

Referate.

Physikalische Chemie.

E. P. Perman und S. Atkinson. Die Dampfdichte von Brom bei hohen Temperaturen. (Z. f. physik. Chem. 33, 215.)

Mit Hilfe eines im Original abgebildeten neuen Apparats haben die Verf. die Dampfdichte des Broms bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Bis 845° wurden normale Resultate erhalten; bei höheren Temperaturen sank die Dampfdichte allmählich und betrug unter normalem Druck bei 900° 78,6, bei 950° 77,5, bei 1015° 76,7, bei 1050° 74,3. Unter vermindertem Druck wurden niedrigere Zahlen erhalten, beispielsweise unter 47,3 mm und 1040° nur 71,8. Anschliessend erinnern die Verf. daran, dass V. Meyer, der seine Bestimmungen bei Temperaturen bis 1570° ausführte, Dampfdichten bis zu 52,6 herab beobachtet hat.

Kl.

Th. W. Richards u. G. P. Baxter. Revision des Atomgewichts des Eisens. (Z. f. anorgan. Chem. 33, 245.)

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Eisens reducierten die Verf. Eisenoxyd zu metallischem Eisen. Das zur Bereitung des Eisenoxys nöthige Metall wurde aus sublimirtem Eisenchlorür erhalten durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Ausfällen mit Ammoniak, Reduction mit Hilfe des elektrischen Stroms und elektrolytische Abscheidung aus Oxalatlösung. Bei der weiteren Behandlung wurde einmal das durch Ammoniak gefällte Hydroxyd, andererseits wiederholt umkrystallisirtes Ferrinitrat zunächst in Oxyd, dann durch übergeleiteten Wasserstoff in Metall verwandelt. Trocknen und Reduction geschah bei ca. 900°. Das Atomgewicht wurde im ersten Fall zu 55,90, im letzteren zu 55,883 gefunden. Occlusion erheblicherer Gas-mengen war nicht zu bemerken, auch war das ge- glühte Oxyd nicht merkbar hygroskopisch.

Kl.

A. Debierne. Ein neues radioactives Element: das Actinium. (Compt. rend. 130, 906.)

Debierne hatte schon im October 1899 (Compt. rend. 129, 593) aus dem durch Schwefelammonium fällbaren Theil der Pechblendelösungen eine dritte radioactive Substanz isolirt, welche in ihren chemischen Eigenschaften dem Titan ähnlich ist. Die vorliegende Arbeit bringt die Resultate eingehender Untersuchungen über dieses neue, vom Verf. Actinium genannte „Element“. Der Körper gehört gemäss seiner Fällbarkeit durch Ammoniak, Schwefelammonium, durch ätzende und kohlensaure Alkalien u. s. w. zur Gruppe des Eisens und erweist sich entsprechend seiner Fällbarkeit durch die wesentlichsten Reagentien, welche zur Abscheidung von Titan dienen, diesem Element verwandt; nicht aber an allen Reactionen des Titans nimmt dieser Körper theil, sodass die Möglichkeit gegeben ist, ihn zu isoliren. Zu diesem Zweck eignen sich folgende Methoden: 1. Fällung der schwach salzsauren Lösungen durch überschüssiges Natriumhyposulfit in der Siedehitze; der Niederschlag enthält die Hauptmenge der

radioactiven Substanz; 2. Behandeln der frisch gefällten, in Wasser suspendirten Hydroxyde mit Flusssäure und Fluorkalium; der gelöste Antheil enthält das Titan und ist wenig activ; 3. Füllen der neutralen Lösung der Nitrate mit Wasserstoffsuperoxyd; der radioactive Körper ist in der Fällung enthalten; 4. Füllen von zugesetztem Baryt mittels Schwefelsäure; dabei fällt stets die radioactive Substanz mit aus und zwar sehr vollständig.

Nachdem der radioactive Theil der Schwefelammoniumfällung auf solchem Wege möglichst concentrirt war, erwies sich derselbe in seinem chemischen Verhalten und gemäss der von Demarçay ausgeführten spectrokopischen Untersuchung hauptsächlich als Thorium. Die Behauptung, dass hier ein neues drittes radioactives Element vorliege, glaubt Verf. durch folgenden Versuch mit genügender Sicherheit bewiesen zu haben: Giebt man zu der Lösung dieser Substanz ein Baryum- oder Wismuthsalz, so kann man diese Elemente sehr leicht durch Ammoniak oder Schwefelwasserstoff ausfällen; diese Fällungen sind aber nicht radioactiv, was man erwarten müsste, wenn der neue Körper die Eigenschaften des Radiums oder Poloniums besässe. Actinium zeigt aber in physikalischer Beziehung die nämlichen Phänomene wie die übrigen radioactiven Substanzen: ein Baryumplatincyanschirm fluorescirt in seinen Strahlen, die photographische Platte erhält Eindrücke, die Gase werden ionisirt, im magnetischen Felde wird ein Theil der Strahlen in demselben Sinne abgelenkt, wie Radium- und Kathodenstrahlen; auch radioactive Induction lässt sich, wenn auch nur schwach, hervorrufen.

Da das Actinium dem Thorium sehr ähnlich ist, und das letztere, wie bekannt, auch Becquerelstrahlen aussendet, so glaubt Verf., dass sein neuer Körper auch in dem Thorium, welches G. C. Schmidt und Rutherford in Händen hatten, enthalten sei und will versuchen aus dem radioactiven Thorium das strahlende Agens zu entfernen, und auf diese Weise das wahrscheinlich beiden Präparaten gemeinsame strahlengebende Element zu gewinnen.

Kth.

P. u. M. P. Curie. Ueber die elektrische Ladung der ablenkbaren Radiumstrahlen. (Compt. rend. 130, 647.)

Die Versuche von Giesel, Meyer u. Schweidler und Becquerel hatten ergeben, dass Radiumstrahlen im magnetischen Felde ablenkbar sind, wie die Kathodenstrahlen; Curie konnte die Strahlen des Radiums zerlegen in ablenkbare und nicht ablenkbare. Dass den ersteren der beiden Strahlensorten in der That alle Eigenthümlichkeiten der Kathodenstrahlen zukommen, zeigen die neuesten Versuche der Curie's. Nach Perrin (Compt. rend. 121, 1130) sind die Kathodenstrahlen negativ elektrisch geladen und verlieren diese Ladung nicht beim Durchgange durch Isolatoren und durch Metallbleche, welche mit der Erde leitend verbunden sind; überall, wo Kathodenstrahlen absorbiert werden, macht sich eine continuirliche Entladung negativer Electricität bemerkbar. Ganz

dieselben Erscheinungen bieten die ablenkbaren Radiumstrahlen dar; ihre Ladung ist jedoch bei weitem geringer als die der Kathodenstrahlen. Diese Strahlen sind also Träger von Elektrizität. Da man nun bisher niemals elektrische Ladung anders wahrgenommen hat, als an wägbare Materie gebunden, so glauben sich die Verfasser zu dem Schlusse berechtigt, dass das Radium der Sitz einer constanten Emission von negativ elektrisch geladenen Partikelchen sei. Würde das Verhältniss der elektrischen Ladung zu der Masse dasselbe sein wie bei der Elektrolyse, so müsste das Radium in 1 000 000 Jahren 3 Milligrammäquivalente an Gewicht verlieren. Ein Radiumpräparat, welches man in eine für Elektrizität vollkommen undurchlässige Hülle einschliessen könnte, würde sich demnach von selbst in kurzer Zeit auf ein sehr hohes elektrisches Potential laden. (Diese Schlussfolgerungen sind bereits durch Rutherford experimentell bestätigt worden.) Poloniumstrahlen, welche ablenkbare Strahlen nur an ganz frisch bereiteten Präparaten zeigen, lassen keine elektrische Ladung erkennen; auch Röntgenstrahlen haben, wenn überhaupt, so doch nur sehr geringe Ladung. *Kth.*

G. le Bon. Ueber die Eigenschaft einiger Körper, ihre Phosphorescenz durch Erwärmen zu verlieren und durch Abkühlen wiederzugewinnen. (Compt. rend. 130, 891.)

Diese Arbeit bringt uns recht beachtenswerthe Aufklärungen über die Natur der Phosphorescenz radioactiver Körper. Verf. weist nämlich nach, dass die Phosphorescenz und die damit verbundene Eigenschaft gewisser Körper, Gase elektrisch leitend zu machen, keineswegs nur den sog. radioactiven Substanzen zukommt, also auch nicht als charakteristische Eigenthümlichkeit dieser letzteren anzusehen ist. Das Phänomen der Phosphorescenz sowie der Entladung eines Elektroskops lässt sich auch am Chininsulfat, am Phosphor, Magnesium, Kupfer und an manchen anderen Körpern ebenso deutlich und intensiv beobachten, als an den radioactiven Substanzen. Der Unterschied zwischen diesen und jenen ist ein rein quantitativer: Phosphor und andere Körper bedürfen der sichtbaren Lichtwellen zur Erregung der Phosphorescenz, radioactive Körper phosphoresciren unter der Einwirkung der für unser Auge nicht mehr wahrnehmbaren Lichtwellen. Die Ursache aber für die Entstehung von Phosphorescenzerscheinungen ist lediglich in chemischen, in molecularen Umlagerungen innerhalb der Körper zu suchen: Bildung und Zerfall von Hydraten der betr. Körper ist Bedingung für das Verschwinden und Erscheinen der Phosphorescenz. Beweise für diese Ansicht des Verf. geben u. a. folgende Versuche: Legt man eine deutlich phosphorescirende radioactive Substanz auf eine 200° warme Metallplatte, so beobachtet man das schnelle Verschwinden ihrer strahlenden Kraft; beim Erkalten der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt, nimmt die Wirkung wieder zu. Eine andere Probe einer radioactiven Substanz, welche auch im Dunkeln nicht phosphorescirt, gewinnt diese Eigenschaft beim Erhitzen auf 200° und verliert sie wieder beim Abkühlen. Das Spiel kann beliebig oft

fortgesetzt werden. Chininsulfat, auf die erwärmte Platte gelegt, wird bald phosphorescirend, erlischt aber nach einigen Minuten. Beim Erkalten, namentlich, wenn man die Substanz anhaut, gewinnt sie lebhaft Phosphorescenz, entladet kräftig ein geladenes Elektroskop und behält diese Eigenschaft länger als $\frac{1}{4}$ Stunde bei. Beim erneuten Erwärmen wird sie wieder leuchtend, erlischt dann und leuchtet von neuem beim Abkühlen u. s. f. Vollkommen trockner weisser Phosphor zeigt auch beim Erwärmen keine Spur von Phosphorescenz; ein leichtes Abschaben mit dem Messer und Bedecken mit einem Stück feuchten Fliesspapier genügt aber, um intensive Phosphorescenz und starke Entladung des Elektroskops hervorzurufen. Diese Beispiele zeigen unzweideutig die nahe Beziehung zwischen der chemischen Constitution der Körper und ihrem Phosphorescenzvermögen. Verf. hat auch die zweite, den radioactiven Körpern zukommende Strahlungsgattung untersucht, deren Natur als Kathodenbez. Röntgenstrahlen ziemlich sicher gestellt ist. Er versuchte, die Polarisation dieser Strahlen nachzuweisen, gelangte aber — wie die übrigen Forscher, welche diesen Versuch angestellt hatten — zu einem negativen Resultat. Auch er schliesst sich, in Anbetracht des vollständigen Fehlens der Polarisation dieser Strahlen, sowie ihres an verschiedenen selbststrahlenden Körpern so verschiedenen beobachteten Durchdringungsvermögens, der Anschauung Rutherford's und Curie's an, dass diese Phänomene nur durch eine Emanation von materiellen Partikelchen zu erklären seien. *Kth.*

C. Engler. Ueber Activirung des Sauerstoffs. (Berichte 33, 1090.)

Verf. hat früher (Berichte 30, 1669) nachzuweisen versucht, dass bei Sauerstoffübertragungen durch Benzaldehyd, Triäthylphosphin etc. der Sauerstoff zunächst unter Bildung superoxydartiger Verbindungen in ganzen Molecülen angelagert, und dann erst die Hälfte desselben an den zu oxydirenden Körper abgegeben wird. Für die sauerstoffübertragende Wirkung des Terpentinsöls konnte der gleiche Vorgang mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit in folgender Weise nachgewiesen werden: Eine abgemessene Menge Terpentinsöl wurde mit 50 ccm einer $\frac{1}{100}$ -Normal-Lösung von indigoschwefelsaurem Natrium (1 ccm = 0,00008 g Sauerstoff) in einem mit Quecksilberbürette und Niveauröhr verbundenem Kolben bis zum Verschwinden der Blaufärbung geschüttelt. Aus der Niveaudifferenz ergab sich der Gesamtverbrauch an Sauerstoff, von dem 0,0040 g an den Indigo übertragen worden waren. Der Gesamtverbrauch an Sauerstoff betrug im Mittel 0,0086 g, was annähernd der obigen Theorie entspricht. Das superoxydartige Zwischenproduct konnte nicht isolirt werden; wahrscheinlich bildet es sich durch Addition von zwei Molecülen Sauerstoff.

Andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Amylen, Trimethylenäthylen, Hexylen etc. verhalten sich ganz ähnlich wie Terpentinsöl, d. h. sie nehmen beim Stehen an der Luft Sauerstoff auf, der auf Titansäure, Vanadinsäure, Indigo, Chromsäure etc. starke Superoxydwirkung äussert.

In den anschliessenden Mittheilungen (Berichte 33, 1097, 1109) erläutert Verf. seine Theorie

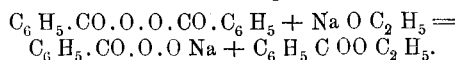
an der Hand der bisher beobachteten Sauerstoffübertragungen und Autoxydationen und beschreibt schliesslich einen einfachen Versuch, mit dessen Hilfe man die bereits von M. Traube nachgewiesene Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Verbrennung von Wasserstoff demonstrieren kann. Man richtet zu diesem Zweck die Wasserstoffflamme gegen ein Stückchen Eis, in welches sie sich allmählich einbohrt. Die hierdurch bewirkte Abkühlung der Flamme verhindert die in starker Hitze erfolgende Zersetzung des entstandenen Superoxyds; das letztere lässt sich im Schmelzwasser leicht durch Chromsäure, Jodkaliumstärke etc. nachweisen.

Kl.

Organische Chemie.

A. Baeyer und V. Villiger. Ueber die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone. (Berichte 33, 858.)

Wird eine ätherische Lösung von Benzoylsuperoxyd mit der alkoholischen Lösung von 1 Atom Natrium versetzt, so vollzieht sich folgende Umsetzung:



Das Natriumsalz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds scheidet sich als weisser Niederschlag ab. Aus der Lösung dieses Salzes wird durch alle Säuren (auch CO_2) das freie Benzoylwasserstoffsuperoxyd krystallinisch abgeschieden. Diese Verbindung macht aus Jodkaliumlösung Jod frei, oxydirt Anilin zu Nitrosobenzol, verhält sich also ganz wie Caro's Reagens. Dadurch wird die bereits früher gemachte Annahme der Verf. bestätigt, dass das letztere eine den Bleikammerkrystallen ähnliche Zusammensetzung besitzt, welche durch die Formel $\begin{array}{c} \text{K O} \\ \text{OH} \cdot \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ ausgedrückt werden kann.

Im Allgemeinen entstehen bei der Einwirkung von Caro's Reagens auf Ketone je nach den Bedingungen einfache oder polymere Superoxyde oder Lactone. Eingehender sind diese Verhältnisse neuerdings beim Suberon untersucht worden, das neben den Superoxyden das Lacton der ζ -Oxyoentanthylsäure liefert.

Kl.

F. Tiemann. Ueber die beiden raumisomeren Formen des Citrals. (Berichte 33, 877.) Mitgetheilt von M. Kerschbaum.

Citral $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CHO}$ bildet zwei stereoisomere Formen, deren Isomerie auf die durch + bezeichnete Doppelbindung zurückzuführen ist und die als Citral a und b bezeichnet werden. Die Verbindungen unterscheiden sich scharf durch ihre Semicarbazone. Sie können theilweis in einander umgewandelt werden. Werden die beiden Citrale in Pseudoionon verwandelt, so erhält man wieder zwei stereoisomere Producte (im ganzen sind vier stereoisomere Pseudoionone möglich), deren Semicarbazone sich durch verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Auf die Umwandlung in Ionon ist diese Isomerie ohne Einfluss. Beide Isomere geben das gleiche Gemisch von α - und β -Ionon, in dem beim Invertiren mit verdünnter Schwefelsäure die α -, mit concen-

trirter Schwefelsäure die β -Verbindung vorwiegt. Eine annähernde Trennung von Citral a und b lässt sich durch Behandeln des Gemisches mit einer alkalischen Lösung von Cyanessigsäure erreichen.

Kl.

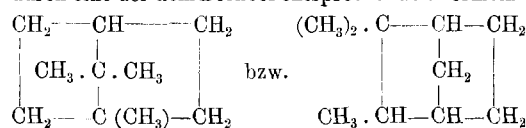
L. Tschugreff. Ueber die Umwandlung von Carvon in Limonen. (Berichte 33, 735.)

Verwandelt man das aus Rechtscarvon durch Reduction mit Natrium leicht zu erhaltende Dihydrocarveol nach der vom Verf. angegebenen Methode (Berichte 32, 3332) in Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{SCH}_3$ und unterwirft diese Verbindung der trocknen Destillation, so resultirt ein Product, dass sich durch Fractionirung in einen bei 172 bis 173,5° und einen bei 174 bis 176° siedenden Kohlenwasserstoff zerlegen lässt. Die höher siedende Fraction wurde durch die Überführung in das Tetrabromid und die polarimetrische Untersuchung als l-Limonen identificirt.

Kl.

F. W. Semmler. Borneol und Isoborneol. (Berichte 33, 774.)

Borneol und Isoborneol sind bisher für stereoisomere secundäre Alkohole gehalten worden. Verf. zeigt nicht nur, dass Isoborneol die Constitution eines tertiären Alkohols besitzt, sondern dass auch die Verbindungen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe verschieden sind. Bei der für tertiäre Alkohole charakteristischen Reduction mit Zinkstaub (Berichte 27, 2520) reagirt nur Isoborneol unter Bildung eines durch Camphen verunreinigten Dihydrocamphens $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ vom Schmelzp. 85°, Siedep. 162° (Isohydrocamphen). Das Reductionsproduct des Borneols wird indirect, durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Pinenchlorhydrats (reines Bornylchlorid) gewonnen. Hierbei entsteht ein isomeres Dihydrocamphen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ vom Schmelzp. ca. 155°, Siedep. ca. 160—162°. Die Isomeren sind auch in ihrer Krystallform verschieden. Die Constitution des bei 155° schmelzenden Products wird durch eine der dem Borneol entsprechenden Formeln:



ausgedrückt, die des Isomeren ist bisher nicht bekannt.

Kl.

M. Kerschbaum. Ueber die aldehydischen Bestandtheile des Verbenäols und über Verbenon. (Berichte 33, 885.)

Verf. hat zwei Verbenäole untersucht. In dem einen, bezogen von Chiris-Grasse, findet er 74,7 Proc. Terpene und Alkohole neben 26 Proc. Citral, welches neben Citral a 17—20 Proc. Citral b enthält; die zweite Probe von Pillet et Denfert-Paris enthielt 86 Proc. Terpene und Alkohole, 13 Proc. Citral, von gleicher Zusammensetzung wie vorher und 1 Proc. eines als Verbenon bezeichneten Ketons. Letzteres siedet unter 16 mm bei 103—104°, dreht nach rechts und bildet ein bei 208—209° schmelzendes Semicarbazon. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entsteht eine Ketonsäure, welche beim weiteren Be-

handeln mit alkalischer Bromlösung die von Baeyer dargestellte Norpinsäure liefert. *Kl.*

C. O. Weber. Ueber die Natur des Kautschuks.
(Berichte 33, 779.)

Wird frischer, nicht gewaschener und getrockneter Kautschuk zunächst durch Aceton vom Wasser befreit, dann anhaltend mit mehrfach erneuten Mengen Chloroform behandelt, so erhält man eine Lösung und einen in Chloroform unlöslichen, mit organischen Solventien stark anschwellenden Theil. Letzterer beträgt, entgegen den bisherigen Angaben, etwa 6,5 Proc. der angewandten Menge und enthält viel Sauerstoff. Andere Kautschuksorten, Congo Bell, Lagos, Borneo und Assam, enthalten ähnliche unlösliche Bestandtheile nicht. Der in der Chloroformlösung befindliche Theil wird durch vorsichtiges Behandeln mit Alkohol gereinigt und enthält dann nur geringe Mengen (0,4 Proc.) Sauerstoff. Die Analysen zeigen, dass dieses Product im wesentlichen aus einem Polyterpen n. $C_{10}H_{16}$, verunreinigt mit geringen Mengen eines Sauerstoffadditionsproductes desselben, besteht. — Mit Chlor bildet die Verbindung das Chloridivat $C_{10}H_{14}Cl_2$, woraus folgt, dass der lösliche Kautschukbestandtheil, das Polypren, 3 Doppelbindungen enthält, also zur Klasse der olefinischen Terpene (mit offener Kette) gehört. Durch directe Bromirung entsteht ein Tetrabromderivat $C_{10}H_{16}Br_4$ und ein Pentabromid $C_{10}H_{15}Br_5$. Das Tetrabromid kann in schneeweissen Flocken erhalten werden; es zersetzt sich beim Erwärmen auf 50 bis 60°. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat unter Druck wird der grösste Theil des Broms herausgenommen, dagegen ist das Tetrabromid entgegen den Angaben von Gladstone und Hibbert gegen alkoholische Natronlauge, Mineralsäuren und auch gegen Chromsäure sehr beständig. Bei der Einwirkung von Jod auf Polypren wird ein gelbes, in indifferenten Solventien unlösliches Pulver erhalten, das annähernd der Formel $C_{20}H_{32}J_6$ entspricht.

Leitet man in die Chloroformlösung des Polyprens feuchte Chlorwasserstoffsäure, so entsteht ein Dihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, eine weisse Masse, die schon bei 40° Chlorwasserstoff abspaltet.

Beim Erhitzen des Polyprentetrabromids mit Phenol auf schliesslich 150° entsteht Tetroxyphenylpolypren $C_{10}H_{16}(O.C_6H_5)_4$, bei niederen Temperaturen (90 bis 95°) entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2(O.C_6H_5)_4$. Unter etwas veränderten Bedingungen erhält man ein 5 Phenolreste enthaltendes Product $C_{10}H_{16}O_5(O.C_6H_5)_5$. Diese Verbindungen werden beim wiederholten Lösen und Ausfällen, wie auch beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge unter successiver Abspaltung von Phenol zersetzt; es entsteht dabei eine Reihe von Körpern, unter denen häufig Verbindungen der Formel $C_{30}H_{32}O_4$ und $C_{30}H_{32}O_5$ beobachtet wurden. Als Endproduct wird ein braunes Pulver $C_{30}H_{60}O_{30}$ (?) erhalten. *Kl.*

Analytische Chemie.

J. Brakes. Bestimmung der Titansäure in Eisen-erzen. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 18, 1097.)
1 g des Erzes wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Man filtrirt in einen 800 ccm fassenden Kolben.

Den ausgewaschenen Rückstand schmilzt man mit einem Gemenge von Natrium- und Kaliumcarbonat, löst die Schmelze in verdünnter Salzsäure und filtrirt zu dem oben erhaltenen Filtrat. Die vereinigten Filtrate werden mit Ammoniak neutralisirt, bis eben ein Niederschlag entsteht; diesen löst man in einigen Tropfen Salzsäure, fügt unter langsamem und beständigem Rühren 30—50 ccm einer Lösung von schwefliger Säure hinzu und lässt die Flüssigkeit, deren Volumen 250—300 ccm betragen soll, an einem warmen Orte stehen, bis sie farblos geworden ist. Hierauf kocht man 30 Minuten lang unter Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit durch Schwefligsäurelösung. Man filtrirt heiss, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus und verascht ihn mitsammt dem Filter im Platintiegel. Zum Tiegelinhalt fügt man einige Tropfen Wasser und Schwefelsäure, raucht unter Zusatz von Flusssäure zur Trockene ab, glüht und wägt die Titansäure. Sollte die gegläute Titansäure noch eisenhaltig sein, so extrahirt man das Eisen durch Behandlung mit Salzsäure. *-br-*

Kirke Rose. Ueber die Volhard'sche Methode zur Bestimmung des Silbers. (Journ. of the Chem. Soc. 77/78, 232.)

Eine Genauigkeit von mindestens 0,01 Proc. in der Bestimmung des Silbers will Verf. durch folgende Arbeitsweise erreichen. 1 g Silber wird in einem geringen Überschuss an verdünnter Salpetersäure gelöst. Das Lösen nimmt man in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche vor, die ein Erhitzen des Inhalts zur Vertreibung der nitrosen Verbindungen gestattet. Nach dem Erkalten fügt man aus einer Bürette 100 ccm der normalen Rhodan-ammoniumlösung (1 ccm = fast 0,01 g Silber) hinzu, schüttelt gut um, filtrirt gleich darauf und wäscht den Niederschlag mit sehr wenig Wasser aus. Die Bürette muss ein sehr genaues Abmessen gestatten; die Abmessungen sollen unter einander um höchstens 0,0025 ccm differiren (!). Die Rhodan-ammoniumlösung sei nicht absolut normal; in dem oben erhaltenen Filtrate sollen noch 0,5 bis 1 mg Silber gelöst bleiben. Zu dem Filtrate werden 5 ccm einer gesättigten, mit Salpetersäure entfärbten Eisenammoniakalaunlösung hinzugefügt, man titrirt alsdann die geringe Menge Silber durch tropfenweisen Zusatz der obigen, aufs Zehnfache verdünnten Rhodan-ammoniumlösung (1 ccm gleich 0,001 g Silber). Der Farbenumschlag ist hierbei äusserst scharf und deutlich.

Gleich genaue Resultate werden bei der Analyse kupferhaltigen Silbers erhalten; der Gehalt an Kupfer darf aber höchstens 5 Proc. des vorhandenen Silbers betragen. Bei höherem Gehalt an Kupfer ist der Endpunkt der Titration nicht mehr so scharf erkennbar; man erhält aber sehr genaue Resultate, wenn man die Stellung der Rhodan-ammoniumlösung bei Gegenwart der gleichen Kupfermenge vornimmt. *-br-*

J. Clark. Die Trennung des Wismuths vom Blei.
(Journ. of the Soc. of chem. Ind. 19, 26.)

Die salzsaure Lösung der Metalle wird unter Zusatz von Stahlspähnen so lange gekocht, bis noch ein kleiner Rest derselben ungelöst bleibt. Alles Wismuth wird auf diese Weise gefällt. Man filtrirt

das ungelöste Eisen mitsammt dem Wismuth ab, wäscht aus, löst den Filtrerrückstand in Salzsäure unter Zuhilfenahme von etwas chloresaurom Kali und fällt das Wismuth mit Schwefelwasserstoff. Das abfiltrirte und ausgewaschene Schwefelwismuth wird in Salpetersäure gelöst, mit kohlensaurem Ammon gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht. In dem Hauptfiltrate, das alles Blei in Lösung enthält, wird dasselbe in bekannter Weise als Sulfat abgeschieden. —br—

J. Clark. Zur Analyse des metallischen Kupfers.

(Journ. of the Soc. of chem. Ind. 19, 27.)

Der Verf. wendet eine Modification des von Flagolot (Journ. f. pract. Chem. 61, 107) angegebenen Verfahrens an. 10 g des metallischen Kupfers werden in Salpetersäure gelöst; man dampft die Lösung auf einen kleinen Rest ein, macht mit Natriumcarbonat alkalisch und löst den entstandenen Niederschlag wiederum in Salzsäure. Zu der erkalteten Lösung fügt man 30 g Jodkalium und setzt so lange Natriumsulfatlösung hinzu, bis kein freies Jod mehr nachweisbar ist. Man filtrirt das Kupferjodür ab, wäscht es zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat wird zur Vertreibung der schwefligen Säure gekocht; man fügt Weinstein-säure hinzu, macht mit Ammoniak alkalisch und fällt mit Schwefelammonium. Man lässt einige Zeit warm stehen und filtrirt die Schwefelmetalle ab. Das Filtrat enthält alles Arsen, Antimon und Zinn. Man säuert mit Salzsäure an und leitet zur vollständigen Fällung Schwefelwasserstoff ein. Die abfiltrirten Schwefelverbindungen der drei Metalle werden mit 20-proc. Salzsäure in einen Destillirapparat gebracht, man fügt das doppelte Volumen concentrirte Salzsäure hinzu und destillirt. In das Destillat geht alles Arsen als Arsenschlorür über, welches zum Theil durch den mit übergehenden Schwefelwasserstoff gefällt wird. Wird in dieser Weise frisch gefälltes Schwefelarsen behandelt, so ist der frühere vom Verf. angegebene Zusatz von Eisenchlorür bei der Destillation (J. chem. Soc. 1892, 425) unnöthig.

Das ins Destillat übergegangene Arsen wird in üblicher Weise als Arsensulfür gefällt und als solches zur Wägung gebracht. Das im Destillationsrückstande verbliebene Zinn und Antimon kann man nach der Oxalsäuremethode des Verf. (J. chem. Soc. 1892, 427) trennen und bestimmen. Zweckmässiger erscheint es bei den kleinen Mengen, die Lösung mit Stahlspähnen zu digeriren (cf. vorstehendes Referat). Das Filtrat enthält das Zinn, welches als Schwefelzinn gefällt und als Zinnoxid zur Wägung gebracht wird. Das ungelöste Eisen mitsammt dem gefällten Antimon wird in Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat gelöst und als Schwefelantimon gefällt und bestimmt. — Die hier angeführte Trennungsmethode von Arsen, Antimon und Zinn eignet sich besonders für den qualitativen Nachweis der Metalle.

Der oben erhaltene Schwefelammonniederschlag wird in Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat gelöst; man fällt mit Schwefelwasserstoff und löst die abfiltrirten Schwefelmetalle des Kupfers, Bleis und Wismuths in Salzsäure. Die Trennung des Kupfers und Wismuths vom Blei wird wiederum

mittels Stahlspähnen bewirkt. Im Filtrate wird das Blei wie üblich bestimmt. Das durch Eisen gefällte Kupfer und Wismuth werden als Schwefelmetalle gefällt (cf. vorstehendes Referat). Man bringt dieselben in Lösung, fällt das Wismuth mit Ammoniumcarbonat und wägt es als Oxyd.

Die Metalle Eisen, Nickel etc. werden wie üblich in dem vom Schwefel, Kupfer, Blei und Wismuth abfiltrirten Filtrat bestimmt. Die Abscheidung des Bleis als Sulfat kann auch direct vor der Fällung des Kupfers als Jodür vollzogen werden. —br—

J. E. Clennell. Zur Bestimmung des Kupfers mittels Cyankalium. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 19, 14.)

Versetzt man eine Lösung von Kupfer in Cyankalium, welche überschüssiges Cyankalium und freies Alkali enthält, mit verdünnten Mineralsäuren, so tritt eine Ausfällung des Kupfercyanids ein, wenn das freie Alkali und überschüssige Cyankalium neutralisirt ist und eben eine kleine Menge des zur Bildung des Doppelsalzes von Kupfercyanid-Cyankalium nöthigen Cyankaliums zerlegt ist. Da andererseits freie Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure mit Methylorange nicht reagiren, so hat der Verf. folgendes Verfahren auf diese beiden Thatsachen basirt.

Die von anderen Metallen befreite Kupferlösung wird mit Alkali oder Alkalicarbonat deutlich alkalisch gemacht und das Ganze mit überschüssigem Cyankalium in Lösung gebracht. In einem 100 ccm Kölbchen fügt man zu 10—50 ccm dieser Lösung, die mindestens 0,02 g Kupfer enthalten muss, aus einer Bürette tropfenweise so lange Zehntel-Normalschwefelsäure hinzu, bis gerade eine Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Kupfercyanid auftritt. — Ist der Überschuss an Alkali und Cyankalium ein grosser, so neutralisirt man, um eine Volumvermehrung zu umgehen, zunächst fast mit concentrirter Säure. — Hierauf fügt man eine solche Menge Zehntel-Normalsäure hinzu, als zur vollkommenen Zerlegung des Doppelsalzes nöthig ist. Es seien A ccm verbraucht. Man füllt mit Wasser auf 100 ccm auf. 50 ccm des klaren Filtrates werden mit einem Tropfen einer 0,25-proc. Methylorangelösung versetzt, und die blassroth gefärbte Lösung titirt man mit Zehntelnormal-Sodalösung bis der Farbumschlag in Gelb eingetreten ist. Es seien B ccm verbraucht. Als dann entsprechen A—2 B ccm Zehntelschwefelsäure der vorhandenen Kupfermenge. Die Einstellung der Normalsäure macht man zweckmässig in obiger Weise mit salpetersauren Kupferlösungen von bekanntem Gehalt an Kupfer.

Die Methode genügt für technische Zwecke und eignet sich besonders für die Fälle, in welchen, wie beim Cyanidprocess, eine Prüfung der Erze auf Kupfer durch directe Extraction mit Cyankaliumlösung vorgenommen wird und hierbei keine anderen Metalle mit in Lösung gehen. —br—

C. Schmidt. Beitrag zur technischen Gasanalyse. Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff. (Journ. Gasbeleucht. und Wasserversorg. 43, 231.)

Verf. macht nähere Angaben bezüglich der Ermittlung von neben einander vorhandenem Wasser-

stoff, Methan und Stickstoff, wie z. B. in dem bei der Leuchtgasanalyse verbleibenden Gasrest nach Absorption der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Kohlenoxyds, aus dem Ergebniss des Explosionsversuches allein und führt zwei Analysen von Steinkohlengas und von carburirtem Wassergas an, welche zeigen, dass bei dieser einfachen Art der Bestimmung genannter Bestandtheile eine hinlängliche Genauigkeit und Übereinstimmung mit den durch fractionirte Verbrennung des Wasserstoffs gefundenen Werthen erhalten wird. Wenn bei der Berechnung des Wasserstoffs und Methans aus dem Sauerstoffverbrauch und der Gesamtcontraction der Wasserstoffgehalt meist etwas niedriger gefunden wird, wie bei der Verbrennung über Palladium, so habe dies wohl seinen Grund in der Gegenwart von Spuren von Äther oder Homologen desselben, welche bei der Verbrennung einen verhältnissmässig grösseren Sauerstoffverbrauch bedingen, wie dem Methan allein zukommt.

—g—

J. Lewkowitsch. Zur Trennung der Ölsäure von anderen Fettsäuren. (The Analyst 25, 64; nach eingesandtem Separatabdruck.)

Verf. hat einerseits die von Twitchell angegebene Methode zur Trennung der Ölsäure von den gesättigten (festen) Fettsäuren, — andererseits das von Farnsteiner empfohlene Verfahren zur Trennung der Ölsäure von den wenig gesättigten Fettsäuren einer Nachprüfung unterzogen.

Die Methode von Twitchell beruht darauf, dass das bei der Einwirkung von 85-proc. Schwefelsäure auf Ölsäure erhaltene Product in Petroläther unlöslich ist. Nach Farnsteiner soll das Baryumsalz der Ölsäure in Benzol, das geringe Mengen Alkohol enthält, unlöslich sein, während die Baryumsalze der minder gesättigten Säuren in diesem Lösungsmittel gelöst bleiben. Lewkowitsch konnte constatiren, dass beide Methoden zu unbrauchbaren Resultaten führen.

—br—

A. Jolles. Ueber die Einwirkung von Jodlösungen und alkalischer Permanganatlösung auf Harnsäure. (Z. f. physiol. Chemie 29, 193.)

Verf. konnte die Angaben Kreidl's (Monatshefte 14, 109) für die volumetrische Bestimmung der Harnsäure mittels Jodlösung bestätigen. Den von K. constatirten Mehrverbrauch an Jod bei kürzerer Einwirkung der Jodlösung erklärt Verf. durch das Vermögen der Harnsäure, direct aus Jodkaliumlösungen Jod abzuspalten. Bei der empfohlenen $\frac{3}{4}$ -stündigen Einwirkung der Jodlösung auf Harnsäure wird daher nach dem Ansäuern eine grössere Jodmenge zurücktitrirt und deshalb ein kleinerer Verbrauch an Jod gefunden.

Die Versuche des Verf. unter Anwendung von Hübl'schen Jodlösungen führten zu keiner quantitativen Bestimmung der Harnsäure.

Mittels Permanganat in alkalischer Lösung lässt sich unter Einhaltung constanter Bedingungen eine genaue Bestimmung von reiner Harnsäure erzielen. Die Reaction ist aber von so mannigfachen Umständen abhängig, dass sie insbesondere für die Bestimmung der Harnsäure im Harn kaum praktischen Werth besitzt.

Bei der Oxydation in alkalischer Lösung ist der Verbrauch an Permanganat grösser, als nach

der Hopkin-Folin'schen Methode, Oxydation in saurer Lösung.

—br—

A. Juckenack. Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Hühnerettes. (Z. für Unters. der Nahrungs- und Genussmittel 2, 905.)

Der Verf. bestimmte den Gehalt an Gesamtphosphorsäure im Mittel

für das Eigelb zu	1,279 Proc.
- - Eiweiss zu	0,031 -
- - ganze Ei zu	0,443 -
- ein Durchschnittsei (aus 16 g Eigelb und 31 g Eiweiss berechnet) zu	0,214 -

Das mit Chlorcalcium entwässerte Eigelb wurde mit Äther extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene Rückstand enthielt 0,478 Proc. Phosphorsäure, welche dem Phosphorgehalt des im Eigelb vorhandenen freien Lecithins entspricht.

In dem weiteren Auszug mit Alkohol wurden 0,345 Proc. Phosphorsäure gefunden, entsprechend dem vorhandenen Gehalt an Lecithinalbuminen. Der Rest der Phosphorsäure: 1,279 — 0,478 — 0,345 = 0,456 Proc. wurde in dem mit Äther und Alkohol extrahirten Rückstande gefunden. Diese Menge entspricht dem im Eigelb vorhandenen Nuclein, den Phosphaten und den Glycerinphosphorsäuren.

Den Gehalt des Eigelbes an Cholesterin fand der Verf. zu 0,91 Proc. bez. 1,92 Proc. der Trockensubstanz.

Zur Bestimmung des Cholesterins wurden die Dotter von 3 Eiern in einem Kolben mit reiner Watte behufs feinerer Vertheilung gemischt und häufig mit Alkohol ausgekocht, bis derselbe vollkommen farblos und der Dotterrückstand rein weiss war. Der alkoholische Auszug wird verdunstet und mit alkoholischer Natronlauge verseift. Den Verseifungsrückstand dampft man zur Trockene ein und extrahirt den Trockenrückstand im Soxhlet'schen Apparate mit Äther. Der ätherische Auszug wird nach dem Verdunsten des Äthers nochmals mit alkoholischer Natronlauge behandelt. Die wässrige Seifenlösung wird dann mit Äther ausgeschüttelt. Der abgehobene und mit Chlorcalcium getrocknete Äther wird filtrirt. Nach dem Verdunsten hinterlässt derselbe das Cholesterin.

—br—

Technische Chemie.

Ueber die elektrolytische Zerstörung der Rohrleitungen durch vagabundirende Ströme.

(Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 43, 265; 285; 310; unter Benutzung einer als Manuskript gedruckten Abhandlung von J. Olshausen.)

Die Rückleitung des Stromes der elektrischen Bahnen erfolgt bekanntlich in den allermeisten Fällen durch die Schienen der Bahn, die mit dem andern Pol der Betriebsmaschinen verbunden sind. Die Schienen sind aber nie so vollkommen isolirt, dass der Strom nicht auch aus den Schienen austreten und in die Erde oder wieder in benachbarte Metalltheile eintreten könnte. So entstehen die sogen. Leckströme, abirrende oder vagabundirende

Ströme, welche, elektrolytische Vorgänge hervorruhend, metallischen Rohrleitungen gefährlich werden können. Als Mittel, denselben entgegenzuarbeiten, werden in der ausführlichen Abhandlung folgende empfohlen: Das beste Mittel wäre offenbar das, vagabundirende Ströme überhaupt unmöglich zu machen durch Anwendung von Accumulatorbahnen oder von Bahnen mit zwei isolirten Fahrdrähten für Hin- und Rückleitung des Stromes. Ihm an die Seite stellt sich das durch Anwendung von Wechselströmen gebotene Mittel, also eines Systems, bei dem die Gefährlosigkeit der abirrenden Ströme im Charakter der Ströme selbst liegt. Da nur der Austritt des Stromes aus den Röhren in das von Elektrolyten durchsetzte Erdreich zerstörend wirkt, so liegt es nahe, diesen Austritt dadurch zu vermeiden, dass man den Strom durch metallische Leitungen den Röhren entnimmt und zur Centrale führt. Doch hat die Erfahrung gelehrt, dass auch mit diesem Mittel bei dem vagabundirenden Charakter der Ströme sich nichts erreichen lässt. Eine Herabminderung der vagabundirenden Ströme ist aber möglich durch sorgfältigste Herstellung der Schienenverbindungen durch Anwendung von Rückspeiseleitungen und Anwendung der Kapp'schen Methode der Schienenentlastung. -g-

H. Seidel. Reinigung eines Papierfabrikationswassers. (Mitth. d. k. k. Technol. Gew.-Mus. Wien 1900, 33.)

Das Wasser, aus Urgestein stammend, war sehr weich (Härte = 1 Grad), hatte aber einen verhältnissmässig hohen Gehalt an organischen Substanzen (auf Oxalsäure umgerechnet 56 mgr pro Liter) und waren diese (Verf. spricht sie als Humussubstanzen an) als die Ursache dafür ermittelt worden, dass das Papier nicht die gewünschte Weisse bekam. Es zeigte sich, dass die gelösten organischen Substanzen durch Thonerdesalze ausgefällt werden konnten. Das vom Verf. empfohlene Reinigungsverfahren — Zusatz einer empirisch ermittelten geringen Menge von Thonerdesulfatlösung, zwölfständiges Stehenlassen und Filtration — hat sich aufs beste bewährt. -f-

A. Krefting. Fabrikation von Calciumcarbid in Norwegen. (Chem. Ind. 23, 121.)

Es arbeiten bisher 1. Hasslund Carbidvaerk mit 6000 tons jährlicher Production, welches die Kraft von der Sarpsfos-Gesellschaft zu 45 Mk. pro Jahres-PS bezieht. 2. Børregards-Carbidvaerk mit 3000 tons Production auf der anderen Seite des Sarpsfos-Falles, 3. Meraker Carbidvaerk bei Drontheim, das erst in Betrieb gekommen ist. Eine Fabrik bei Kinservik will 10000, eine bei Arendal 4000 PS für Carbid verwenden, sodass Norwegen voraussichtlich das Zukunftsland dieses Productes wird. -nc-

K. Zulkowski. Ueber die Constitution des Glases und verwandter Erzeugnisse. (Chem. Ind. 23, 108.)

Da Borsäure beim Schmelzen mit überschüssigem Alkalicarbonat die Neigung zeigt, ein Metaborat $\text{KO} \cdot \text{B} \cdot \text{O}_2 : \text{B} \cdot \text{OK}$ zu bilden, so würde sich beim Niederschmelzen von 4 Si O_2 , 2 $\text{B}_2 \text{O}_3$, 1 Ca CO_3 und 1 $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ eine homogene Glasmasse bilden, deren Constitution dem „Normalglas“ analog wäre: Ca

$(\text{O} \cdot \text{Si O} \cdot \text{O} \cdot \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Si O} \cdot \text{ONa})_2$. Ebenso kann dem Doppelsilicat entsprechend ein Doppelborat von der dem Normalglas analogen Zusammensetzung entstehen. Bei der Zinnsäure ergaben die Schmelzversuche für Pottasche die Bildung des Kaliumdimetastannats, für Soda die des gewöhnlichen Natriummetastannats, was aber weniger von der Art des Alkali, als von der geringeren Strengflüssigkeit des Natriumstannats herzurühren scheint.

Die Ursache der Trübung eines Glassatzes bei Phosphorsäurezusatz sieht Verf. in der Schwerlöslichkeit der Phosphatgläser im geschmolzenen Silicatglas; für die Phosphatgläser nimmt er als Constitution Polymetaphosphate an, wenn auch beim Zusammenschmelzen des Kalkmetaphosphats mit Pottasche Orthophosphat entsteht.

Bezüglich des Läuterungsprocesses wird darauf hingewiesen, dass derselbe nicht allein auf dem physikalischen Vorgange der grösseren Dünflüssigkeit beruhe, sondern im Zusammentritt der vorher ungleichmässigen Mischung einfacher Silicate zu einer Doppelverbindung eine chemische Umwandlung bedeute. -nc-

G. Wachtel. Ueber Baryumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. (Lehne, Färberzeitung 11, 113.)

Obwohl es vor einigen Jahren den Anschein hatte, als ob das neu eingeführte Natriumsuperoxyd bestimmt wäre, das Wasserstoffsuperoxyd völlig zu verdrängen, wurde das erstere nach vorübergehendem starkem Verbrauch in Erkenntniss seiner Nachteile bald wieder in den Hintergrund geschoben, während der Consum an letzterem heute ein sehr bedeutender ist. Das Wasserstoffsuperoxyd muss als ein sehr vollkommenes Bleichmittel bezeichnet werden; es wirkt bei richtiger Anwendung vollkommen sicher, liefert ein reines nicht nachdunkelndes Weiss ohne jeglichen anhaftenden Geruch; dabei ist die in den Handel kommende verdünnte Lösung (100 Th. entwickeln 10—12 Vol. Sauerstoff) gleich gebrauchsfertig.

Trotz zahlreicher Vorschläge, die Fabrikation des Ausgangsmaterials für die Wasserstoffsuperoxyddarstellung, das Bariumsuperoxyd, zu verbilligen, wird das letztere gegenwärtig fast ausschliesslich noch aus Baryumnitrat gewonnen; dieses wird durch Glühen in hessischen Tiegeln in Bariumoxyd übergeführt, welches man mittelst eines trockenen kohlenstofffreien Luftstromes bei 500° zu Baryumsuperoxyd oxydirt. Dieses recht umständliche Verfahren erfordert viel Arbeitszeit und Brennmaterial; der Verbrauch an Tiegeln ist ein bedeutender, und alle Versuche, die entweichende Salpetersäure zurück zu gewinnen, haben zu einem negativen Resultat geführt, weil die Gase bei der hohen Temperatur eine zu weitgehende Zersetzung erleiden. Das Sinken des Preises des Wasserstoffsuperoxydes ist nur der billigeren Beschaffung des Baryumnitrates zuzuschreiben.

Die mit Baryumcarbonat (Witherit) angestellten neueren Versuche haben bis jetzt wenig praktische Erfolge aufzuweisen. C. Raspe erzeugt seit mehreren Jahren in kleineren Mengen Baryumsuperoxyd durch heftiges Glühen von Witherit mit etwas Kohle in Graphittiegeln, ohne jedoch ein marktfähiges Product zu bringen. Ebenso wenig rechtfertigte die anfänglich gehegten Erwartungen das Patent von Walther

Held, nach welchem Witherit im Gemisch mit Kohle briquettiert und dann mit völlig wasserfreien, eventuell vorher zu trocknenden Heizmaterialien im Schacht- oder Ringofen heftig geglüht wird. Nach dem Patent von Bonnet, Ramel, Savigny, Girard und Marnas in Lyon wird Witherit mit Kohle gemischt bei einer Temperatur von 1000 bis 1200° in mit einer dünnen Kohlschicht ausgelegten Tiegeln geglüht. Auch dieses Verfahren eignet sich nicht für den Grossbetrieb. Später meldete die obige Vereinigung ein Patent an, nach welchem Baryumhydroxyd im Gemisch mit Kohle entwässert wird.

Ein aus Barythydrat dargestelltes Product wird ferner von Höndorf, Becker & Co. und ein möglicherweise aus kohlen saurem Baryt gewonnenes von der St. Bede Chemical Co. in den Handel gebracht. Lediglich das aus neuester Zeit datirende Heinz'sche Verfahren der directen Zersetzung des kohlen sauren Baryts in Baryumoxyd und Kohlen säure liefert in einfacher und zuverlässiger Weise ein gutes und billigeres Baryumoxyd, welches vorzüglich zur Oxydation zu Superoxyd sich eignet. Die Einzelheiten dieses Verfahrens werden noch geheim gehalten. Kr.

E. Kohner. Zur Kenntniss des Brillantechthroth G.
(Journ. f. pract. Ch. 61, 228.)

Verf. hat als Spaltungsproducte bei der Reduction des von der Bad. Anilin- und Sodafabrik im August 1898 ausgegebenen Farbstoffes, der mit älteren Echthrothmarken eine gewisse Ähnlichkeit besitzt, 1,5-Naphtylaminsulfosäure und 1-Amido-2-Naphtol nachgewiesen. Als charakteristische Reaction zum Nachweis der 1,5-Naphtylaminsulfosäure und ihrer Unterscheidung von den Isomeren beschreibt Verf. die Einwirkung von Bromwasser auf die wässrige Lösung der Säure und deren Salze; es tritt eine intensiv violette Färbung ein, welche sehr rasch durch Rothviolett in Kirschroth übergeht und bald verblasst. Schliesslich wurde durch Kuppelung von diazotirter 1,5-Naphtylaminsulfosäure mit β -Naphtol ein Farbstoff von den gleichen Eigenschaften, wie sie das Brillantechthroth G aufweist, dargestellt. Kr.

G. Ullmann. Indigo rein (Farbwerke Höchst u. B. A. & S. F.) im Vergleiche mit natürlichem Indigo. (Lehne, Färberztg. 11, 115.)

Die Analyse der Indigosorten wurde nach der durch R. Clauser modificirten Schneider'schen Methode ausgeführt, deren Princip folgendes ist: Das in einer Soxhlethülse befindliche Indigomuster wird mittels Naphtalin extrahirt, der Naphtalinkuchen mit Äther behandelt, welcher Naphtalin und Indigorothe löst, Indigoblau aber in schöner Krystallform hinterlässt.

	Indigotin Proc.	Feuchtig- keit Proc.	Asche	Organ- Verun- reinigung
Höchster Indigo	97,9	0,81	0,43	0,86
Badischer Indigo	97,59	0,79	1,3	0,32

Der Höchster Indigo ist eine ausserordentlich leichte voluminöse Masse von schwärzlich braunem, metallglänzenden Aussehen und mikrokristallinischer Form, der badische ist eine dunkelblaue Masse, welche unter dem Mikroskop kugelige Aggregate

zeigt. Badischer und natürlicher Indigo sind durch ganz geringe Verunreinigungen von bordeauxrother Farbe gekennzeichnet, welche sowohl bei der Extraction mit Alkohol als auch mit Naphtalin in Lösung gehen; Höchster Indigo enthält dieselben nicht.

Der Vergleich der drei Indigosorten bezüglich ihrer Wirksamkeit in der Küpenfärberei ergab, dass unter gleichen Versuchsbedingungen der badische Indigo sich schwerer durch Zinkstaub und Kalk reduciren lässt als die beiden anderen Sorten. Verf. erklärt die leichtere Reducirbarkeit des Höchster Indigo durch die ausserordentliche Feinheit des Pulvers im Vergleich zu der massigen Beschaffenheit des badischen Indigoteiges. Die Nuancen der beiden künstlichen Indigosorten sind klarer als die des natürlichen Indigo. Verf. betont schliesslich die Vortheile des künstlichen, stets in gleicher Qualität erhältlichen Indigo, gegenüber dem in seiner Zusammensetzung von so vielen uncontrolirbaren Umständen beeinflussten Naturproduct. Kr.

C. Sävern. Neuerungen auf dem Gebiete der Kunstseidenindustrie. (Lehne, Färberzeitung 11, 97.)

Die Darstellung künstlicher Seide aus Viskose ist Ch. H. Stearn in Westminster nun auch in Deutschland patentirt worden (D.R.P. 108 511 18. October 1898). Während laut Patentschrift beim Ausfällen des Cellulosexantogenats mit Alkohol oder Kochsalz die Fäden klebrig bleiben, entfällt dieser Übelstand bei Anwendung von Ammonsatz, insbesondere Chlorammoniumlösung, so zwar, dass die Fäden sofort verzwirrt und ausgespult werden können. Nach der Auffassung des Erfinders bildet sich durch Einwirkung des Ammonsatzes ein absolut alkalifreies Thioproduct, welches als Celluloseester der Cellulosexantogensäure angesehen wird. Viskose-seide, welche glänzend und sehr fest sein soll und die Behandlung mit einer heissen starken Soda-lösung verträgt, ist im Handel bisher noch nicht zu haben.

Ein Fortschritt in der Herstellung der Pauly-schen Kunstseide besteht in der Ausarbeitung von Verfahren, welche den langwierigen Lösungsprocess der Cellulose in Kupferoxydammoniak abkürzen sollen. Nach Bronnert in Mühlhausen i. E. (D.R.P. 109 996, 2. Mai 1899) wird durch Verreiben von Natroncellulose mit der äquivalenten Menge eines Kupfersalzes eine Kupferhydroxydcellulose dargestellt, welche leicht in Ammoniak löslich ist. Man kann auf diese Weise 12-proc. und noch stärkere Lösungen von collodiumartigem Charakter herstellen. Nach dem Verfahren der Firma Fremery & Urban (franz. Pat. 286 925, 17. März 1899) in Oberbruch wird die Auflösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak durch energische Bleichung der Cellulose, z. B. mittelst Chlorkalklösung, erleichtert. Doch bei zu starker Bleichung erhält man keine gelatinirenden Massen, sondern nur Flüssigkeiten, aus denen sich keine brauchbaren Fäden gewinnen lassen. Auch die Überführung in Pergament durch Schwefelsäure oder Chlorzink erleichtert die Lösung. — Das Verfahren des französischen Patentes 286 692 vom 10. März 1899 derselben Firma besteht darin, dass die in Kupferoxydammoniak oder in Chlorzink gelöste Cellulose durch

Ausfällung in Fäden übergeführt wird, welche auf Walzen aufgewickelt und dann in gewöhnlicher Weise oder im Vacuum bei höchstens 40° getrocknet werden.

Künstliche Seide findet vielfach Verwendung zur Herstellung von Bändern, Litzen, Tressen und Franzen. Auch zum Überspinnen elektrischer Drahtleitungen soll sie verwendet werden. *Kr.*

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilinsulfosäuren und deren Homologen. (No. 111210. Vom 21. Februar 1897 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

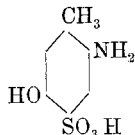
Patentansprüche: 1. Die Abänderung des durch Patent 109 608¹⁾ geschützten Verfahrens zur Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren und deren Homologen, darin bestehend, dass man an Stelle der reinen Nitrobenzylchloride die Gemenge von o-Nitrobenzylchlorid und o-Nitrotoluol oder o-Nitrobenzylbromid und o-Nitrotoluol oder p-Nitrobenzylchlorid und p-Nitrotoluol oder p-Nitrobenzylbromid und p-Nitrotoluol, welche durch partielle Chlorirung oder Bromirung von o- bez. p-Nitrotoluol entstehen, auf Anilinsulfosäuren und deren Homologen nach dem Verfahren des Patentes 97 847²⁾ einwirken lässt. 2. Die besondere Ausführung des durch Patentanspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens unter Anwendung folgender aromatischer Aminsulfosäuren: Sulfanilsäure, Metanilsäure, Anilin-o-sulfosäure, 2-Toluidin-4-sulfosäure, 2-Toluidin-5-sulfosäure, 4-Toluidin-2-sulfosäure, 4-Toluidin-3-sulfosäure, 1.3.4-Xylidin-6-sulfosäure, 1.4.2-Xylidin-6-sulfosäure, 1.4.2-Xylidin-5-sulfosäure, Naphtionsäure oder Gemenge dieser Säuren.

Klasse 22: Farbstoffe, Firnisse, Lacke.

Darstellung eines braunen, direct färbenden Farbstoffes. (No. 110 881. Vom 26. März 1899 ab. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Der nach dem Verfahren des Patentanspruchs erhaltene Farbstoff zeichnet sich durch grosse Färbekraft sowie seine Echtheit aus; er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle tief braune Färbungen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines braunen, direct färbenden Farbstoffes, darin bestehend, dass man die Amidokresolsulfosäure folgender Constitution:



mit Schwefel und Schwefelalkalien verschmilzt.

Klasse 40: Hüttenwesen.

Mit gasförmigem Quecksilber arbeitender Amalgamator. (No. 110 344. Vom 22. März 1899 ab. Anthony Albert Augustus Byrd in Lower Edmonton.)

Der Amalgamator besitzt einen oberen trichter-

förmigen Einlauf *d* (Fig. 1) für die Trübe. Unterhalb desselben ist ein kegelförmiger Boden *c* aus amalgamirtem Kupfer angeordnet. Dieser Boden reicht nicht vollständig an die Wandung des Amalgamators heran. Unter dem kegelförmigen Boden *c* befindet sich wiederum ein trichterförmiger Boden *f*, welcher wie der kegelförmige Boden *c* aus amalgamirtem Kupfer hergestellt ist. Die Quecksilbergase gelangen durch Düsen *e* in die Räume oberhalb und unterhalb des Bodens *c*.

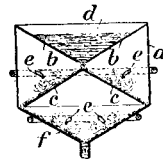


Fig. 1.

Der Zufluss der Trübe ist derart bemessen, dass dieselbe im Einlaufbehälter *d* stets so hoch steht, dass durch sie ein Austritt der durch die Düsen *e* eingeführten Quecksilbergase verhindert wird.

Patentanspruch: Mit gasförmigem Quecksilber arbeitender Amalgamator, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufgabevorrichtung als Trichter *d* ausgebildet ist, welcher stets mit Trübe gefüllt gehalten wird, zu dem Zwecke, ein Entweichen von Quecksilberdämpfen zu verhindern.

Klasse 89: Zucker- und Stärkegewinnung.

Aufschliessung von Stärke. (No. 110 957. Vom 22. April 1897 ab. B. Bellmas in Berlin.)

Das Verfahren bezweckt, durch Hydrolyse die gewöhnliche, kleisterbildende Stärke in ihr erstes Umwandlungsproduct überzuführen, welches durch seine Löslichkeit in kochendem Wasser sowie in kalter verdünnter Alkalilauge gekennzeichnet ist. Zu 1000 kg trockener Stärke setzt man so viel 2-proc. Schwefelsäure (Salzsäure, Salpetersäure etc.), als gerade nöthig ist, um die Stärke in eine ziemlich dicke Milch zu verwandeln. Verarbeitet man nasse Stärke, so wird wegen ihres höheren Wassergehaltes die Säure entsprechend stärker genommen, so dass auf 1000 kg Stärke in lufttrockenem Zustande 16 bis 24 kg Säure kommen. Die Stärkemilch wird sodann auf eine Temperatur von 50 bis 55° gebracht und bei dieser so lange (12—14 Stunden) erhalten, bis die Aufschliessung beendet ist, worauf man die Stärke aufrührt, die Säure mit Wasser auswäscht, die neutrale Stärke centrifugirt und trocknet. Mit Rücksicht auf die durch Strahlung erfolgenden Wärmeverluste thut man gut, die Masse von vornherein auf die höchste Temperatur zu erhitzen und dann durch Isolirung Sorge zu tragen, dass die Temperatur der Masse nicht unter 50° sinkt. Die nach dem Verfahren aus roher Stärke hergestellte vollständig aufgeschlossene, also lösliche Stärke ist ohne Rückstand sowohl in kochendem Wasser als auch in 2-proc. Natronlauge von 15° löslich.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 228.

²⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1899, 329.