem Eisenwerk bestens bewährt haben. Der Abschluß ist luftdicht, ein Entmischen der Substanz beim Wägen ist bei der Art der Form der Gläser leicht zu vermeiden. Ein zur Entnahme des Probegutes und zum Nachmischen geeignetes Aluminiumlöffelchen wird ebenfalls von der oben genannten Firma geliefert. —ö. [R. 1167.]

**J. S. MacLaurin und W. Donovan. Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Eisens in Eisenerzen.** (*J. Soc. Chem. Ind.* 28, 827–828 [1909].) Die Schwierigkeit der Bestimmung des Eisens in Magnetiten und Hämatiten liegt darin, das Eisen in nicht allzulanger Zeit in Lösung zu bringen. Diese Schwierigkeit kann umgangen werden, wenn man das Erz vorher im Wasserstoff- oder Kohlendioxidstrom erwärmt. Es löst sich dann leicht in Salzsäure, wird durch Zinnchlorid reduziert und wird volumetrisch bestimmt. Will man sehr genaue Resultate erhalten, so kann  $\text{KMnO}_4$  nicht verwendet werden. Die Bichromatmethode erfordert aber einen fremden Indicator, deshalb wurde das Verfahren folgendermaßen modifiziert. Eine gewogene Menge des feingepulverten Erzes wird in eine Röhre von schwerschmelzbarem Glas gebracht, und hierauf werden in beide Enden der Röhre Stöpsel geschoben. Enthält das Erz organische Substanzen, so wird ein Luftstrom durch die Röhre geleitet und diese durch einige Minuten auf Rotglut erhitzt, indem man sie dabei bewegt. Nach dem Abkühlen wird der Luftstrom abgestellt und  $\text{H}$  oder  $\text{CO}_2$  durchgeleitet und am Ende der Röhre angezündet. Man erwärmt hierauf 10–30 Minuten, läßt abkühlen, stellt den Gasstrom ab und schüttet das reduzierte Erz in eine Flasche, in welcher 1 oder 2 g Natriumbicarbonat und etwas Wasser enthalten ist. Etwa in der Röhre zurückbleibendes Erz wird mit verdünnter Schwefelsäure in die Flasche gespült. Es ent-

wickelt sich hierbei genügend Kohlensäure, um die Flasche zu füllen und eine Oxydation des Eisens zu verhüten. Diese wird auch vermieden, indem man die Flasche durch einen Kork, welcher ein Zugangs- und Abgangsrohr enthält, schließt. Ersteres taucht in die Flüssigkeit ein, und dient einem  $\text{CO}_2$ -Strom als Weg. Hierauf wird die Flasche erwärmt, und zwar 5–20 Minuten, je nach der Leichtigkeit, mit welcher das Eisen sich löst. Sobald das ganze Eisen in Lösung gegangen ist, läßt man die Lösung an der Luft abkühlen und titriert mit  $\text{KMnO}_4$ . Die Methode gibt sehr gute Resultate. B. [R. 706.]

**Ein vereinfachter Apparat zur Bestimmung des Schwefels im Eisen nach Jenner.** (Chem.-Ztg. 34, 231. 5./3. 1910.) Der Apparat, zu beziehen von Gustav Müller in Ilmenau, stellt eine Vereinfachung der Schulteschen Apparatenzusammenstellung dar und hat den Vorteil, doch weniger leicht als dieser zu zerbrechen. Genaue Beschreibung und Abbildung sehe man im Original. —ö. [R. 1164.]

**Emm. Pozzi-Escot. Bestimmung von Vanadium, Molybdän, Chrom und Nickel in Eisen und Stahl.** (Ann. Chim. anal. 15, 7–10, Januar 1910.) Eine Anzahl von Metallen wie Wolfram, Vanadium, Aluminium und Chrom gehen beim Kochen ihrer Lösungen mit überschüssiger Natronlauge und Natriumhypobromid vollständig in Lösung, während z. B. Mangan, Eisen, Uran, Nickel und Kobalt unter den gleichen Bedingungen ungelöst bleiben. Man kann demnach auf diese Weise beide Metallgruppen leicht und glatt voneinander trennen. Die Anwendung dieser Trennungsmethode bei der Analyse von Eisen und Stahl geschieht folgendermaßen: Man löst die Metallprobe in Salzsäure oder Königswasser, kocht und gibt einen großen Überschuß stark alkalischer Hypobromitlösung zu. Alsdann kocht man einige Minuten, filtriert durch einen Pfropfen von nitrierter Baumwolle, wäscht mit heißem Wasser aus und löst den Niederschlag mit wenig verd. Salzsäure auf. Die erhaltene Lösung bringt man wieder zum Kochen, fällt zum zweiten Male mit der Hypobromitlösung, filtriert und wäscht aus. Nun ist die Trennung vollständig. Im unlöslichen Teil scheidet man das Eisen vom Nickel durch Auflösen in Salzsäure und zweimalige Fällung des Eisens mit Ammoniak und Salmiak. Im löslichen Teile trennt man Chrom, Molybdän und Vanadium voneinander, indem man zunächst das Chromat zu Chromsalz reduziert (mit Alkohol oder Bisulfit) und dieses mit Ammoniak doppelt ausfällt. Zur Trennung von Molybdän und Vanadium oxydiert man mit Wasserstoffsuperoxyd zu Molybdat und Vanadat und fällt das Vanadium als Ammoniummetavanadat. Wr. [R. 459.]

**L. Woiter. Über die Bestimmung des Wolframs im Wolframstahl.** (Chem.-Ztg. 34, 2–3. 4./1. 1910. Berlin.) Es gibt eine ganze Reihe von guten und genauen Methoden zur Bestimmung des Wolframs im Wolframstahl. Wegen der sehr großen Schwierigkeit, das ungemein harte Material zu zerkleinern, sind sie alle sehr zeitraubend. Verf. führt sie der Reihe nach vor: Auflösung mit verd. Salpetersäure und Zusatz von Schwefelsäure, Auflösung in Königswasser oder Bromsalzsäure, Schmelzen der Legie-

rung mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, Schmelzen mit Natriumsuperoxyd im Silbertiegel, Schmelzen mit Dittmarscher Mischung, d. h. mit 3 Teilen Kaliumnatriumcarbonat und 2 Teilen Boraxglas. Am schnellsten aber führt zum Ziele das Schmelzen mit Kaliumbisulfat. In Zeit einer Viertelstunde wurden Stücke von 1 g ohne Schwierigkeit aufgeschmolzen. Verf. beschreibt diese Methode sehr eingehend und gibt die Ergebnisse einiger Probeanalysen an. —ö. [R. 481.]

**N. M. Randall. Rasche Bestimmungsmethode für Chrom in Chrom- und Chromnickelstahl.** (Met. & Chem. Engineering 8, 17–18.) 1 g Stahl wird unter Erwärmung in 25 ccm Salpeter-Schwefelsäure aufgelöst, worauf 15–20 ccm kaltes Wasser zugesetzt werden. Man gibt sodann auf einmal 1 g Natriumwismutat zu, schüttelt ein paar Sekunden und kocht stark. Die benutzte Salpeter-Schwefelsäure wird aus 300 ccm Salpetersäure, 1,42 spez. Gew., 300 ccm Schwefelsäure (1 T. Säure u. 3 T. Wasser), 300 ccm Wasser, 100 ccm 85%iger Phosphorsäure und  $1\frac{1}{2}$  g Mangansulfat hergestellt. Das durch das Natriumwismutat gebildete Permanganat wird rasch zersetzt, wobei eine klare violette Flüssigkeit (Manganmetaphosphat) zurückbleibt, die bei weiterem Kochen das übrig gebliebene Chrom in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  umwandelt. Überschüssiges Manganmetaphosphat wird mit  $\frac{1}{2}$  ccm oder mehr, falls nötig, von verd. HCl zersetzt. Man kocht 1 Minute lang, kühlt etwas ab, verdünnt auf 200 ccm mit kaltem Wasser, gibt Eisenammoniumsulfat in geringem Überschuß zu und titriert mit Permanganat. Die Schlußreaktion ist sehr scharf. Die Analyse erfordert 10 Minuten und liefert genaue Resultate. Bei Anwesenheit von W und Mo ist sie noch nicht probiert worden. D. [R. 1025.]

**P. Bruylants. Elektrolytische Schnellbestimmung von Kobalt.** (Ann. Chim. anal. 15, 57–61. Februar 1910; ausführlicher Bll. Soc. chim. Belg. 23.) Die elektrolytische Fällung des Kobalts nach Fresenius und Bergmann aus ammoniakalischer Lösung ist ungenau, läßt sich jedoch durch Einhalten der folgenden Bedingungen brauchbar gestalten: Der Elektrolyt enthält 2,5 g Ammoniumsulfat und 30 ccm konzentriertes Ammoniak in 90 ccm Flüssigkeit. Die Temperatur beträgt 75–80°. Bei Verwendung der Fischerschen Elektroden gibt man der Anode eine Geschwindigkeit von 800–1000 Umdrehungen in der Minute. Das Kathodenpotential hält man konstant auf 1,35 Volt. Die Elektrolyse ist in 30–32 Min. beendet. Die Abscheidung eines Anfluges von Kobaltoxyd an der Anode wird durch Zusatz von etwas Hydrazinsulfat verhindert. — Die Verwendung oxalsaurer Lösung bringt stets Abscheidung von Kohlenstoff an der Kathode mit sich und ist deshalb zu verwerfen. — Versuche zur elektrolytischen Trennung des Kobalts von Zink haben vorläufig noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt. — Endlich wurde auch die elektrolytische Fällung des Kobalts als Oxyd an der Anode studiert. Als Elektrolyt wurde die Kobaltlösung mit 1 g Kaliumchromat, 2 g Natriumsulfat und 0,5 ccm Eisessig versetzt. Die Scheibenelektrode mit 300 bis 400 Umdrehungen in der Minute diente als Kathode. Die Stromstärke betrug 0,8 Amp., die Spannung 2,8–3,1 Volt und die Temperatur 95–98°. Nach

1—1½ Stunden war 0,1 g Kobalt als Oxyd niedergeschlagen, das jedoch stets etwas Chrom enthielt. Es wurde deshalb wieder gelöst und aus Ammoniumacetatlösung nach Smith (J. Am. Chem. Soc. **26**, 1595) als Metall ausgefällt. Wr. [R. 935.]

**F. A. Gooch und H. L. Read.** Die elektrolitische Bestimmung von Chlor in Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung einer Silberanode. (Z. anorg. Chem. **64**, 287—297. 30./10. 1909. New Haven, U. S. A.) Während die elektrolitische Bestimmung des Chlors in verschiedenen Chloriden gut geht, ist dies in der Salzsäure nicht der Fall. Verf. versuchten, die Elektrolyse unter verschiedenen Bedingungen durchzuführen, mit ruhender Tiegelanode und mit rotierender Netzanode von Hildebrand (J. Am. Chem. Soc. **29**, 450 [1907]). Es treten dabei Erscheinungen der gleichzeitigen Bindung von Sauerstoff an der Anode, der Bildung von Sauerstoffverbindungen des Chlors und der Auflösung des Silbers von der Anode nebst seiner Überführung zur Kathode auf. Dadurch werden die Bestimmungen ungenau, die Resultate sind unregelmäßig und stets zu niedrig. M. Sack [R. 262.]

**W. M. Dehn.** Analyse von Gemischen der Halogenwasserstoffsäuren. II. (J. Am. Chem. Soc. **31**, 1273 [1909].) Nach der vom Verf. beschriebenen Methode zur Bestimmung von zwei Halogenen ist eine volumetrische und eine gravimetrische Bestimmung notwendig. Man fügt einen Überschuß von Silbernitrat hinzu und titriert den Überschuß mit Sulfocyanat nach Volhard zurück, nachdem das Halogensilber abfiltriert und gewogen ist. Dann sei a das Gewicht des zur Fällung notwendigen Silbernitrats und b das Gewicht des gefällten Halogensilbers. Wenn Brom und Chlor anwesend sind, ergeben sich zwei Gleichungen:

$$\frac{169,89}{35,46} \text{Cl} + \frac{169,89}{79,92} \text{Br} = a$$

$$\frac{143,34}{35,46} \text{Cl} + \frac{187,80}{79,92} \text{Br} = b.$$

Durch Elimination von Br ergibt sich als Endgleichung:

$$\text{Cl} = 0,8817 a - 0,7976 b.$$

In gleicher Weise ergibt sich für

$$\text{Br} = 1,7976 b - 1,5166 a.$$

Sind Chlor und Jod oder Brom und Jod anwesend, so erhält man die vier folgenden Gleichungen:

$$\text{Cl} = 0,5358 a - 0,3877 b$$

$$\text{J} = 1,3877 b - 1,1706 a$$

$$\text{Br} = 2,3501 a - 1,7000 b$$

$$\text{J} = 2,7007 b - 2,9851 a.$$

Auch wenn alle drei Halogene anwesend sind, kann man diese Methode anwenden; hier muß jedoch außerdem noch ein Halogen für sich bestimmt werden. Es ergeben sich die zwei Gleichungen:

$$\frac{169,89}{126,92} \text{J} + \frac{169,89}{79,92} \text{Br} + \frac{169,89}{35,46} \text{Cl} = a$$

$$\frac{234,80}{126,92} \text{J} + \frac{187,80}{79,92} \text{Br} + \frac{143,34}{35,46} \text{Cl} = b.$$

Als Endgleichungen erhält man, je nachdem man J, Cl oder Br für sich bestimmt hat:

$$\text{Cl} = 0,8817 a - 0,7976 b + 0,2954 \text{J}$$

$$\text{Br} = 1,7976 b - 1,5166 a - 1,2951 \text{J}$$

$$\text{Br} = 2,3501 a - 1,7004 b - 0,4386 \text{Cl}$$

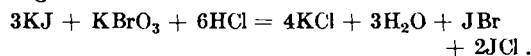
$$\text{J} = 2,7007 b - 2,9851 a + 3,3857 \text{Cl}$$

$$\text{Cl} = 0,5358 a - 0,3877 b - 0,2280 \text{Br}$$

$$\text{J} = 1,3877 b - 1,1706 a - 0,7720 \text{Br}.$$

Kaseltz. [R. 801.]

**D. L. Randall.** Die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoffsäure in konzentrierter Chlorwasserstoffsäurelösung. (Transact. Am. Chem. Soc. Boston **27**.—31./12. 1909; nach Science.) Verf. vergleicht die Wirkungen von Bromsäure und von Jodsäure auf Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von starker Chlorwasserstoffsäurelösung. Während die Reaktion von Jodsäure der Gleichung:  
 $2\text{KJ} + \text{KJO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{JCl}$   
entspricht, geht die Reaktion mit Bromsäure folgendermaßen vor sich:



D. [R. 1037.]

**E. Winterstein und E. Herzfeld.** Über eine einfache Jodbestimmungsmethode. (Z. physiol. Chem. **63**, 49—51. 5./11. [17./9.] 1909. Agrikulturchem. Labor. des Polytechnikums in Zürich. Chem. Labor. d. med. Klinik in Zürich.) Das Prinzip der angeführten Methode, die die Bestimmung des Jods im Harn zuläßt, ist folgendes: die mit Phosphorsäure angesäuerte jodidhaltige Lösung wird mit einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd erhitzt und das dabei freigewordene Jod durch Erwärmen und unter Durchleiten eines Luftstromes in eine Kaliumjodidlösung übergetrieben; dann wird mit Natriumthiosulfat titriert. Diese Methode gibt auch bei Anwesenheit von größeren Mengen Chloriden und Bromiden stimmende Resultate. Das Jod kann nach beschriebenem Verfahren im Harn direkt bestimmt werden, es empfiehlt sich jedoch, den Harn erst nach Zusatz von NaOH einzulegen oder nach dem Eindunsten zu veraschen und dann die Jodbestimmung vorzunehmen. Der eingäscherte Harn liefert etwas größere Jodzahlen als der nur eingedunstete — ein Zeichen, daß kleine Mengen Jod durch die organischen Stoffe gebunden werden.

K. Kautzsch. [R. 525.]

**Vincenzo Paulini.** Eine neue Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des Jods in organischen Substanzen. (Moniteur Scient. **23**, 608 [1909].) Da die für die Bestimmung geringer Mengen Jod in organischen Substanzen, wie Nahrungsmitteln, Ölen, organischen Flüssigkeiten, verwendete Methode von Gautier Bourcet viel Zeit in Anspruch nimmt und nur gute Resultate gibt, wenn man durchaus genau alle Vorsichtsmaßregeln einhält, modifiziert der Verf. den Nachweis und wendet das Verfahren an, das er für die Bestimmung des Jods in Jodoformgaze ausgearbeitet hat. Man bringt 10 g Gaze, welche in kleine Stücke geschnitten wurde, in einen Erlenmeyerkolben, bedeckt diese mit 40 g Zinkstaub, fügt dann 60 ccm 25%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, setzt dann auf den Kolben ein Steigrohr und erhitzt 2—3 Stunden auf dem Wasser- oder Sandbade bei mäßiger Temperatur; hierauf fügt man noch 40 oder 50 ccm Säure zu

und erhitzt nochmals einige Stunden. Das Jodoform geht in Jodwasserstoffsäure über, das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die Gaze vollständig weiß geworden ist. Man wäscht hierauf 4—5mal durch Dekantation mit Wasser und bringt das Volumen der Flüssigkeit auf 1 l. 100 ccm der Flüssigkeit gießt man hierauf in eine Halbliterflasche, fügt hierauf 100 ccm Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und einige Kubikzentimeter einer Kaliumnitritlösung hinzu. Man schüttelt und wäscht dreimal in der Flasche und titriert dann das Jod mit einer Lösung von Natriumhyposulfit in Gegenwart von Natriumbicarbonat. 380,91 g Jod entspricht 393,91 g Jodoform. Die Resultate sind sehr genau. B. [R. 713.]

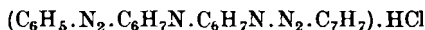
## I. 6. Physiologische Chemie.

C. Reichard. Über die Farbenreaktionen der Eiweißkörper. (Pharm. Ztg. 55, 158—160; 167 bis 168, 23./2. und 26./2. 1910. Berlin.) I. Eieralbumin. Gepulvertes Hühnereiweiß gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Gallerte, die bei vorsichtigem Erhitzen eine blaviolette Färbung zeigt. Nach Tagen nimmt das Reaktionsgemisch eine dem Methylenblau ähnliche Färbung an. Weniger beständige Färbungen wurden bei Benutzung von 25% Salzsäure, rauch. HCl und naszierendem Chlorwasserstoff erhalten; 25%ige  $\text{HNO}_3$  erzeugt mit gepulvertem Hühnereiweiß — je nach der Dauer der Einwirkung und dem Grade der Erwärmung — eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung, die starke KOH in Rotbraun,  $\text{NH}_3$  in Orange gelb umwandelt. Eine Mischung von Hühnereiweiß und Eisessig färbt sich nach vorsichtigem Erwärmen rotbraun. Amidoessigsäure war ohne Einwirkung; Trichloroessigsäure verursachte eine unbestimmte, rotbraune bis schwarze Färbung. Ammoniumheptamolybdat gibt bei Anwesenheit einiger Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit trockenem Eiweißpulver eine sehr beständige Bläuung. Verwendet man an Stelle der Schwefelsäure 25%ige Salzsäure, so bewirkt Wärmezufuhr eine Doppelfarbenreaktion; der innere Teil des auf dem Uhrglase befindlichen Gemisches sieht rosaviolett, der äußere Rand hellblau aus. Starke Kaliumhydratlösung erzeugt keine Farbenreaktion, nach Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt jedoch erwähnte Bläuung auf. Wolftramsäure war auch bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usw. ohne Einfluß, während Titansäure beim Erwärmen eine rotviolette Färbung verursachte. Durch Natriumjodat und Schwefelsäure trat Braunfärbung ein; vanadinsaures Ammonium lieferte mit dem Eiweiß beim Stehen ein intensives Hellgelb, das nach Zugabe von 25%iger HCl und weiterem Stehen in Dunkelgrün und schließlich in Hellblau überging. Metaphosphorsäure war zur Farbenreaktion nicht geeignet. Trockenes Eiweiß mit Metallsalzen verrieben und dann angefeuchtet, lieferte nach einiger Zeit: 1. mit  $\text{CuSO}_4$  ohne Säure eine blaugrüne Färbung; mit Salzsäure eine hellgrüne, mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach dem Erwärmen und Erkalten amethystfarbige Krystalle; 2. mit Quecksilberperoxydulnitrat ohne Säure: Schwärzung, mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein schmutziges Gelbweiß; 3. mit Quecksilberchlorid ohne Säure: schwach gelbliche Färbung; mit 25% HCl nach dem Eindunsten eine sehr beständige, prachtvolle, hellblaue, zum Teil auch vio-

lette Färbung, auf die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ohne Einfluß ist. Die zuletzt erwähnte Reaktion dürfte in erster Linie zum Nachweis des Eiweißes geeignet sein. 4. Mit Chlorsilber und  $\text{NH}_3$  tritt Schwärzung ein. Des weiteren beschreibt Verf. noch Reaktionen des gepulverten Eiweißes mit Vanillin, Harnstoff, Sulfanil-, Pikrinsäuren, Trinitrophenol und salzsaurem Phenylhydrazin. Auf alle diese Reaktionen sei verwiesen. Fr. [R. 922.]

L. Marchlewski. Zur Hämopyrrolfrage. (Berl. Berichte 43, 259—260. 22./1. 1910. Krakau.) Gegenüber einer Arbeit von Piloty (Berl. Berichte 42, 4593) wird darauf hingewiesen, daß Verf. nicht die Auffassung verteidigt hat, Hämopyrrol sei Methylpropylpyrrol, sondern daß es die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$  hat. rn. [R. 429.]

L. Marchlewski und J. Robel. Über Azofarbstoffe des 2.4-Dimethylpyrrols und Hämopyrrols. (Berl. Berichte 43, 260—266. 22./1. 1910. Krakau.) Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Dimethylpyrrol wird ein Farbstoff erhalten, der als Hydrochlorid einer Kombination zweier Moleküle des Dimethylpyrrolazobenzols



zu betrachten ist. Sein chemisches und physikalisches Verhalten wird beschrieben. Ein Vergleich mit einem aus Hämopyrrol gewonnenen Produkte ergab, daß die verglichenen Farbstoffe nicht nur in bezug auf die Zusammensetzung, sondern auch konstitutionell vollkommen übereinstimmen. rn. [R. 430.]

Th. Bokorny. Assimilation von Pentosen und Pentiten durch Pflanzen. (Chem.-Ztg. 34, 220 u. 221. 3./3. 1910.) Bekannt ist, daß Hexosen durch Blätter und andere grüne Pflanzenteile in Stärke verwandelt werden. Auch sechswertige Alkohole wie Mannit und Dulcitol können von Pflanzen zur Stärkebildung gebraucht werden. Die Verwendung von vierwertigem Erythrit ergab ein negatives Resultat. Arbeiten mit Kohlehydraten und Alkoholen mit 5 Kohlenstoffatomen lieferten dem Verf. positive Ergebnisse, während andere negative Resultate erhielten. So M. Cremer bei Versuchen mit Xylose. —ö. [R. 1182.]

Thomas B. Osborne und S. H. Clapp. Hydrolyse des krystallinischen Globulins des Kürbissamens (*Cucurbita maxima*). (Z. anal. Chem. 49, 146—152 [1910].) Aus dem Globulin der Kürbissamen wurden isoliert: Glykokoll 0,57, Alanin 1,92, Valin 0,26, Leucin 7,32, Pyrolin 2,82, Phenylalanin 3,32, Asparaginsäure 3,3, Glutaminsäure 12,35, Tyrosin 3,07, Cystin 0,23, Histidin 2,63, Arginin 14,44, Lysin 1,99, Ammoniak 1,55%.

C. Mai. [R. 998.]

Karl W. Rosenmund. Die Synthese des Hordenins, eines Alkaloides aus Gerstenkeimen und über ( $\alpha$ )-p-Oxyphenyläthylamin. (Berl. Berichte 43, 306 bis 313. 12./2. 1910. Berlin.) Die Synthese des Hordenins schien nach Verf. durch die Methylierung des p-Methoxyphenyläthylamins gegeben. Es entstand zum größten Teile die quaternäre Base; nebenbei die primäre, sekundäre und tertiäre. Letztere ist der Methyläther des Hordenins. Aus ihm entsteht durch Behandlung mit Jodwasserstoff das Hordenin, das die gleichen Eigenschaften — Schmelzpunkt, Löslichkeit und Reaktionen —

wie das natürliche Alkaloid zeigt. — Zum weiteren Studium der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Alkoxyphenyläthylamin wurde noch das ( $\alpha$ )-p-Methoxyphenyläthylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die  $\alpha$ -Base zeigte gegenüber Jodwasserstoffsäure ein anderes Verhalten als die  $\beta$ -Verbindung. Aus ( $\alpha$ )-p-Methoxyphenyläthylamin entsteht beim Aufkochen mit Jodwasserstoffsäure in geringer Menge eine kristallisierte Base, die Verf. vor der Hand für ( $\alpha$ )-p-Oxyphenyläthylamin hält. *Fr.* [R. 923.]

## II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

**F. O. Taylor, Gummigutt.** (Transact. Am. Chem. Soc., Boston 27.—31./12. 1909; nach Science 31, 50.) Verf. berichtet über die Verfälschung von Röhren- und Pulvergutti unter Mitteilung der analytischen Resultate für 15 Proben in bezug auf Stärkeprobe, Asche, Alkohollöslichkeit und Säurezahl. Die Löslichkeit in Alkohol wird als ein ungewöhnlich gutes Mittel für die Entdeckung von Verfälschungen bezeichnet. Ferner empfiehlt Verf. die Aufnahme einer Stärkeprobe in die Ver. Staaten-Pharmakopöe. *D.* [R. 1051.]

**William Adolph Kóneman, Chicago. Verfahren zum Regenerieren von unbrauchbar gewordenem vulkanisierten Kautschuk,** dadurch gekennzeichnet, daß man das zerkleinerte Material bei einer Temperatur von ungefähr 100 bis 105° in einer Säuremischung kocht, die durch Verdünnen eines aus annähernd gleichen Teilen Schwefelsäure von 60° Bé. und Halogenwasserstoffsäure der handelsüblichen Konzentration bestehenden Gemenges mit Wasser erhalten wird. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß zu einer guten Regenerierung die Entfernung beträchtlicher Mengen freien Schwefels und von Schwefelverbindungen notwendig ist. Eine Harzbildung muß dabei vermieden werden. Nur eine in richtigem Verhältnis hergestellte Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure entfernt den Schwefel bei einer der Rohmasse unschädlichen Temperatur. Oxydierende Mittel dürfen nicht zugegen sein, da sonst Chlor entwickelt wird. (D. R. P. 220 393. Kl. 39b. Vom 2./6. 1909 ab.)

*Kn.* [R. 1226.]

**Curt Heinrichsdorff, Berlin, und Rudolf Zimpel, Groß-Lichterfelde-Ost b. Berlin. Verfahren zur Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse aus Harzen, Wachsarten und Füllkörpern,** darin bestehend, daß man diesen Bestandteilen Holzpech zusetzt, die Masse unter Erwärmen, gegebenenfalls durch Pressen formt und sodann die fertig geformten Gegenstände einer nochmaligen, eine Verflüssigung der Masse nicht bewirkenden Erhitzung aussetzt. —

Während die ohne Zusatz von Holzpech erhaltenen Produkte sehr spröde und brüchig sind und auch bei Zusatz von verdickten, trocknenden Ölen oder erhitztem chinesischem Holzöl leicht zerreißbare bröcklige und gegen Temperaturveränderungen sehr empfindliche Massen erhalten werden, erhält man nach vorliegendem Verfahren ein Produkt von außerordentlicher Geschmeidigkeit und Biegsamkeit ohne Störung des Zusammenhanges und unter Aufhebung der Sprödigkeit der

Harze. Durch die nochmalige Erhitzung wird die Härte wesentlich gesteigert und das Produkt gegen weitere Erhitzung sehr widerstandsfähig. (D. R. P. 219 305. Kl. 39b. Vom 12./4. 1907 ab.)

*Kn.* [R. 872.]

## II. 11. Ätherische Öle und Riechstoffe.

**Aus dem Aprilberichte der Firma Schimmel & Co., Miltitz b. Leipzig. Öl von Barosma pulchellum.** Die seinerzeit in diesem Öl aufgefundenen, als Citronellsäure angesprochene Säure und deren Amid wurden mit Citronellsäureamid aus Citronellal verglichen. Trotz der beobachteten geringen Unterschiede im F. beider und der Depression des Mischungs-F. werden beide Säuren als identisch angesehen; möglicherweise sind in dem höherschmelzenden Amid der Säure aus dem Öl Spuren eines anderen Säureamids (Caprinsäure?) anwesend. Beide Citronellsäuren und ihre Chloride zeigten denselben Kp.

**Bergamottöl.** Ein Öl, das in Palermo aus den Früchten eines mit Bergamottreibern gepfropften Citronenbaumes gepreßt worden war, hatte die üblichen, beim kalabrischen Öl beobachteten Konstanten, u. a. die Esterzahl 100,7 entspr. 35,2% Linalylacetat. — In zwei zur Begutachtung eingesandten Ölen, die durch hohe Dichte und geringen Abdampfdruck verdächtig waren, wurde durch vergleichende Fraktionierung und Untersuchung der Anteile Verfälschung mit Terpinylacetat, bei einem Öl ev. noch mit einer anderen Substanz, nachgewiesen. Es stellte sich ferner heraus, daß die verfälschten Öle sich schwerer verseifen ließen als reine Öle, infolge des Gehaltes an Terpinylacetat; während bei reinen Ölen die Verseifung schon nach einer halben Stunde beendet ist, zeigten die verfälschten Öle nach weiterer halbstündiger Verseifung eine erhebliche Zunahme der E. Z. Aus der Differenz der nach einer halb- und einer einstündigen Verseifung bei beiden gefundenen E. Z. wird auf eine Verfälschung mit mindestens 4,3 oder 5,9% Terpinylacetat geschlossen. Es wird die Hoffnung ausgesprochen, daß ev. aus der verschiedenen Verseifungsgeschwindigkeit der einzelnen Ester ein qualitativer und möglicherweise quantitativer Nachweis gewisser künstlicher Ester sich wird herleiten lassen.

**Citronellöl.** In der von 98—100° (7 mm) siedenden Fraktion des Javacitronellöls, die deutlichen Citralgeruch zeigte, wurde mit neutralem Natriumsulfit Citral nachgewiesen und durch die Konstanten, sowie die Naphthocinchoninsäure identifiziert. Die Menge, aufs ursprüngliche Öl umgerechnet, betrug 0,2%.

Weiter werden im Wortlaut mitgeteilt die von der Kais. Technischen Prüfungsanstalt zusammengestellten allgemeinen Erfahrungen über die Untersuchung von Citronellöl, die (wie bei Rosmarinöl) dem untersuchenden Chemiker Anhaltspunkte bieten sollen, da die zollamtlichen Prüfungsvorschriften bisher ungenügend waren. Bestimmte Anforderungen an die Konstanten usw. werden in diesen Mitteilungen nicht gestellt, doch wird außer auf die Methodik der Prüfung auf die üblichen Verfälschungen mit Campherölanteilen und Fuselöl hingewiesen.



Zu der von U n n e y (vgl. diese Z. 23, 909 [1910]) vorgeschlagenen Bewertung des Citronellöls auf Grund des Gehaltes an acetylierbaren Bestandteilen bemerkt die Firma, daß die an sich sehr berechnigte Forderung praktisch kaum durchführbar sein dürfte, da deren Ausführung gewisse chemische Fertigkeiten verlangt. Es wird statt dessen vorgeschlagen, daß die Ceylonregierung den Handel mit Citronellöl überwachen, Prüfungsscheine ausstellen und nur Öle mit über 60% Gesamtgeraniol zur Ausfuhr freigeben soll. Minderwertige Öle sollten ohne Ausnahme vom Export ausgeschlossen werden.

Cypressenöl. In Berichtigung früherer Mitteilungen wird festgestellt, daß Cypressencampher und Cederncampher beide rechtsdrehend sind und durch Wasserabspaltung denselben linksdrehenden Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  liefern, demnach als identisch anzusehen sind.

Dillöl. Ein galizisches Öl mit zu hoher Dichte (0,9425/15°), zu niedriger Drehung ( $\alpha_D + 48^\circ 16'$ ) und zu hoher Brechung (1,50 775) erwies sich, wie aus der Gegenwart reichlicher Mengen von Anethol zu schließen war, in grober Weise als mit Fenchelöl verfälscht.

Muskatnußöl. Eine eingehende Untersuchung der Kohlenwasserstoff- und der Alkoholfraktionen des Öls ergab die Anwesenheit von  $\beta$ -Pinen und p-Cymol neben den bekannten Bestandteilen Pinen, Camphen und Dipenten, sowie von d-Terpinenol-4, dem „unbekannten Alkohol“ von Power und Salway.

Nelkenöl. Ein durch die hohe Drehung ( $-4^\circ 58'$ ) und die schlechte Löslichkeit (lösl. in 1,3 Vol. 70%igen Alkohols, bei weiterem Zusatz Trübung) verdächtiges Öl enthielt neben kreosotartig riechenden Phenolanteilen Safrol, war also mit Campherölfraktionen verfälscht, falls es nicht ganz aus solchen bestand.

Rosmarinöl. Die zur Vergällung von Speisefetten amtlich vorgeschriebene Menge Öl, die von 0,1 auf 1,0% erhöht worden war, ist neuerdings auf 0,2% herabgesetzt worden.

Sellerieöl. Die Sesquiterpenfraktion des Öls besteht im wesentlichen aus einem bisher unbekannten Sesquiterpen, das durch ein Chlorhydrat  $C_{15}H_{24} + 2HCl$  vom F. 72–74° charakterisiert ist und Seline genannt wurde. Im ganzen setzt sich das Öl zusammen aus mindestens 70% Kohlenwasserstoffen (60% d-Limonen und etwa 10% Seline), 2,5–3% nicht weiter untersuchten Alkoholen, 2,5–3% Sedanolid und 0,5% Sedanonsäureanhydrid.

Sternanisöl. In diesem Öl wurden außer den schon bekannten Bestandteilen: Anethol (etwa 90%), l-Phellandren, Hydrochinonäthyläther, Methylchavicol, Anisaldehyd, Anissäure und Anisketon nachgewiesen: p-Cymol, Cineol, Terpineol. Das Phellandren erwies sich als ein Gemisch von l- $\alpha$ - und  $\beta$ -Phellandren. Das nach früheren Arbeiten im Öl wahrscheinlich enthaltene Safrol wurde gleichfalls, wenn auch nur in Spuren, aufgefunden; es darf also aus einem solchen Befund nicht ohne weiteres auf eine Verfälschung mit japanischem Sternanisöl geschlossen werden.

Storaxöl. Zwei als garantiert rein unter Preis angebotene Öle hatten u. a. die z. T. sehr verdächtigen Konstanten:  $D_{15}^{25} 1,0986$  u. 0,8781,

$n_D - 1^\circ 55'$  u.  $+ 19^\circ 20'$ , E. Z. 239,9 u. 5,0. Das erstere Öl erwies sich als eine Mischung von etwa 5% Styrol und 95% Benzoylbenzoat, das zweite enthielt gegen 45% Terpineol.

Terpineol. Dem echten Öl stehen chemisch nahe die sog. Holzterpineole, Destillate aus Holzabfällen oder harzreichen Baumstümpfen. Fraktionen von Ölen letztgenannter Art scheinen unter den Namen White und Yellow Pine Oil in den Handel zu kommen. Ein Long Leaf Pine Oil untersuchte vor mehreren Jahren Teeple (vgl. diese Z. 21, 260 [1908]). Die eingehende Untersuchung eines Yellow Pine Oil mit den Konstanten  $D_{15}^{25} 0,9536$ ,  $n_D - 3^\circ 26'$ ,  $n_D 1,48537$ , S. Z. 0, E. Z. 14,2, E. Z. nach Acetlg. 161,4 = 50,5% Alkohol  $C_{10}H_{16}O$ ; nach Boule z bestimmt: 58% Alkohol — ergab in den ca. 5% betragenden Kohlenwasserstoffanteilen die Gegenwart von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, Camphen, l-Limonen, Dipenten, Cineol,  $\gamma$ -Terpinen; Sylvestren konnte nicht nachgewiesen werden. In den Alkoholfraktionen (die Anteile vom Kp. 190 bis 220° machten die Hauptmenge des Öls aus) wurden gefunden: Borneol, Methylchavicol, i-Fenchylalkohol und das schon von Teeple nachgewiesene  $\alpha$ -Terpineol, sowie Campher und möglicherweise ein isomerer flüssiger Fenchylalkohol.

Kürzere Mitteilungen betreffen Öle, die durch ihre Herkunft oder Gewinnung bemerkenswert sind: Citronellöl aus den deutschen Südseekolonien, Kiefernadelöl aus *Pinus silvestris*, westindisches Limettöl, destilliert, cyprisches Myrtenöl, süßes Orangenblütenöl, Palmarosa- und Lemongrasöl aus bestimmten Bezirken Indiens, letzteres teils aus blühendem, teils aus nichtblühendem Gras gewonnen; Petitgrainöl und destilliertes Pomeranzenöl aus Westindien, griechisches Rosmarinöl.

An Neuheiten führt der Bericht auf: das Öl der Blätter von *Cinnamomum Tamala*, des die „Holzcassia“ liefernden südasiatischen Baumes, das d- $\alpha$ -Phellandren und Eugenol (78%) enthielt; ferner das Blätteröl des amerikanischen Guajavenbaumes und das Öl von *Mentha silvestris* von Cypern.

Unter der Überschrift Analytisches werden Beobachtungen über die bei der Untersuchung von (Java-) Citronellöl innezuhaltenden Bedingungen, insbesondere für die Dauer der Acetylierung und Verseifung, mitgeteilt. Weitere Untersuchungen beziehen sich, im Anschluß an die genannte, auf die Acetylierbarkeit und Verseifbarkeit der wichtigeren Terpenalkohole und des Citronellals überhaupt. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen wird empfohlen, bei Acetylierungen auf je 10 cem Öl und Acetanhydrid 2 g Natriumacetat anzuwenden und bei citronellalhaltigen Ölen je zwei Stunden zu acetylieren und zu verseifen, während bei anderen Ölen je eine Stunde genügt.

Im dem ausführlichen, der Besprechung neuerer wissenschaftlicher Arbeiten gewidmeten Abschnitt wird unter Pinen eine vergleichende Zusammenstellung der zur Darstellung von Pinennitroschlorid bekannten Verfahren, einschließlich eines der Firma von Dr. P. Ehestädt, Pankow, mitgeteilten Verfahrens gebracht. Die sich durch Einfachheit auszeichnende Methode Ehestädt's besteht darin, daß Terpineol, mit dem gleichen Volumen Petroläther, Eisessig oder besser Äther ver-

dünnt wird und in diese mit Eis zu kühlende Lösung die Gase eingeleitet werden, die aus 32%iger HCl beim Eintropfen von konz.  $\text{NaNO}_2$ -Lösung sich entwickeln. Die Methode gibt bei reinem Pinen mindestens so gute Ausbeuten wie die Wallachschsche, zum Teil sogar etwas höhere; bei der Untersuchung von pinenhaltigen Ölfractionen dagegen ergab sich kein Vorteil. Zum Nachweis von Pinen in den ersten 10% Destillat von Citronenöl ist man, falls kein Nitrosochlorid erhalten werden kann, auf den Nachweis der Pinon- oder Nopinsäure angewiesen.

Eine aus lufttrockenen Blättern von *Blumea balsamifera* in Indien erhaltene Probe *Ngai-Campher* bestand im Gegensatz zu früheren, nur aus l-Borneol bestehenden Mustern aus etwa 75% l-Campher und 25% l-Borneol.

*Rochussen.* [R. 1230.]

**L. Clément und C. Rivière. Harzöl.** (Les matières grasses 2/3, 1631, 1655, 1694. 25./12. 1909, 25./1., 25./2. 1910.) Harzöl wird durch pyrogene Zersetzung des Kolophoniums, des harzartigen Rückstandes von der Terpentinödestillation, gewonnen. Dieses Öl wird in verschiedenen europäischen und nordamerikanischen Staaten aus dem Harzbalsam bestimmter Pinaceen teils durch Destillation über freiem Feuer (primitiv und veraltet), teils durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf in einer Ausbeute von 15–30% erhalten. Die Methode der Dampfdestillation liefert ein dünnflüssigeres Öl und ein bedeutend helleres Harz. Die Destillation des letzteren wird teils zur Gewinnung von Gas, teils von Ölen vorgenommen. In ersterem Falle läßt man in einer geschlossenen Kammer das geschmolzene Harz auf rotglühende Koksstücke tropfen, eventuell unter Zuleiten von Luft, und befreit die Gase von  $\text{CO}_2$ , Säuren usw. in üblicher Weise. Zur Ölgewinnung wird das Harz in zylindrischen Blasen mit überhitztem ( $400^\circ$ ) Wasserdampf destilliert, wobei anfänglich bei  $130^\circ$  Öl übergeht; später steigert man die Temperatur der übergelenden Öle von  $10$  zu  $10^\circ$  auf  $350$ – $360^\circ$ . Man erhält etwa: 11–12% leichte Öle (D. 0,890), 50% und  $10\frac{1}{2}$ % schwere Öle (D. 0,930 und 0,940),  $5\frac{1}{2}$ % säurehaltiges Wasser, 5% Gas und  $18\frac{1}{2}$ % Pechrückstand. Die Destillation läßt sich, unter Erzielung einer größeren Ausbeute an schweren Ölen, bis zur Gewinnung von Koks weitertreiben. Die Öle werden in ähnlichen Apparaten, wie zur Harzdestillation üblich, rektifiziert und je nachdem mit Säuren oder Laugen gewaschen, eventuell gebleicht. Die erhaltenen Öle variieren naturgemäß je nach der Siedetemperatur; die Dichte liegt zwischen 0,890 und 0,990, der Kp. stets über  $200^\circ$ ,  $n_D$  1,570. Sie sind löslich in  $\text{CHCl}_3$  und in Eisessig. An der Luft oxydieren sie sich, wenn nicht absolut rein und neutral, sehr schnell, schneller als Terpentinöl, namentlich bei Gegenwart geringer Mengen Harzsäuren. Von einzelnen Ölsorten unterscheidet man: Harzessenz oder Pinolin, Kp. 108 bis  $150^\circ$ ; helle Öle, D. 0,891–0,895, die in Mischung mit Mineralölen als Schmieröl dienen; blaue, dunkle Öle, D. 0,895–0,935, Kp. gegen  $300^\circ$ ; grüne Öle, D. über 0,935. An Natronlauge geben alle Öle Harzsäure ab. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spalten sich die Öle in einen unlöslichen, nach dem Waschen mit Soda wenig oxydablen Anteil und ein lösliches, mit

Wasser aus der Säure fällbares, an der Luft schnell oxydierbares Öl. Renard erhielt aus dem Harzöl nach Entfernen der sauren Anteile und nach fraktionierter Destillation einen zwischen  $343$  und  $346^\circ$  siedenden Anteil, dem er die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$  eines „Diterebenthyls“ zuerteilte. Der Körper oxydierte sich sehr leicht an der Luft, wurde von  $\text{CrO}_3$  in Essigsäurelösung zu  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  verbrannt und gab mit  $\text{HNO}_3$  ein gelbes Trinitroderivat. Durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trat Verharzung ein, doch blieb ein Teil des Öls unangegriffen, aus dem zwei Körper  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}$  isoliert wurden. Die Harzessenz ist nach Renard ein Gemenge von Paraffin-, Olefin-, Benzol- und hexahydrierten Benzolkohlenwasserstoffen, neben Isobutter- und Valeriansäure und den zugehörigen Aldehyden. Der Nachweis von Harzöl in fetten oder Mineralölen, Fetten usw. (nicht aber in Terpentinöl) erfolgt durch die Halphensche Reaktion (Rotviolettfröbung eines Gemisches von harzölhaltigem Öl in  $\text{CCl}_4$  bei Zutritt von Bromdämpfen; diese Reaktion ist von Grimaldi [Chem.-Ztg. 31, 1145 (1907)] auch für Harzöl in Terpentinöl vorgeschlagen worden. Ref.); ferner durch die Liebermannsche Reaktion (Violettfröbung eines harzölhaltigen Öles in Chloroform-Acetanhydridlösung beim Vermischen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Mineröle können ev. mit Harzöl verfälscht sein, wenn D. über 0,930 ist, die Erwärmung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $10^\circ$  übersteigt, und wenn Säurezahl und Brechungsindex hoch sind. In Terpentinöl weist man Harzöl indirekt nach an der Hand der Veränderung der optischen Konstanten, die die einzelnen nach bestimmten Regeln aufgefundenen Fractionen des verdächtigen Öles, verglichen mit reinem Öl, aufweisen. (Als reines Öl ist stark linksdrehendes französisches Terpentinöl angenommen. Ref.) Ferner eignet sich zum Nachweis in Terpentinöl das verschiedene Verhalten des verdächtigen Öles beim Verdunsten im Licht und bei Lichtabschluß (vgl. hierüber Nicolardot und Clément, diese Z. 23, 45 [1910]), sowie durch die Schwerflüchtigkeit mit Wasserdampf und die Säurezahl. Ein Zusatz von mehr als 5% Harzöl macht das Terpentinöl dickflüssig und klebrig.

Harzgeist wird im Terpentinöl nachgewiesen durch die Schwarzfärbung der ersten Tropfen des Destillats mit konz. HCl, durch die Valentasche Reaktion (Grünfärbung des Öles beim Erwärmen mit J-haltigem  $\text{CCl}_4$ ), sowie durch die Erhöhung der S. Z. und die Erniedrigung der Drehung (bei französischem Öl); 5% Zusatz vermindert die Drehung von  $-61$  auf  $-54^\circ$  (im 200 mm-Rohr).

Die Bestimmung des Harzöles gestaltet sich schwierig, besonders in Mineralölen. Nach Renard soll man das Gemisch von Harzöl und Mineralöl mit  $\text{HNO}_3$  (D. = 1,4) auf dem Dampfbade erwärmen; Harzöl gibt hierbei feste Körper, während Mineralöl flüchtig bleibt. Diese nicht sehr praktische Methode wollen die Verff. weiter ausbauen.

*Rochussen.* [R. 967 und 1123.]

**Dr. Carlo Grimaldi. Über das Vorkommen von Camphen in der Harzessenz.** (Chem.-Ztg. 34, 220. 3./3. 1910. Verona. Vgl. diese Z. 23, 46 [1910].) Aus der mit NaOH und mit Na vorgereinigten Fraction Kp.  $157$ – $164^\circ$  wurde das Camphen vom Dipenten in Petrolätherlösung durch Schütteln mit Mercuriacetat nach Balbiano getrennt. Die

unlösliche Hg-Verbindung des Camphens wurde aus dem Niederschlag mit Essigsäure herausgelöst, der Verdampfungsrückstand aus Eisessig mehrmals umkristallisiert und mit  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{S}$  zerlegt. Das mit Wasserdampf isolierte Camphen schmolz bei 49 und 51° (aus amerikan. und österreich. Harz-essenz), das Isoborneol daraus bei 212° im zu-geschmolzenen Rohr. *Rochussen.* [R. 1006.]

**Dr. J. Marcusson. Terpentinöl und Terpentinersatzmittel.** (Chem.-Ztg. 34, 285—286. 19./3. 1910. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-West. (Siehe diese Z. 22, 2344 [1909].). Eingehende Widerlegung (zum Teil sich auf neue Versuche, zum Teil auf ältere Literaturangaben stützend) der Herzfeldschen Entgegnung und seiner Ehrenrettung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Methode, sowie seiner Ausführungen über das  $\text{HNO}_3$ -Verfahren und die von M. und Winterfeld hierfür vorgeschlagene Apparatur. Über die Einzelheiten vgl. Original.

*Rochussen.* [R. 1121.]

**Dr. R. S. Morrell. Eine Modifikation der Armstrongschen Methode der Terpentinölprüfung.** (J. Soc. Chem. Ind. 29, 241. 15./3. 1910. Vortrag, Birmingham.) Die vielangegriffene Armstrongsche Methode, bei deren Ausführung häufig keine glatte Scheidung des unangegriffenen Mineralöls von der das polymerisierte Öl enthaltenden Schicht eintritt, hat Verf. mit Erfolg dahin abgeändert, daß in solchen Fällen das Ölgemisch mit Wasserdampf destilliert wird. Die angeführten Beleganalysen von Ölen mit wechselnden Zusätzen von Petroleum verschiedener Herkunft und mit Borneobenzin sind befriedigend, die Genauigkeit des Verfahrens fällt nach Morrell innerhalb 2%. Empfehlenswert ist es, das Öl dreimal mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu behandeln, und zwar das dritte Mal mit konz. Säure 2 Stdn. lang bei 60°. Die nachfolgende Diskussion des Vortrages bot nichts Bemerkenswertes. *Rochussen.* [R. 1120.]

**E. Louise. Über eine neue Methode der Analyse auf Grund der Mischbarkeitskurven; ihre Anwendung auf Terpentinöl.** (Compt. r. d. Acad. d. sciences 150, 526—528. 28./2. 1910.) Seine früher (ebenda 145, 183; 149, 284) beschriebene Methode dehnte Verf. auf Terpentinöl aus mit Anilin als Lösungsmittel. Untersucht wurden 12 verschiedene französische Öle, deren Löslichkeitskurven in reinem Zustande, sowie nach Versetzen mit 20% und 5% White spirit ebenso wie die Kurven des White spirit selbst und des Harzgeistes „mit 10% Anilin und wechselnden Mengen des zu prüfenden Öles“ ermittelt wurden. Schon ein Zusatz von 5% White spirit gab eine von der Kurve reiner Öle ziemlich erheblich abweichende Kurve.

*Rochussen.* [R. 1122.]

[Schering]. **Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols aus den Halogenwasserstoffadditionsprodukten des Pinens**, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ausgangsmaterial mit verdünnten Lösungen basisch wirkender Stoffe, die den entstehenden Halogenwasserstoff binden können, z. B. mit Kalkmilch, bei nicht zu hohen Temperaturen behandelt, das Reaktionsprodukt in einem geeigneten Lösungsmittel löst, die getrocknete Lösung der fraktionierten Destillation unterwirft und die unter gewöhnlichem Druck bei etwa 200—210° siedenden Anteile isoliert. —

Während im allgemeinen aus den Pinen-

halogenwasserstoffverbindungen bei der Abspaltung des Halogens durch Basen das Halogen nicht durch Hydroxyl ersetzt, sondern Halogenwasserstoff und Camphen gebildet werden, tritt bei vorliegendem Verfahren die Bildung eines Alkohols ein, was nicht zu erwarten war. Das neue Produkt spaltet ziemlich leicht schon beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Wasser ab und liefert Camphen. Die Verbindung soll für therapeutische und technische Zwecke verwendet werden. (D. R. P. 219 243 Kl. 12a. Vom 19./4. 1908 ab.) *W.* [R. 942.]

**Edward Hart. Die gegenwärtige Lage der Birkenölindustrie in den Vereinigten Staaten.** (Transact. Am. Chem. Soc., Boston 27.—31./12. 1909; nach Science 31, 49.) Dieser Industriezweig ist zumeist auf dem appalachischen Hochland zu Hause. Das Birkenholz (*Betula lenta*) wird in kurze Stücke zerschnitten und mit Wasser in primitiven Retorten destilliert. Die Jahresproduktion stellt sich auf ungefähr 50 000 Pfd. (= 22 680 kg). Von Wintergrünöl (*Gaultheria procumbens*) werden in gleicher Weise jährlich 5000 Pfd. (= 2268 kg) erzeugt. *D.* [R. 1050.]

**John C. Umney. Citronellöl.** (Perfumery and Essential Oil Record 1, 4. 30./1. 1910. London.) In Ergänzung des Schimmels Tests wird unter dem Namen „London Test“ die Bestimmung der acetylierbaren Bestandteile vorgeschlagen (Geraniol — Citronellal), von denen, auf die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  berechnet, mindestens 60% anwesend sein sollen. Die Konstanten des Öls sollen wie folgt sein:  $D_{20} 0,900$ — $0,915$ ,  $n_{D,20} 0$  bis  $-15^\circ$ ,  $n_D$  etwa 1,4800. Schimmels Test haltend. (Ein derartiger Test ist schon 1896 von Umney selbst, dann 1903 von Parry und Bennett vorgeschlagen worden. *Ref.*)

*Rochussen.* [R. 1008.]

**E. J. Parry. Verfälschtes Pfefferminzöl.** (Chemist & Drugg. 76, 293. 19./2. 1910. London.) Ein sonst normales Öl fiel durch seine schlechte Löslichkeit auf; aus dem kleinen Muster ließen sich nach mehrfachem Fraktionieren ca. 20% eines Öls mit  $n_D 1,430$ ,  $n_D -12^\circ$  isolieren. Nähere Angaben waren bei der geringen Materialmenge nicht möglich, werden aber für später in Aussicht gestellt.

*Rochussen.* [R. 1009.]

**C. J. Enklaar. Über ätherisches Hyazinthenöl.** (Chem. Weekblad 7, 1—11. 1./1. 1910. s'Hertogenbosch. Aprilbericht 1910 v. Schimmel & Co., S. 63.) 381 kg frisch gepflückter Hyazinthenblüten wurden mehrmals mit kaltem Benzol ausgezogen und die eingeeengte Lösung durch Fällen mit verd. Alkohol von Fetten und Wachsen befreit. Das rohe Öl, 60,5 g = 0,016%, roch in konzentriertem Zustande unangenehm und scharf; den natürlichen Blütenduft zeigte es erst in stärkerer Verdünnung. Mit Kalilauge geschüttelt, gab das Öl  $\text{H}_2\text{S}$  ab. Die Untersuchung von 7,7 g Öl ergab (nach weiterer Reinigung und nach Ausfrieren aus Petroläther bei  $-20^\circ$ ) bei der Fraktionierung der resultierenden 3,6 g reinen Öls 3 Anteile vom Kp. bis  $90^\circ$  (10 mm), 0,6 g; Kp.  $92$ — $94^\circ$ , 1,3 g;  $94$ — $130^\circ$ , 1,7 g. Frakt. I. enthielt einen nicht näher untersuchten, sehr flüchtigen, unangenehm riechenden Körper; Frakt. II. enthielt einen neuen, konstant siedenden Körper, Kp.<sub>760</sub>  $205^\circ$ ,  $D_{15} 0,907$ ,  $n_D +1^\circ 52'$ ,  $n_D 1,4914$ . Frakt. III. enthielt Benzylbenzoat, vielleicht auch freien Benzylalkohol und veresterten Zimtalkohol;

die verseifte Säure des Esters roch deutlich nach Vanillin und enthielt möglicherweise auch Zimtsäure. Außerdem war in der Fraktionierung ein N-freier, fluoreszierender, basischer Körper (Oxoniumverbindung?) vorhanden, nicht aber Anthranil- oder Methylantranilsäuremethylester.

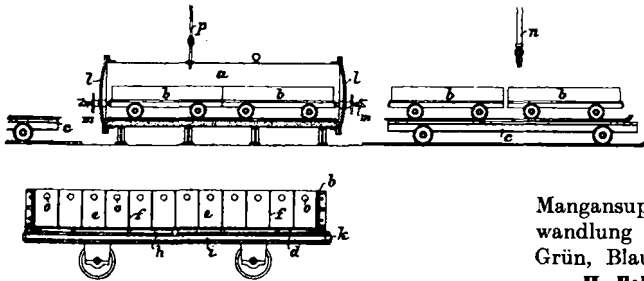
*Rochussen.* [R. 1010.]

**E. Deussen.** Bemerkungen zu E. Richters Arbeit: „Zur Kenntnis des Möhrensamenöls.“ (Berl. Berichte 43, 523. 26./2. 1910. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. Vgl. diese Z. 23, 45 [1910].) Verf. wendet sich gegen den von Richter aus der Identität der Nitrosochloride aus d-Pinen und aus seiner (linksdrehenden) Ölfraction gezogenen Schluß, daß letztere d-Pinen enthielte; sie enthält vielmehr l-Pinen. Weiter wird die unrichtige Zitierung einer Wallach'schen Arbeit, sowie eine kleine Ungenauigkeit hinsichtlich des Limonennachweises bemängelt. Richter (Ber. Berichte 43, 958 v. 9./4. 1910) erwidert hierzu, daß er sich zu den Bemerkungen Deussens erst äußern wolle, wenn dessen ausführliche Arbeit erschienen sei, und erklärt die falsche Zitierung der Wallach'schen durch einen Setzfehler der Druckerei.

*Rochussen.* [R. 1005.]

## II. 13. Stärke und Stärkezucker.

**Carl Drumm, Kaiserslautern.** Apparat zum Formen und Entwässern von Stärke oder von anderen breiigen Massen mittels Preßluft unter Verwendung von das Gut tragenden Wagen, dadurch gekennzeichnet, daß diese Wagen durch Scheidewände in Abteilungen g geteilt sind, welche unterhalb eines gemeinsamen Siebbodens d mit einer gemeinsamen Sammelrinne i versehen sind, die sich mittels verschiebbarer Ablabrohre m durch die Ver-



schlüsse l eines luftdicht verschließbaren Druckkessels a erstreckt. —

Die Stärke wird in dem Wagen b in den Kessel a eingefahren und dort unter Druck gesetzt. Die Flüssigkeit läuft durch die Hähne m ab. (D. R. P. 217335. Kl. 89k. Vom 27./10. 1908 ab.)

*Kn.* [R. 211.]

**Emil Flick, Köln.** Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke mittels Persalze (Persulfate, Percarbonate, o. dgl.), dadurch gekennzeichnet, daß man die Persalze in einer Flüssigkeit zur Einwirkung auf fein verteilte Stärke bringt, der man vorher Aluminiumhexachlorid oder Eisenhexachlorid zugesetzt hat, wodurch die Sauerstoffabgabe der Persalze geregelt und gleichmäßig gemacht wird. —

Während die sonst üblichen Mittel die weiße Farbe der Stärke beeinträchtigen und mittels Per-

salzen, weil diese ihren aktiven Sauerstoff sehr schnell abgeben, bisher nur Produkte von ungleichmäßigen Eigenschaften und unvollkommener Löslichkeit erhalten werden konnten, wird nach vorliegendem Verfahren eine regelmäßige Zersetzung der Persalze und eine vollkommene Löslichmachung der Stärke erzielt. (D. R. P. 217 336. Kl. 89k. Vom 22./12. 1908 ab.) *Kn.* [R. 189.]

**H. Cappenberg.** Über ein Viscometer zur Vergleichung heißer Kleister. (Chem.-Ztg. 34, 218—220. 3./3. 1910. Wädenswil.) Verf. hat einen Apparat zur Messung der Viscosität von heißen Stärkelösungen erfunden, den er Zugviscometer nennt, und der auf dem Prinzip beruht, daß jede Flüssigkeit dem Herausziehen eines in sie versenkten festen Körpers einen Widerstand entgegensetzt, der von verschiedenen Bedingungen abhängig ist und sich messen läßt. Die Wichtigkeit eines solchen Apparates sowohl für die Stärkefabrikanten wie für den Stärkegroßkonsumenten (Appreturanstalten, Papierfabriken usw.) liegt auf der Hand.

—ö. [R. 1168.]

## II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

**G. Forestier.** Pelzimitation. (Färber-Ztg. (Lehne) 21, 61 [1910].) In neuerer Zeit ist man bemüht, auf dem Textilwege Imitationen von natürlichen Pelzen zu schaffen, um einestheils die im Handel befindlichen teuren Pelze und Felle zu verdrängen und durch billigere, gewebte Imitationen mit womöglich höherem Glanze und Farbtönen, die der augenblicklich herrschenden Mode entsprechen, zu ersetzen, andernteils, um die wertvolle Haut beispielsweise von Ziegen in der Gerberei auf Leder verarbeiten zu können. Für diesen Textilzweig kommen hauptsächlich die langstapeligen Wollen, wie die Wolle der Mohairziege in Betracht. Der Verf. beschreibt eingehend die einzelnen Operationen des Verfahrens, das Wirbeln, Färben mit sauren Farbstoffen, das Fixieren von

Mangansuperoxyd auf der Faser, das Ätzen, die Umwandlung der braunen Manganbisterfärbung in Grün, Blau und Graubraun. *Massot.* [R. 1065.]

**H. Fehr.** Über die Qualität der Schappe. (Monatsschrift f. Textilind. 25, 34 [1910].) Die Eigenschaften einer Schappe, die auf die Qualität und das Aussehen eines Gewebes von Belang sein können, sind verschiedener Art. In erster Linie ist der zur Erzeugung der Schappe verwendete Rohstoff, in zweiter Linie auch die Faserlänge, der Zwirn und die Fabrikationsweise ausschlaggebend. Die für die Schappespinnerei zur Verwendung kommenden Rohmaterialien bestehen 1. aus Abfällen, die beim Verarbeiten der Rohseide entstehen, 2. aus unabspinnbaren Kokons. Die erste Gruppe umfaßt die flaumartige, lockere Hülle des Kokons, die Flockseide, die gallertartige innerste Hülle des Kokons und die Abfälle, die beim Winden und Zwirnen der Rohseide entstehen. Die Eigenschaften dieser Materialien sind überaus verschieden. Die äußerste lockere Hülle besteht aus unreinen, groben, sehr unegalten Fäden. Eine Schappe, die einen großen Pro-

zentsatz dieses geringwertigen Abfalles enthält, besitzt ein hartes, starriges Gefühl. Die Flockseide, die äußerste Schicht des eigentlichen Kokons, beträgt 25% und bildet in qualitativer und quantitativer Hinsicht ein sehr begehrtes Rohmaterial für die Schappefabrikation. Die innersten Kokonreste, die als „bassines“, „pelettes“ oder „ricotti“ in den Handel kommen, bilden in qualitativer Hinsicht das vornehmste Material. Der Unterschied zwischen einer Schappe, die aus der äußersten Kokonhülle gesponnen wurde, gegenüber einer solchen, die an der innersten Schicht besteht, ist sehr bedeutend, der Unterschied in der Feinheit der Faser beträgt im Minimum 40—50%. Der Unterschied zwischen zwei Schappegarben kann auf mikroskopischem Wege, am besten durch Vergleichung, festgestellt werden. Die aus unabhaspelbaren, durchbrochenen wurmstichigen Kokons stammende Schappe liefert in bezug auf die Feinheit der Fasern ein einheitliches Produkt, dabei spielt aber die Rasse und der Grad der Beschädigung eine Rolle. Auf den Glanz und auf die Farbstoffaufnahme ist der Grad des Zwirnes nicht ohne Einfluß. Der Decreusageverlust der Schappe sollte im Mittel nicht über 10% betragen. Da in dieser Beziehung große Differenzen vorkommen, so empfiehlt der Verf. eine sorgfältige Prüfung des Bastgehaltes.

Massot. [R. 905.]

**A. Reyckler.** Über das Schwefeln der Wolle. (Bll. Soc. Chim. Belg. Nr. 12, 471 [1909].) Verf. beschreibt zunächst die Apparatur, mit der er seine Versuche unternommen hat. Als Resultat hat sich ergeben:  $C = A + m \cdot c$ , wobei C die Konzentration der absorbierten schwefligen Säure, ausgedrückt in Molen per Kilogramm Wolle, c die Konzentration der schwefligen Säure in dem angewendeten Gasgemisch, ausgedrückt in Molen per Liter, bedeutet; A und m sind Konstante. Die Absorption von  $SO_2$  ist eine zweifache: einerseits tritt eine chemische Reaktion ein, andererseits wird ein Teil des Gases aufgelöst.

Kaselsitz. [R. 807.]

**A. Sanin.** Der Einfluß verschiedener Bedingungen auf die Vollständigkeit der Tanninfixierung auf baumwollenen Geweben mit Brechweinstein. IV. Mitteilung. (Aus dem Laboratorium für Farb- und Faserstoffe des Polytechnikums zu Kiew. 1910 Z. f. Farb.-Ind. 9, 49.) Der Verf. beabsichtigte, festzustellen, welchen Einfluß die Zeit der Fixierung, die Konzentration der Brechweinsteinlösung und der Zusatz von Kochsalz zum Brechweinsteinbad ausüben. Die höchste Tanninfixierung trat bei den Versuchsbedingungen im Laufe von 40 Minuten der Imprägnierung des Gewebes mit Brechweinsteinlösung ein, d. h. zur Befestigung des auf das Gewebe im lange dauernden Bade gebrachten Gerbstoffes braucht man annähernd denselben Zeitraum, der auch bei der Imprägnierung mit Tannin bei gewöhnlicher Temperatur erforderlich ist. Beim längeren Verbleiben des Gewebes in der Brechweinsteinlösung nimmt die Menge des unfixierten Tannins bis zu 15% zu, worauf sie, wie es scheint, beständig bleibt. Beim Studium des Einflusses der Konzentration der Brechweinsteinlösung auf die Vollständigkeit der Tanninfixierung wurde festgestellt, daß nach Maßgabe der Konzentrationsverminderung der Brechweinsteinlösung **wissenschaftlich**

übrigen gleichen Bedingungen die unfixierte Tanninmenge sich vergrößert, und daß bei Abnahme der Konzentration der Brechweinsteinlösung zur völligen Tanninbefestigung ein größerer Zeitraum als 40 Minuten notwendig ist. Durch Zusatz von Kochsalz wird der Fixierungsgrad des Tannins merklich verbessert, man kann auf diese Weise Tannin mit fast fünfmal geringerer Brechweinsteinmenge, als man sie gewöhnlich verwendet, fixieren. Der Verf. empfiehlt daher den Zusatz von Kochsalz zum Brechweinsteinbad im Verhältnis von 50 g pro Liter.

Massot. [R. 1064.]

**H. Damianovich.** Studie über die Schiffsche Reaktion und den dabei entstehenden Farbstoff. (Rev. mat. col. 14, 39—46. 1./2. 1910.) Verf. wendet sich gegen die Schmidlin'sche Formel, die die Erklärung der Reaktionen der Rosanilinsalze kompliziert und zur Annahme der Existenz von Verbindungen führt, die mit der Erfahrung nicht im Einklang stehen. Er hält die Rosenstiehl'sche Formel für die beste der bisher aufgestellten, weil sie einfach und mit ziemlicher Genauigkeit die Konstitution und die Eigenschaften der Rosanilinsalze erklärt. rn. [R. 940.]

**P. Landauer und H. Weill.** Studien über das Methylenblau. I. Mitteilung. (Berl. Berichte 43, 198—203. 22./1. 1910. München.) Methylenblau wird von Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Leukomethylenblau augenblicklich entfärbt, ähnlich wirken Hydrazinsulfat nach Zusatz von Natriumacetat und Hydroxylamin. Leukomethylenblau zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin einen konstanten Schmelzpunkt von  $185^\circ$ , durch Acetylieren ließ sich die krystallisierte Acetylverbindung gewinnen, die bisher nur auf anderem Wege dargestellt werden konnte. Vielleicht bildet sich bei der Reduktion ein Zwischenprodukt, das jedoch bisher nicht isoliert werden konnte, wenn auch stets in der Kälte die Entfärbung der Stickstoffentwicklung voranging. Das goldgelbe Leukomethylenblau ist in säurefreier Atmosphäre, sogar in solcher von reinem Sauerstoff, lange haltbar, bei Anwesenheit einer Spur Säure trat jedoch rasch eine wenn auch oberflächliche Blaufärbung ein. Die Leukoverbindung ist gegen wässriges Alkali beständig, auch in stark alkalischer Lösung gegen Oxydationsmittel. Starken Basen gegenüber funktioniert es als Säure, in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat bildet es ein prächtig krystallisierendes Natriumsalz. Nitroleukomethylenblau konnte durch Nitrieren nicht erhalten werden, zu dessen Darstellung wurde Nitromethylenblau, das Methylengrün des Handels, mit Phenylhydrazin reduziert. rn. [R. 426.]

**A. Sansone.** Die Färberei des Blauholzschwarz nach dem kontinuierlichen Verfahren. (Rev. mat. col. 14, 33—36. 1./2. 1910.) In Anknüpfung an eine Arbeit von P. Montavon (Rev. mat. col. Dezember 1909; D. Z. 23, 480) weist Verf. darauf hin, daß in vielen Fällen direkte, substantive und sogar diazotierbare Farbstoffe, z. B. die Kolumbiaschwarz, die Oxydiaminschwarz usw. das Blauholzschwarz mit vollem Erfolge ersetzen können und eine billigere Herstellung ermöglichen, da beträchtlich an Handarbeit gespart wird. Es gilt dies von Artikeln, die nur im Färbefarbad und dann mit Pasten appliziert werden; die Aussehen, Nuance und Glanz der

Stücke verändern oder die im Friktionskalendar bearbeitet werden. Substantive Schwarz eignen sich für Stoffe, die beetelt werden, nicht.

rn. [R. 938.]

**P. F. Crosland.** Die beim Färben und Appretieren von Wollstoffen vorkommenden Mängel. (Lpz. Färberztg. 59, 92 [1910].) Bezüglich der Ausführungen des Verf. sei auf die ausführliche Originalarbeit verwiesen. *Massol.* [R. 1066.]

**Fernand Dupetit, Amiens. Frankr.** Verfahren zur Nachbehandlung von Färbungen mit Schwefelfarbstoffen auf Baumwolle und ähnlichen Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Sulfide und Carbonate enthaltenden Färbefarbe kommende Ware unmittelbar, ohne zu spülen, in ein Säurebad gebracht wird. —

Die Schwierigkeit bei der Verwendung blauer und schwarzer Schwefelfarbstoffe liegt in der schnellen Oxydation, welche leicht zu ungleichen Färbungen führt, besonders durch die Einwirkung der Luft während des Färbens und Spülens. Dies wird gemäß vorliegendem Verfahren dadurch vermieden, daß durch das Säurebad auf dem Gewebe eine dünne Schicht eines Schutzgases erzeugt wird. Bisher ist eine Nachbehandlung mit Säure nur nach vorherigem Spülen geschehen, was natürlich diese Wirkung nicht haben kann. Nach dem Säurebad wird gewaschen oder ohne Waschen mit oder ohne Oxydationsbad oxydiert. (D. R. P. 220 169. Kl. 8m. Vom 23./4. 1908 ab.) *Kn.* [R. 1067.]

**Albert Scheurer.** Reserven mittels Na-Wolframat unter Cr-, Fe- und Al-Dampffarben. *Pli cacheté* Nr. 1030 vom 25./4. 1898. Bericht dazu von *Martin Battégay.* (Veröff. d. ind. Ges. Mülh. 79, 347f.) Verf. hat die Verwendung des Na-Wolframat als Reserve unter verschiedenen Metallbeizen untersucht, wobei, wie *Battégay* bestätigt, gleichzeitig auch Anilinschwarz sich reservieren läßt und die Erzeugung mannigfaltiger Artikel ermöglicht. *Bucherer.* [R. 1283.]

**Martin Battégay.** Alizarinrot und -rosa auf ungeöltem Gewebe. (Veröff. ind. Ges. Mülh. 79, 348 bis 353. Sitzung vom 27./10. 1909.) Verf. weist zunächst auf die Wichtigkeit der Aufgabe hin, Alizarinrot und -rosa auf ungeöltem Grunde zu erzeugen. Zwei Tatsachen haben sich aus den bisherigen Versuchen und den im Großen geübten Verfahren erkennen lassen: 1. Man erzeugt auf geöltem Grunde mit der gleichen Menge Alizarin unter sonst gleichen Bedingungen stets ein lebhafteres Rosa als auf ungeöltem Grunde. 2. Bei gleicher Stärke erscheint das Rosa auf geöltem Gewebe stets durchscheinender und leuchtender als auf ungeöltem Grunde. Verf. führt dies darauf zurück, daß durch das vorgängige Ölen eine unlösliche Schicht auf der Faser erzeugt wird, die, wie auch die mikroskopische Betrachtung lehrt, das Eindringen des

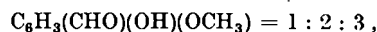
Farbstoffes in das Innere verhütet, dabei aber die Entstehung des richtigen Farblackes aus den vier Bestandteilen: Alizarin, Tonerde, Kalk und Fettsäure begünstigt. Von Interesse sind die Ausführungen des Verf. über die Entstehung der beiden *Schlieperschen* Modifikationen des Kalk-Alizarin-Tonerdelackes und ihr unterschiedliches Verhalten gegenüber den Fettsäuren. Verf. hat die verschiedenen Fettsäuren auf ihre Verwendbarkeit bei der Erzeugung des Rosa geprüft und die Ricin-Elaidinsäure (die Isomere der Ricinusölsäure) und das Lizarol der Höchster Farbwerke als brauchbarste Bestandteile des Farblackes erkannt.

*Bucherer.* [R. 1284.]

**Albert Liebmann.** Erzeugung von Mikadofarbstoffen auf der Faser in Zeugdruck. *Pli cacheté* Nr. 991 vom 15./7. 1897. Bericht dazu von *Oskar Michel.* (Veröff. ind. Ges. Mülh. 79, 399f.; vgl. dazu D. R. P. 98 910 vom 16./7. 1897.) Zur Erzeugung echter Druckmuster schlägt Verf. zwei Verfahren vor: 1. Aufdruck der p-Nitrotoluolsulfonsäure oder ihres Na-Salzes in Gegenwart von Ätznatron, gegebenenfalls unter Zufügung eines Reduktionsmittels, und darauffolgendes Dämpfen. 2. Aufdruck des Na-Salzes und Durchgang durch ein heißes Laugenbad vom spez. Gew. 1,16—1,21. Auch hier kann durch Zusatz von Reduktionsmitteln der Ton vertieft werden. Das erste Verfahren gestattet die gleichzeitige Anwendung anderer Dampffarben; beim zweiten Verfahren entstehen durch Zusatz von Kalleschem Indigosalz brauchbare grüne und olive Töne. *Michel* gibt dem zweiten Verfahren den Vorzug, obwohl auch dieses nach seiner Meinung praktisch nicht von großer Bedeutung ist.

*Bucherer.* [R. 1285.]

**Francis Nölting.** Über das Orthovanillin und seine Derivate. (Veröff. ind. Ges. Mülh. 79, 401 bis 430.) Unter Orthovanillin versteht Verf. den mit dem Vanillin isomeren Aldehyd



dessen Konstitution durch Überführung in das entsprechende Methoxycumarin nachgewiesen wurde. Verf. untersucht zunächst die physikalischen Eigenschaften des Aldehyds, unter denen die Überschmelzung bemerkenswert ist; ferner stellte er eine Reihe von Azofarbstoffen her, die auffallenderweise aber, trotz der nahen Beziehung des Aldehyds zur Salicylsäure, den Charakter von Beizenfarbstoffen nicht aufweisen. Sehr eingehend wurden die Eigenschaften (insbesondere die Farbe) der verschiedenen Aldazine, Azomethine und Triphenylmethanderivate aus isomeren und analogen Aldehyden mit denen des Orthovanillins verglichen, was zu interessanten theoretischen Schlußfolgerungen über die Rolle der einzelnen Substituenten und ihre Stellung Anlaß gab. *Bucherer.* (R. 1286.)

### Zuschrift an die Redaktion.

Der in der Zeitschrift für angewandte Chemie, Nr. 16, S. 728 u. 729 von Dr. L. Gutmann beschriebene verbesserte Kippsche Apparat ist gesetzlich geschützt und die alleinige Fabrikation der Firma Desaga, Heidelberg, übertragen.