

Hiermit würden die wesentlichsten Änderungen des Patentgesetzes besprochen sein, welche dem Verfasser zur Zeit erforderlich erscheinen. Es wäre schliesslich noch ein Punkt zu erwähnen, nämlich der bereits von verschiedenen Seiten geäusserte Wunsch nach einer Publication der vom Patentamt im Ertheilungsverfahren getroffenen rechtskräftigen Entscheidungen. Es ist nicht zu leugnen, dass dieser Vorschlag viel für sich hat. Es würde das entschieden von grossem Vortheil für die Einheitlichkeit der patentamtlichen Praxis sein. Andererseits stehen jedoch einer generellen Publication sämmtlicher patentamtlicher Entscheidungen in extenso doch eine Anzahl schwerwiegender Bedenken im Wege. In erster Linie ist zu berücksichtigen, dass eine solche Publication in vielen Fällen direct gegen das Interesse der Beteiligten sein würde, da dadurch leicht Thatsachen, an deren Geheimhaltung

die Betreffenden das grösste Interesse haben, sehr zum Schaden derselben der Öffentlichkeit und insbesondere den unbeteiligten Concurrenten bekannt werden würden. Andererseits würden diese Entscheidungen in sehr vielen Fällen für die Öffentlichkeit ohne Werth sein, da sie ohne eine ausführliche Darstellung des Sachverhalts entweder überhaupt nicht verständlich sein würden, oder, was noch schlimmer ist, falsch ausgelegt werden könnten.

Dagegen wäre es sehr dankenswerth, wenn das Patentamt häufiger in der Weise, wie es jetzt ja schon zuweilen geschieht, Auszüge aus seinen Entscheidungen, die die maassgebenden rechtlichen Gesichtspunkte klar hervortreten lassen, publiciren würde. Um dies zu ermöglichen, bedarf es aber keiner besonderen gesetzlichen Bestimmung.

Elberfeld, im November 1899.

## Referate.

Der Referatenteil der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ erfährt mit dem vorliegenden Heft 1 des neuen Jahrganges eine Erweiterung in der Weise, dass neben der Berichterstattung über die Fortschritte und Neuerungen technischer Natur auch den Ergebnissen der wissenschaftlichen Chemie Rechnung getragen werden soll und die wichtigeren der in den Fachblättern des In- und Auslandes erscheinenden Original-Abhandlungen in Form kurzer Referate zur Kenntniss der Leser gebracht werden. Hierbei werden in sorgfältiger Auswahl nur diejenigen Abhandlungen Berücksichtigung finden, welche grösseres Interesse bieten und auch bei diesen soll das Referat sich auf kurze übersichtliche Angabe des wesentlichen Inhalts beschränken, ohne sich auf Aufzählung der Einzelheiten einzulassen. Die Referate sollen und können nicht die Lectüre der Original-Abhandlungen überflüssig machen; sie werden aber denjenigen Lesern, denen Zeit und Gelegenheit zum Studium dieser in einer weitverzweigten Litteratur niedergelegten Arbeiten fehlt, Gelegenheit bieten, sich fortlaufend zu unterrichten über die gerade auf der Tagesordnung befindlichen wissenschaftlichen und technischen Fragen und über den stetig fortschreitenden Ausbau unserer Wissenschaft. In der Natur der Sache liegt es, dass mit Einführung dieser Programm-Erweiterung unserer Zeitschrift zunächst öfter zurückgegriffen werden muss auf ältere Arbeiten, deren Kenntnisnahme nothwendig ist zum Verständniss nachfolgender, denselben Gegenstand betreffender Mittheilungen.

Die Rubricirung des für den Referatenteil in Frage kommenden Materials wird in nachstehender Weise erfolgen:

- |                                 |                                  |                                |
|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| <b>1. Apparate.</b>             | <b>5. Analytische Chemie.</b>    | <b>9. Bakteriologie.</b>       |
| <b>2. Physikalische Chemie.</b> | <b>6. Technische Chemie.</b>     | <b>10. Pharmaceut. Chemie.</b> |
| <b>3. Anorganische Chemie.</b>  | <b>7. Elektrochemie.</b>         | <b>11. Agricultur-Chemie.</b>  |
| <b>4. Organische Chemie.</b>    | <b>8. Physiologische Chemie.</b> | <b>12. Mineralogie.</b>        |

### Anorganische Chemie.

**W. S. van Heteren.** Notizen über  $\text{NOCl}$  und seine Verbindungen. (Z. anorg. Chem. 22, 277.) Reines Nitrosylchlorid erstarrt in einer Kältemischung zu blutrothen Krystallen, welche bei  $-65^\circ$  schmelzen. Mit flüssigem Chlor mischt sich Nitrosylchlorid in allen Verhältnissen. Eine der Formel  $\text{NO Cl}_3$  entsprechende Mischung erstarrte bei  $-80^\circ$  noch nicht. Die Doppelverbindungen  $\text{Sn Cl}_4 \cdot 2 \text{NO Cl}$ ,  $2 \text{Sb Cl}_5 \cdot 5 \text{NO Cl}$  und  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 \cdot 2 \text{NO Cl}$  wurden durch Auflösen der Chloride in

überschüssigem Nitrosylchlorid und Abdestilliren des Überschusses hergestellt. Die Zinnverbindung schmilzt (im zugeschmolzenen Rohr) bei  $150^\circ$ , die Antimonverbindung bei  $180^\circ$ , das Eisenderivat bei  $116^\circ$ . *Kl.*

**H. Molissan.** Untersuchungen über das Calcium und seine Verbindungen. (Ann. de Chimie et Physique. 7. Serie, 18, 289.)

Die umfangreiche Arbeit gibt die Ergänzung und Erweiterung einer bereits 1898 in den Compt. rend. (126, 1753) veröffentlichten Arbeit des Verf. über

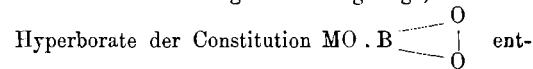
denselben Gegenstand. M. hat die bisher unbekannte Eigenschaft des Calciums, sich bei Rothglut in flüssigem Natrium zu lösen, zur Reindarstellung des Metalles benutzt. Absolut wasserfreies Jodcalcium wird mit Natrium in einem verschlossenen Eisentiegel 1 Stunde auf Dunkelrothglut erhitzt; es bildet sich Jodnatrium und Calcium, welches in dem überschüssig angewandten Natrium gelöst bleibt und beim Abkühlen auskristallisiert. Nach dem Ausziehen der Schmelze mit bedeutenden Mengen völlig wasserfreien Alkohols hinterbleibt das Calcium kristallisiert in Form hexagonaler Tafeln oder in Rhomboedern; nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen wird es in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 Proc. der Theorie. Im Vacuum bei 1 mm Druck schmilzt das Calcium bei  $760^{\circ}$  zu einer glänzenden, zähen Flüssigkeit, welche eine ausgesprochen weisse, dem Silber ähnliche Farbe zeigt, entgegen der bisherigen von Matthiessen stammenden Angabe, welche dem Calcium eine gelbe Bronzefarbe zuspricht. Das Metall lässt sich auch durch Elektrolyse sowie durch Reduction von Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen gewinnen.

Reines Calcium zeigt folgende Eigenschaften: es lässt sich mit dem Messer schneiden, ist aber weniger dehnbar als Kalium und Natrium; sein Bruch ist krystallinisch; die Dichte beträgt 1,85; Calcium ist härter wie Blei, weicher als Marmor. Von der Fülle interessanter Reactionen seien nur einige erwähnt: Wasser wird von Calcium bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung von Calciumhydrat zersetzt, demzufolge reines Wasser langsamer zersetzt wird als Zuckerwasser, welches das Calciumhydrat löst. Flüssiges Ammoniak vereinigt sich schon bei  $-40^{\circ}$  mit Calcium zu einem festen Körper von braunrothem Glanz, dem Calciumammonium; zersetzt man dieses im Vacuum, so erhält man das Metall in so feinvertheilter Form, dass es an der Luft Feuer fängt. In einer Atmosphäre von Stickstoffdioxyd entzündet sich krystallisiertes Calcium. Phosphorsäureanhيدrid wird unterhalb Rothglut unter Eglühen mit Explosion reducirt. Auch Borsäureanhيدrid und Siliciumdioxyd werden reducirt. Fluor reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Masse wird dabei weissglühend. Rauchende Salpetersäure löst langsam, ein geringer Wasserzusatz beschleunigt die Lösung. Rauchende Schwefelsäure löst unter Bildung von Schwefel und Entwicklung von Schweißdioxyd, nicht aber Schwefelwasserstoff; dieser entsteht jedoch, wenn man Schwefelsäuremonohydrat zur Lösung verwendet. Krystallisiertes Calcium, im Chlorwasserstoffstrom erhitzt, wird noch unter Rothglut zu Calciumchlorid, während sich die Reactionsmasse bis zur Weißglut erhitzt; Schwefelwasserstoff bildet unter noch lebhafterer Reaction Calciumsulfid. Wasserstoff wird bei Rothglut lebhaft absorbiert unter Bildung von weissem Calciumhydrat. Stickstoff endlich verbindet sich schon bei geringer Wärmezufuhr mit Calcium zu Calciumnitrid  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ; dieser Körper ist von gelber Bronzefarbe, die man bisher dem Metall zugeschrieben hat. Das Calcium ist demnach eines der reaktionsfähigsten Elemente, es vereinigt sich — Argou ausgenommen — mit allen einfachen

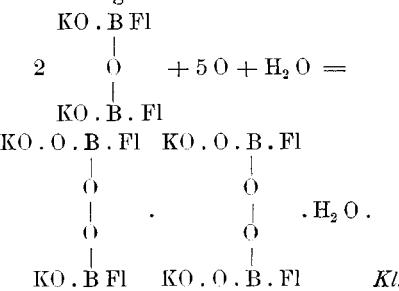
Körpern. Es sei noch erwähnt, dass M. neuerdings das Calciumcarbid in vollkommen durchsichtigen, ungefärbten Krystallen erhalten hat. *Kth.*

**P. Melikoff und S. Lordkipanidze. Fluorhyperborate.** (Berichte 32, 3349).

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die

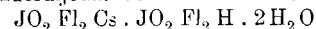


sprechen. Während alle übrigen „Übersäuren“ neben den normalen Salzen auch Salze zu bilden vermögen, in denen der Hydroxylwasserstoff durch Metallsuperoxydradikale, wie  $\text{MO}$  bez.  $\text{MO}_2$  ersetzt ist, sind derartige Salze bei der Überborsäure nicht zu erhalten. Dagegen gelang es, ein solches Salz der Fluorhyperborsäure darzustellen. Dasselbe entsteht beim Behandeln der concentrirten wässrigen Lösung von Borfluorkalium  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{KFl}$  mit Wasserstoffsuperoxyd und darauf folgendem Zusatz von Ätzkali. Das durch Alkohol abgeschiedene Salz krystallisiert in Prismen des rhombischen Systems. Die wässrige Lösung entwickelt Sauerstoff, verdünnte Schwefelsäure scheidet Wasserstoffsuperoxyd ab. — Dasselbe Salz ward auch bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das von Schiff und Sistini erhaltene Kaliumsalz der Orthofluorborsäure  $(\text{KO})_2\text{BF}_2$  erhalten. Die Entstehung der Verbindung drücken Verff. durch folgende Gleichungen aus:



**R. F. Weinland und O. Köppen. Über fluorirte saure Jodate und ein fluorirtes Caesiumperjodat** (Z. anorgan. Chem. 22, 256.)

Weinland und Lauenstein (Z. f. anorg. Chem. 20, 30) haben gezeigt, dass sowohl die normalen wie die sauren Jodate des Kaliums durch Flussäure in das fluorirte normale Jodat  $\text{KJO}_2\text{Fl}_2$  übergehen. Kaliumperjodat wird durch Flussäure nicht verändert. Verf. haben nun das Verhalten des Rubidiums und Caesiums gegen Flussäure untersucht und gefunden, dass aus einer Auflösung von Caesiumjodat  $\text{CsJO}_3$  in 20 bis 60 proc. Flussäure zuerst ein krystallwasserhaltiges Caesiumtetrafluorijodat der Zusammensetzung



(später krystallisiert das normale Salz) auskristallisiert. Dasselbe Salz scheidet sich auch aus starken Flussäurelösungen von Caesiumdijodat, Caesiumtrijodat und aus der  $\text{HFl}_2$ -Lösung eines Gemenges von Caesiumjodat und Caesiumfluorid aus. Ein fluorirtes Trijodat konnte nicht erhalten werden. Das analog zusammengesetzte Rubidiumsalz



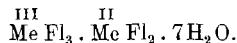
wird nur aus Lösungen gewonnen, welche auf 1 Mol. Rubidiumfluorid wenigstens 2 Mol. Jodsäure

enthalten und nur bei Anwendung von mindestens 40-proc. Flusssäure. Aus schwächeren Säuren wird nur das normale Salz  $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Rb}$  gewonnen.

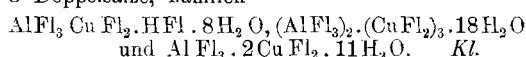
Aus einer Lösung von Caesiumperjodat in 60-proc. Flusssäure scheidet sich ein fluorirtes Perjodat der Formel  $2\text{JO}_4\text{Cs} \cdot 3\text{HFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus, welches sich aus Flusssäure von gleicher Concentration umkrystallisiren lässt. Rubidiumperjodat krystallisiert dagegen aus seiner Lösung in Flusssäure unverändert wieder aus. Kl.

**R. F. Weinland und O. Köppen. Über einige Doppelsalze von Ferri- und Aluminiumfluorid mit Fluoriden zweiwertiger Metalle.** (Z. anorgan. Chem. 22, 266.)

Ferrifluorid und Aluminiumfluorid bilden mit Ferro-, Nickel-, Kobalt- und Zinkfluorid ausschliesslich (gut krystallisirende) Doppelsalze der allgemeinen Formel



Diese Verbindungen bilden sich auch, wenn die Componenten nicht im molekularen Verhältniss zusammengebracht werden; auch ein grösserer oder geringerer Flusssäureüberschuss scheint ohne Einfluss zu sein. Dagegen bildet Aluminiumfluorid mit Kupferfluorid je nach den angewandten Mengenverhältnissen und der Flusssäuremenge 3 Doppelsalze, nämlich



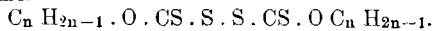
### Organische Chemie.

**Tschugaeff. Über eine neue Methode zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.** (Berichte 32, 3332.)

Die gebräuchlichen Methoden zur Umwandlung von Alkoholen in die zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe geben vielfach in Folge eintretender Umlagerungen nicht einheitliche Substanzen, sondern Gemische von Isomeren. Um diesem Übelstand zu begegnen, geht Verf. von den Xanthogensäureestern der Alkohole aus, welche bei der trocknen Destillation vorzugsweise im Sinne der Gleichung zerfallen:

$$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SR}^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n-2} + \text{CSO} + \text{RSH}$$

Hierher sollen nach Ansicht des Verf., da saure Reagentien vermieden werden, Umlagerungen nicht eintreten. Die Zersetzung geht leicht und bei niedriger Temperatur vor sich und liefert sofort reine Producte in befriedigender Ausbeute. — Dieselben Kohlenwasserstoffe werden, allerdings in geringerer Ausbeute und weniger rein, erhalten bei der trockenen Destillation der Dixanthogenverbindungen der Formel



Im Besonderen beschreibt Verf. die Umwandlung des Menthols in Menthen. Menthol wird in Toluollösung mit der berechneten Menge Natrium bis zur Lösung des letzteren gekocht, die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff zugesetzt und die Flüssigkeit mit der theoretischen Quantität Methyljodid gekocht. Der erhaltene, bei 39° schmelzende Xanthogenester liefert bei der Destil-

<sup>1)</sup> R = Alkyl.

lation bei 167—167,5° siedendes Menthen. Letzteres stimmt in den übrigen Constanten mit den bisherigen Angaben überein, unterscheidet sich aber von dem früher gewonnenen Menthen durch sein höheres und constantes Drehungsvermögen. Es zeigte  $[\alpha]_D = + 114,77^\circ$  und  $+ 116,06^\circ$ , während die bisher gefundenen Werthe zwischen 0° und 60° schwanken. Kl.

**L. Lewin. Über eine Reaction des Acroleins und einiger anderer Aldehyde.** (Berichte 32, 3336.)

Eine Mischung von Piperidin mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium gibt auf Zusatz von Acrolein eine blaue, bei sehr grossen Verdünnungen grünliche Färbung, die durch Ammoniak in violett, durch Mineralsäuren in rothbraun verwandelt wird. Die Reaction tritt noch bei einer Verdünnung von 1 : 3000 ein und wird auch von Acroleindampf hervorgebracht. Sie soll zum toxikologischen Nachweis des Acroleins dienen. Ähnliche Färbungen geben Acetaldehyd, Paraldehyd, Propion- und Zimtaldehyd, während Form-, Trichlor-, Isobutyryl-, Benzyl-, Salicyl-, Phenylacetaldehyd, Önanthol und Furfurol nicht reagieren. An Stelle von Piperidin kann Dimethylamin verwendet werden, doch ist die Reaction dann weniger scharf. Kl.

**C. Neuberg. Über die Reinigung der Osazone und zur Bestimmung ihrer optischen Drehungsrichtung.** (Berichte 32, 3384.)

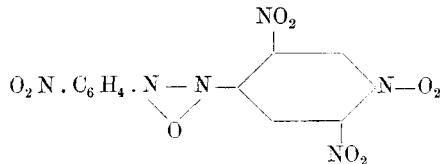
Verf. hat in dem Pyridin ein ausgezeichnetes Lösungs- und Reinigungsmittel für Osazone, Hydrazone und Hydrazide gewonnen. Sämtliche Verbindungen dieser Art sind in Pyridin sehr leicht löslich und können aus dieser Lösung meist durch Zusatz von Benzolkohlenwasserstoffen, Ligroin oder Äther gefällt werden. — Die hellgefärberten durchsichtigen Pyridinlösungen eignen sich zur Bestimmung des Drehungsvermögens um so mehr, als solche Lösungen nie Multirotation zeigen. Die maximale Drehung wird allerdings in Pyridinlösung nicht immer erreicht, zur Bestimmung derselben erwies sich ein Gemisch von Pyridin und absolutem Alkohol brauchbar. — Bemerkenswerth ist, dass die untersuchten Verbindungen in diesem Gemisch häufig eine andere Drehungsrichtung zeigen als in Alkohol-Eisessig. So dreht das Galactosazon in Pyridin-Alkohol nach rechts, während es in Alkohol-Eisessig schwach linksdrehend ist.

Von Einzelheiten ist die starke Drehung des p-Bromphenylhydrazons der Glycaronsäre zu erwähnen, die ein leichtes Identificiren der letztern ermöglicht. Kl.

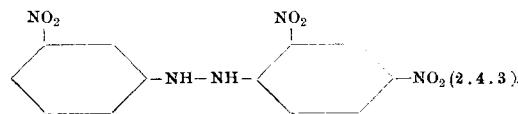
**Alf. Werner und Edm. Strasny. Über Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazobenzols.** (Berichte 32, 3256.)

Verf. haben die vielfachen Untersuchungen über die Nitrirung des Azobenzols nachgeprüft und gefunden, dass die meisten Literaturangaben über dieses Gebiet irrtümlich sind. Speciell die Janowsky'schen Resultate haben sich sämtlich als falsch erwiesen. Die Untersuchung ergab Folgendes: Beim Eintragen von Azobenzol in durch ein Kältegemisch abgekühlte Salpetersäure (1,51) entsteht neben p-Dinitroazobenzol (Schmp. 221°)

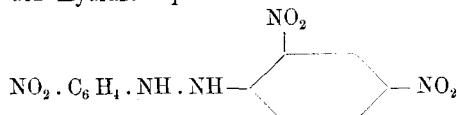
und p-Nitroazoxybenzol (Schmp. 144°) als Hauptproduct p-Nitroazobenzol. Letzteres wurde jedoch nicht in reinem Zustand isolirt; das früher als p-Nitroazobenzol (Schmp. 137°) bezeichnete Product von Gerhard und Laurent hat sich als ein Gemisch der drei erwähnten Nitroverbindungen erwiesen. Die von Janowsky dem p-Nitroazobenzol zugeschriebene Blaufärbung mit Schwefelammonium und Alkali kommt nicht diesem, sondern dem Dinitroazobenzol zu. — Das beim Eintragen von Salpetersäure (1,52) in die auf 90° erwärmte Eisessiglösung des Azobenzols entstehende, von Janowsky als o-Nitroazobenzol bezeichnete Product vom Schmp. 127° hat sich ebenfalls als ein Gemisch von p-Nitroazobenzol, p-Dinitroazobenzol und p-Nitroazoxybenzol erwiesen. — Beim Eintragen von Azobenzol in rauchende Salpetersäure ohne Kühlung entsteht o- (Schmp. 192°, Klinger und Zuurdeeg 187 bis 188°), m- (Schmp. 178°, Klinger und Zuurdeeg) und p-Trinitroazoxybenzol (Schmp. 135 bis 136°). Letzteres entsteht auch, wenn das beim Erhitzen von p-Nitrophenylhydrazin mit o-p-Dinitrochlorbenzol erhaltene 2.4.4'-Trinitrohydrazobenzol (Schmp. 212 bis 213°) mit Hg O oxydiert und das zunächst gebildete 2.4.4'-Trinitroazobenzol (Schmp. 172°) in salpetersaurer Lösung mit Cr O<sub>3</sub> behandelt wird. Es entspricht demnach der Formel



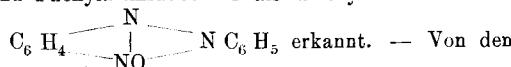
Die Verbindung ist identisch mit der von Klinger und Zuurdeeg durch Nitriren von Diparadinitroazobenzol erhaltenen (Schmp. 136—137°). — m-Trinitroazoxybenzol (Schmp. 178°) entsteht in gleicher Weise auch aus m-Nitrophenylhydrazin und Dinitrochlorbenzol; der als Zwischenprodukt gebildete Azokörper schmilzt bei 172° (Klinger und Zuurdeeg, Schmp. 175°). Constitution



*o*-Nitrophenylhydrazin gibt mit Chlordinitrobenzol den Hydrazokörper



(Schmp. 220°, von Kl. und Z. als Trinitroazobenzol bezeichnet), der auch durch Reduction des *o*-Trinitroazoxybenzols (Schmp. 192°) entsteht und mit Hg O 2.4.2'-Trinitroazobenzol (Schmp. 173°), beim Kochen der salpetersauren Lösung mit Cr O<sub>3</sub> wahrscheinlich Tetranitroazobenzol bildet. — Das durch Reduction von *o*-Nitroazoxybenzol (Zinin) mit Schwefelammonium erhaltene Product vom Schmp. 88,5° wurde durch seine Oxydation zu Phenylazimidobenzol als Phenylazinotrosobenzol



N erkannt. — Von den

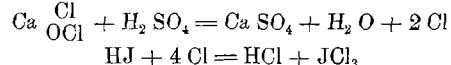
Dinitroazobenzolen sind 4 aus der Litteratur zu streichen; es bleiben das von Gerhardt und Laurent beschriebene 4.4'-Dinitroazobenzol (Schmp. 221°, statt 201° G. und L.), 3.4-Dinitroazobenzol von Willgerodt und Ferkó (Schmp. 116 bis 117°) und 3.3'-Dinitroazobenzol (Schmp. 153°), von den Verfassern aus m-Dinitroazoxybenzol durch Schwefelammonium gewonnen. — 4.4'-Dinitroazobenzol wurde in die Azoxy- (Schmp. 192°) und die Hydrazoverbindung (Schmp. 243°) verwandelt.

Kl.

### Analytische Chemie.

#### C. Wolowski. Zur Bestimmung des Chlors im Chlorkalk. (Z. anal. Chem. 38, 711.)

Zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumlösung lässt man so lange eine verdünnte Chlorkalklösung zufließen, bis die Lösung gerade farblos geworden ist und kein freies Jod mehr enthält. Alsdann ist alles Jod in Trichlorjod übergeführt. Die Reaction vollzieht sich im Sinne folgender Gleichungen:



1 g Jodkalium entspricht 0,8554 g Chlor. Zum Nachweis des freien Jods benutzt W. Chloroform, welches sich mit den geringen Mengen Jod noch rosa färbt. Die von dem Verf. angegebene Ausführung der Bestimmung ist eine sehr umständliche.

-br-

#### C. Friedheim und E. Brühl. Kritische Studien über die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds in der quantitativen Analyse. (Z. anal. Chem. 38, 681.)

Auf Grund ihrer Versuche kommen die Verf. zu dem Resultate, dass entgegen den Angaben von Jannasch (Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1897) mittels ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyds sich nicht die quantitative Trennung des Mangans von Kupfer, Zink resp. Nickel ausführen lässt. In gleicher Weise constatirten F. und B., dass die Oxydation von Chromoxydsalzen durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd eine unvollständige ist. Die von Jannasch empfohlene Trennung des Chroms von Mangan, Eisen und Aluminium sei daher nicht einwandsfrei.

-br-

#### A. Gautier. Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Arsen in organischen Substanzen, insbesondere in thierischen und pflanzlichen Producten. (Compt. rend. 129, 936.)

G. bewirkt die Zerstörung der organischen Substanz durch concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure. Nach Angabe des Verf. soll die übliche Methode zur Zerstörung organischer Substanzen mittels Salzsäure und chlorsaurem Kali Verlustquellen für das Arsen bedingen. Dasselbe soll in Form seines Chlorurs mit den entstehenden Oxyden des Chlors mitgerissen werden.

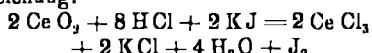
-br-

#### Philip E. Browning. Die titrimetrische Bestimmung des Cers. (Z. anorg. Chemie 22, 297.)

Die vorliegende kritische Untersuchung über die maassanalytische Bestimmung des Cers beschäftigt

sich zunächst mit der von Bunsen (Lieb. Ann. 105, 49) angegebenen, vom Verfasser etwas modifizierten Methode. Das zu den Versuchen nötige Cerdioxyl wurde aus rohem Cerchlorid erhalten, welches in concentrirter Lösung durch gasförmige Salzsäure von Eisen befreit, dann wiederholt unter Zusatz von überschüssiger Kalilauge mit Chlor behandelt wurde, bis der Niederschlag im Spectroskop die Didymbanden nicht mehr zeigte. Hierauf wurde das Cer als Oxalat gefällt und das letztere durch Glühen in Dioxyd verwandelt.

Abgewogene Mengen des Dioxyds wurden in Stöpselflaschen mit 1 g Jodkalium, einigen Tropfen Wasser und, nach der Verdrängung der Luft, mit 10 ccm reiner concentrirter Salzsäure versetzt. Die verschlossene Flasche wird dann 1 Stunde lang in Dampf erhitzt, wobei das Dioxyd vollständig gelöst wird. Die ausgeschiedene Jodmenge wird mit Thiosulfat titriert und die Resultate werden nach der Gleichung:



berechnet. Durch besondere Versuche wurde ermittelt, wieviel Jod unter gleichen Bedingungen ohne Zusatz von Cerdioxyl freigesetzt wird. — Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das im Destillationskolben vom Cerdioxyl abgeschiedene Jod abdestilliert und in Jodkaliumlösung aufgefangen. Beim Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit arseniger Säure wurden Fehler von ca. 2 Proc. beobachtet. Versuche, geglühtes Cerdioxyl durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und überschüssiger arseniger Säure zu titrieren, blieben resultlos, da das Dioxyd nicht vollständig gelöst wurde.

Schliesslich hat Verfasser die Stolba'sche Methode nachgeprüft, bei der im Ceroxalat, ebenso wie im Calciumoxalat, durch Titrieren der mit Schwefelsäure erwärmteten Verbindung mit Permanganat der Oxalsäuregehalt bestimmt wird. Es wurden sowohl durch directe wie indirekte Bestimmungen gute Resultate erhalten.

Kl.

**R. H. Haberland. Die quantitative Bestimmung der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure in den Acetaten des Handels. (Z. anal. Chem. 38, 217.)**

Verf. beschreibt folgendes Verfahren: Nach Zusatz von Phosphorsäure werden die obigen vier Säuren nach der von Fresenius (Z. anal. Chem. 5, 315 und 14, 172) angegebenen Methode mit dem Wasserdämpfen überdestillirt. Das Destillat dampft man nach Zusatz von Bleioxyl zur Trockene. Den Abdampfrückstand löst man in kaltem Wasser und erhitzt zum Kochen. Es scheidet sich in kochendem

Wasser unlösliches basisch propionsaures Blei ab. Man filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser aus und versetzt das Filtrat zur Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure. Die vom Bleisulfat abfiltrirte Lösung wird unter Zusatz von Zinkoxyd zur Trockene verdampft und der Trockenrückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Man filtrirt von dem in Alkohol unlöslichen ameisensauren Zink und Zinksulfat ab und dampft das Filtrat zur Trockene. Die in dem Trockenrückstand vorhandene Essigsäure und Buttersäure setzt man durch Destillation mit Phosphorsäure in Freiheit. Das Destillat wird mit kohlensaurem Silber neutralisiert und die Trennung der Essigsäure und Buttersäure auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Silbersalze bewirkt. Man kann auch die beiden Säuren in die Amylather überführen und letztere durch fractionirte Destillation trennen.

Das abgeschiedene basisch propionsaure Blei führt man in das Silbersalz über, aus dessen Gewicht sich die Menge der Propionsäure ergibt. In dem Gemenge von Zinkformiat und Zinksulfat macht man die organischen Säuren auch mittels Phosphorsäure frei und bestimmt im Destillate die Ameisensäure durch Titration mit Normalalkali.

Ein roher essigsaurer Kalk des Handels mit 59,43 Proc. Gesammtacidität enthielt in Procenten der Gesamtsäure ausgedrückt: 2,37 Proc. Propionsäure, 0,40 Proc. Buttersäure, 0,18 Proc. Ameisensäure.

Erwähnt sei hier die vom Verf. mitgetheilte und im „Verein für chemische Industrie“ in Mombach angewandte Methode zur Bestimmung der Essigsäure in essigsaurem Kalk. 10 g des fein geriebenen essigsauren Kalks übergiesst man in einem weithalsigen Kolben von etwa 300 ccm Inhalt mit 50 ccm destilliertem Wasser und 11 ccm Salzsäure von 1,124 specifischem Gewichte. Man destilliert, indem man bei vorgelegtem Kühler unter Anwendung eines Drahtnetzes den Kolbeninhalt mit kleiner Flamme erhitzt, so lange, bis der Rückstand eine syrupdicke Consistenz angenommen hat und sich beim Erkalten mit einem Häutchen überzieht. Hierauf werden 50—60 ccm destilliertes Wasser hinzugegeben und alsdaan destilliert man bis zur Trockene. Das Destillat wird auf 250 ccm gebracht. In 50 ccm bestimmt man durch Titration mit Normalalkali und unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator die Gesammtacidität. In 25 ccm wird nach Zusatz von 15 ccm reiner Salpetersäure nach Volhard mit Silbernitrat und Rhodanammonium der Gehalt an Salzsäure bestimmt. Eine einfache Rechnung ergibt aus beiden Titrationen den Gehalt an Essigsäure in dem angewandten essigsauren Kalk.

-br-

## Patentbericht.

**Muffelofen zum Destilliren von Zink, Cadmium u. dgl. (No. 107 247. Vom 16. April 1899 ab. Carl Francisci in Schweidnitz in Schl.)**

Der Ofen kennzeichnet sich wesentlich durch eine ringförmige, schachttartig angelegte Muffel, die von allen Seiten von den Feuergasen umspült und schnell beschickt bez. entleert werden kann. Dies

wird dadurch erreicht, dass die Feuergase zuerst an der Innenvandlung der ringförmigen, schachttartigen Muffel hinaufsteigen und, an der Außenfläche derselben Muffel hinabstreicend, durch einen ringförmigen Kanal abziehen und so der Muffel von allen Seiten Hitze mittheilen, wodurch die Destillation gefördert wird. Das Beschicken