

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 25. Juni 1904.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 51.)

No. 16. Jahrgang XXVIII.

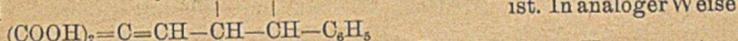
Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Dr. G. Krause in Cöthen.

Abdruck dieser Original-Exzerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Verbrennungswärme einiger durch Lichtwirkung gebildeter polymerer und isomerer Verbindungen.  
Von C. N. Riiber und J. Schetelig.

Gelbe Cinnamylidenmalonsäure  $C_6H_5CH=CH-CH=C(COOH)_2$  geht beim Belichten in eine polymere Verbindung von doppeltem Molekulargewicht über, die eine Diphenyltetramethylenbismethylenmalonsäure der Formel



entsteht aus Zimtsäure durch Belichten  $\alpha$ -Truxillsäure. Um zu untersuchen, ob die durch das Licht bewirkte Umwandlung von einer Energieänderung begleitet ist, wurden die Verbrennungswärmen der vier Säuren bestimmt. Ein Unterschied in den Verbrennungswärmen der belichteten und der unbelichteten Säure war nicht nachweisbar. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als nach der Baeyerschen Spannungstheorie zu erwarten war, daß die Spannungsverminderung beim Übergang zweier Äthylenbindungen (Spannungswinkel  $54^\circ 44'$ ) in einen Tetramethylenring (Spannungswinkel  $9^\circ 44'$ ) von einem beträchtlichen Energieverlust begleitet ist. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 48, 345.) "

Über die Einwirkung von Brom auf Acetaldehyd in wässriger Lösung. Chemisch-kinetische Studie.

Von Stefan Bugarszky.

Haarmann<sup>1)</sup> und Pinner<sup>2)</sup> haben festgestellt, daß Brom auf reinen Acetaldehyd beinahe explosionsartig einwirkt unter Bildung von Dibromacetaldehyd im Sinne der Reaktionsgleichung:  $C_2H_4O + 2Br_2 = C_2H_2Br_2O + 2HBr$ . Läßt man Brom auf den mit Äthylacetat vermischten Aldehyd einwirken, so ermäßigt sich die Umsetzung sehr. Es war daher zu erwarten, daß sich in sehr großer Verdünnung, z. B. in wässriger Lösung, der zeitliche Verlauf der Reaktion experimentell bequem würde verfolgen lassen. Das ist in der Tat der Fall, und zwar erfolgt die Einwirkung nach der Reaktionsgleichung:  $C_2H_4O + Br_2 + H_2O = C_2H_4O_2 + 2HBr$ . Geschwindigkeitsmessungen ergaben, daß die Reaktion nach dem bimolekularen Typus verläuft. Sie wird aber von einer störenden Nebenwirkung begleitet, welche daher rührt, daß der infolge der Umsetzung entstehende Bromwasserstoff einen Teil des Broms als Wasserstofftribromid bindet und dadurch dem Reaktionsgemisch entzieht. Roloff<sup>3)</sup> und Jakowkin<sup>4)</sup> haben durch Verteilungsversuche die Existenz des Wasserstofftribromids in wässriger Lösung erwiesen und das Gleichgewicht  $Br_2 + HBr = HBr_3$  gemessen. Berücksichtigt man die Brommenge, die durch diese Nebenreaktion unwirksam gemacht wird, so kommt man unter der Annahme, daß die Bildung von Tribromwasserstoff in Vergleich zu der zu messenden Reaktion unendlich rasch erfolgt, zu Gleichungen, die den zeitlichen Verlauf der Reaktion in guter Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen darstellen. Die Geschwindigkeitskonstante hat bei  $25^\circ$  den Wert  $k = 1,205$ . Bei einer Temperaturerhöhung um  $10^\circ$  wächst die Reaktionsgeschwindigkeit um das  $2^{1/2}$ -fache. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 48, 63.) "

Über Bildung und Umwandlung von fließenden Mischkristallen.

Von A. C. de Kock.

Lehmann faßt bekanntlich die fließenden Kristalle als Kristalle von sehr geringem Festigkeitsgrade auf, welche schon unter dem Einflusse der Schwere ihre Gestalt ändern können, während Tamman meint, daß die trüben Schmelzen, welche fließende Kristalle zeigen, als flüssige Emulsionen zu betrachten sind. Um die Frage nach der Homogenität der fließenden Kristalle zum Abschlusse zu bringen, wurden Mischungen von fließenden Kristallen untersucht. Die homogenen Schmelzen von *p*-Azoxyanisol und *p*-Methoxyzimtsäure wurden in allen Verhältnissen miteinander gemischt und die Temperaturen beobachtet, bei denen die Trübung eintrat, und die, bei denen die fließenden Kristalle festen Stoff abzusetzen anfangen. Die fließenden Kristalle

von *p*-Azoxyanisol und *p*-Methoxyzimtsäure sind in allen Verhältnissen mischbar und entstehen aus den isotropen flüssigen Gemischen auf dieselbe Weise wie gewöhnliche Mischkristalle. Auch bei der Mischung jedes dieser Stoffe mit Hydrochinon entstehen fließende Mischkristalle, aber nur bis zu einer gewissen Konzentration des beigemischten Stoffes. Das Hinzufügen von Hydrochinon oder Benzophenon zu *p*-Azoxyanisol verursacht dieselbe Schmelzpunktserniedrigung ( $4870$  bzw.  $4988$ ), falls man auch die Konzentration des beigemischten Stoffes in den Mischkristallen in Betracht zieht. Kühlt man die fließenden Mischkristalle von *p*-Azoxyanisol und *p*-Methoxyzimtsäure bis zum Auftreten der gewöhnlichen festen Kristalle ab, so tritt bis zu einem Gehalte von etwa  $23$  Mol.-Proz. *p*-Azoxyanisol unter Gefrierpunktserniedrigung eine Abscheidung des festen *p*-Azoxyanisols (Schmelzp.  $114^\circ$ ) ein. Bei höherem Prozentgehalte wird reine *p*-Methoxyzimtsäure (Schmelzp.  $172^\circ$ ) ausgeschieden. Das eutektische Gemisch von  $23$  Mol.-Proz. *p*-Azoxyanisol und  $77$  Mol.-Proz. *p*-Methoxyzimtsäure erstarrt bei  $108^\circ$ . Alle diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß der kristallinisch flüssige Zustand eine homogene Phase ist und keine Emulsion zweier Flüssigkeitsschichten. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 48, 129.) "

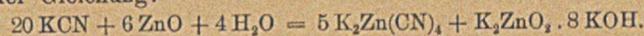
Eine Untersuchung der Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmethoden. Von J. Stieglitz und J. H. Derby. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 449.) Schwefelwasserstoff, seine Verwendungen und seine Gefahren. Von E. Goldsmith. (Journ. Franklin Inst. 1904. 157, 455.)

## 2. Anorganische Chemie.

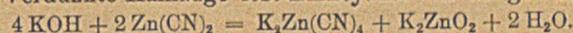
Doppeleyanide von Zink mit Kalium und mit Natrium.

Von W. J. Sharwood.

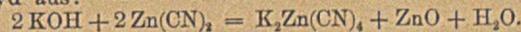
Die Zusammensetzung des Zinkcyanides schwankt zwischen  $Zn(CN)_2$  und  $ZnO \cdot Zn(CN)_2$ ; letzteres entsteht in großer Verdünnung oder bei reichlichem Waschen. Kaliumzinkcyanid  $K_2Zn(CN)_4$  läßt sich sehr leicht rein herstellen; bei  $20^\circ$  lösen  $100$  T. Wasser  $11$  T. Salz. Natriumzinkcyanid ist außerordentlich leicht löslich und ist nicht rein herzustellen, das erhaltene Salz nähert sich der Formel  $NaZn(CN)_3$ , in verdünnten Lösungen kommt  $Na_2Zn(CN)_4$  vor.  $\frac{n}{10}$ -Cyankalium löst Zinkoxyd nach folgender Gleichung:



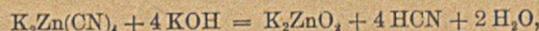
Beim Kochen wird ein Teil des Zinkates zerstört, und etwas Zinkoxyd fällt aus. Verdünnte Kalilauge löst Zinkcyanid bis zu gewissem Grade:



Kommt auf  $1 Zn(CN)_2$  nur  $1 KOH$ , so fällt aus der Lösung bald Zinkoxyd aus. Ist Zinkcyanid im Überschuß, so löst es sich zunächst im Verhältnis von  $1 Zn(CN)_2 : 1 KOH$  auf, die Hälfte des Zinkes fällt aber bald als Oxyd aus:



Wahrscheinlich bilden sich die nicht stabilen Verbindungen  $KZn(CN)_3$  und  $K_2Zn_2O_3$ . Die Zunahme des Lösungsvermögens einer Zinkcyanidlösung für Gold nach Zusatz von Kalilauge geht in folgender Weise vor sich:



aber nur in verdünnten Lösungen und nur bis zu einer gewissen Grenze. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 845.) "

Über basisches Zirkonsulfat. (Vorläufige Mitteilung.)

Von Otto Hauser.

Bekanntlich sind bis zurzeit in Wasser schwer lösliche, kristallisierte Zirkonverbindungen nicht hergestellt worden. Verf. hat nun die Fähigkeit der Zirkonerde, kristallisierte basische Verbindungen zu geben, systematisch untersucht und im basischen Zirkonsulfat  $4 ZrO_2 \cdot 3 SO_3 \cdot 14 H_2O$  eine solche gefunden, die in Wasser hinreichend schwer löslich ist, um zur bequemen Reinigung, sowie zur sicheren analytischen Feststellung der Zirkonerde in hervorragendem Maße dienen zu können. Bei Temperaturen in der Nähe von  $40^\circ$  wird wasserfreies Zirkonsulfat von Wasser unter langsamer Umwandlung in  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  sehr reichlich aufgenommen.  $100$  T. der Lösung enthalten bei  $39,5^\circ$   $59,3$  T. des Sulfathydrates. Die gesättigte Lösung befindet sich mit dem Hydrate im stabilen Gleichgewichte. Werden solche Zirkonsulfatlösungen mit

<sup>1)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1870. 3, 758.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1875. 179, 67.

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 1894. 13, 341.

<sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 1896. 20, 19.

Wasser verdünnt, so bleiben sie zunächst bis zu einem gewissen Verhältnis  $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$  dauernd klar und erleiden von diesem Punkte ab eine mit weiter steigendem Wasserzusatz rasch fortschreitende hydrolytische Zersetzung unter Ausscheidung eines basischen Sulfates von der Zusammensetzung  $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 14H_2O$ . Die Bildung dieses Salzes erfolgt nicht sofort nach dem Wasserzusatz, sondern die Lösungen bleiben erst noch längere Zeit völlig klar; erst nach 5–6 Std. bei sehr verdünnten Lösungen, bei konzentrierteren noch viel langsamer, beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben. Einmal begonnen, vollzieht sich die Abscheidung auch nicht augenblicklich, wie bei übersättigten Lösungen, sondern erfordert zu ihrer Vollendung bei stark verdünnten Lösungen etwa 30 Std., bei konzentrierteren erheblich mehr. Mit steigender Temperatur nimmt die Verdünnung, die zur Ausfällung erforderlich ist, sehr rasch zu, so daß über  $50^\circ$  überhaupt keine Ausscheidung mehr stattfindet. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich dagegen die Reaktion außerordentlich langsam. In diesem Verhalten liegt denn auch der Grund dafür, daß die Existenz des Salzes bisher noch nie beobachtet wurde. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2024.)  $\delta$

### 3. Organische Chemie.

#### Alkylverbindungen des Thalliums. (I. Mitteilung.)

Von R. J. Meyer und A. Berthelm.

Die Einwirkung von Thallchlorid auf Magnesiumalkylhaloide in ätherischer Lösung geht, wie die Verf. fanden, im Sinne der Gleichung:  $TlCl_3 + 2MgRCl = Tl(R)_2Cl + 2MgCl_2$  energisch und bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln mit guter Ausbeute vor sich. Was nun die Wahl des Halogens betrifft, so ist man in allen Fällen an die Anwendung des Thalliumchlorides gebunden. Die Verf. haben ferner die Beobachtung gemacht, daß auch von den Alkylhaloide die Chloride am geeignetsten sind: sie ergeben bei der Einwirkung auf  $TlCl_3$  die besten Ausbeuten und von vornherein ein sehr reines Reaktionsprodukt. Schließlich fanden die Verf., daß es gar nicht erforderlich ist, vom wasserfreien Chlorid auszugehen. Zur Ausführung der Alkylierung wird die ätherische Thallchloridlösung, enthaltend 1 Mol.-Gew.  $TlCl_3$ , in Eiswasser gekühlt und die Lösung des Magnesiumalkylhaloide (4 Mol.  $MgRX$ , d. h. das Doppelte der berechneten Menge) in kleinen Portionen unter kräftigem Umschütteln zugegeben. Nachdem alles eingetragen ist, läßt man einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gießt dann das Reaktionsprodukt in gekühlte, stark verdünnte Säure ein, saugt das abgeschiedene Produkt ab, welches bei guter Leitung der Operation fast farblos aussehen soll, und wäscht es erst mit angesäuertem Wasser, dann mit Alkohol und Äther aus. Was die Überführung der Halogenverbindungen ineinander betrifft, so kann diese einfach durch doppelte Umsetzung ihrer Lösungen mit Kaliumbromid oder -jodid geschehen. Andererseits lassen sich sämtliche Salze aus aus den Carbonaten oder den freien Basen durch Einwirkung der betreffenden Säuren erhalten. — In den Thalliumalkylverbindungen vom Typus  $Tl(R)_2X$  ist die Natur des dreiwertigen Thalliums, wie sie in seinen einfachsten Verbindungen charakteristisch zutage tritt, vollkommen verdeckt. Die Thalliumalkylverbindungen sind gegen Wasser und sogar gegen starke Alkalilaugen durchaus beständig; in den Lösungen fungiert  $Tl^{III}$  nicht mehr als Ion, sondern bildet mit den beiden Alkylen ein einwertiges Radikal von stark positiver Natur, das bei allen Umsetzungen als solches erhalten bleibt. Seine Verbindungen sind dementsprechend durchaus vergleichbar mit denen der Alkalimetalle bzw. denen des einwertigen Thalliums. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2051.)  $\delta$

#### Über Alkoholate.

Von J. W. Brühl.

Verf. hat ein Verfahren ausgearbeitet, welches die Alkoholate in der sehr wirksamen Form in kürzester Zeit und in jedem Maßstabe zu bereiten gestattet. Man verfährt, wie folgt: Das Natrium wird zunächst nach der vom Verf. mitgeteilten Vorschrift unter siedendem Xylol verstaubt<sup>5)</sup> und — wenn es sich um größere Mengen handelt — der Natriumstaub in einen geräumigen Rundkolben übergeführt. Man fügt noch trockenes Xylol hinzu, so daß auf je 1 Atom (23 g) Natrium etwa 0,5 l Flüssigkeit vorhanden ist. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, durch dessen eine Bohrung eine luftdichte Stopfbüchse mit Rührwerk, durch dessen andere Bohrung ein Rückflußkühler mit Natronkalkverschluß und Tropftrichter hindurchgeführt sind. Man stellt den Kolben in kaltes Wasser, setzt das Rührwerk in lebhaften Gang und läßt die berechnete Menge des Alkohols (1 Mol. : 1 Atom Na), mit etwa dem doppelten Volumen Xylol verdünnt, langsam zutropfen. Nachdem die äußerst heftige Reaktion nachgelassen hat, ist auch schon fast alles Natrium verzehrt. Um die letzten Spuren zum Verschwinden zu bringen, wird unter beständigem Rühren noch einige Zeit erwärmt. Nach Beendigung der Operation, welche nur wenige Stunden in Anspruch nimmt, ist das von Kristallalkohol völlig freie Alkoholat als schneeweiße, flockige Masse in dem Xylol suspendiert. Man kann auf diesem Wege ebensogut wie das alkoholfreie Natriummethylat auch das -äthylat, -amylat, die Alkoholate des Borneols,

Menthols usw. darstellen. Mit gleicher Leichtigkeit sind auch die entsprechenden Kaliumalkoholate erhältlich. Alle die alkoholfreien Alkoholate stellen amorphe flockige Körper dar. Das Natriumamylat ist merkwürdigerweise in Benzol löslich. Erst bei längerem Kochen beginnt es zu koagulieren, und beim Erkalten geseht es zu einem farblosen Gel. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2066.)  $\delta$

#### Betaïn-Gewinnung aus Melassen-Schlempen.

Von Andriik.

Die Abfalllaugen der Strontian-Entzuckerung werden auf etwa  $75^\circ Bx$ . eingedickt und bei  $144^\circ$  mit soviel konzentrierter Phosphorsäure (von  $D = 1,3$  bis zur Hälfte ihres Volumens eingekocht) verführt, daß beim Erkalten das Salz  $KH_2PO_4$  auskristallisieren kann; man saugt die Kristalle ab, wäscht sie mit kaltem Wasser, dickt das Filtrat bis zum Siedep.  $153^\circ$  ein, kühlt es auf  $80^\circ$  ab und setzt Alkohol von 96 Proz. zu (auf 1 kg Abfallauge gerechnet 1,5 l). Zur  $80^\circ$  warmen, von der entstehenden sirupösen Ausscheidung abgetrennten, alkoholischen Lösung rührt man allmählich  $80^\circ$  warme Phosphorsäure zu (auf 1 kg Abfallauge 110 g  $P_2O_5$  entsprechend), filtriert das kristallisiert ausfallende Betaïn-phosphat ab, wäscht es mit Alkohol von 96 Proz. und dann von 80 Proz. rein weiß aus, zerlegt mit Kalkmilch und Kohlensäure, konzentriert das Filtrat und kristallisiert aus Alkohol von 96 Proz. um. Man erhält aus 1 kg Abfallauge 68 g ganz und 22 g fast reines Betaïn. Das Phosphat  $C_5H_{11}NO_2 \cdot H_3PO_4$  bildet körnige Kristalle vom Schmelzp.  $200^\circ$ , zersetzt sich bei  $234^\circ$  und löst sich leicht in Wasser. Die erwähnte sirupöse Ausscheidung enthält viel Aminosäuren. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1904. 28, 404.)  $\lambda$

#### Über Cholesterin. (II. Mitteilung.)

Von A. Windaus.

In seiner ersten Veröffentlichung<sup>6)</sup> hat Verf. die Oxydation des Cholestandions,  $C_{27}H_{42}O_2$ , zur Säure  $C_{27}H_{42}O_5$ , der Cholestanondisäure, beschrieben. Dieser Vorgang entspricht vollkommen der Bildung von Camphorsäure aus Camphor, und es geht daraus hervor, daß hier ebenfalls ein Ring vorhanden ist, der eine  $CO \cdot CH_2$ -Gruppe enthält und bei der Oxydation an der Ketogruppe aufgespalten wird. Um diese Auffassung noch auf einem anderen Wege zu stützen, hat Verf. das Cholestandiol mit Ammoniumpersulfat oxydiert. Es liefert bei dieser Behandlung in essigsaurer Lösung eine Oxyketocarbonsäure, und letztere geht bei der Oxydation mit Chromsäure in dieselbe Ketodicarbonsäure (die Cholestanonsäure) über, welche auch direkt mittels Chromsäure aus dem Keton erhalten werden kann. Hierdurch ist für das Vorhandensein eines reduzierten Ringes im Cholesterin ein neuer Beweis erbracht. Verf. weist ferner nach, daß der ursprünglich im Cholesterin vorhandene Ring, bei dessen Aufspaltung die erwähnten Säuren entstehen, ein Pentamethylenring sein muß. Verf. hat ferner das Cholesterin unter Zusatz von Borsäureanhydrid und das Cholesterylacetat ohne Zusatz einer sehr langsamen (destruktiven) Destillation unterworfen und dabei ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten, das, soweit die oberflächliche Untersuchung einen Schluß gestattet, dem Petroleum sehr ähnlich ist. Möglicherweise stehen die gesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ , welche sich in wechselnder Menge in den verschiedenen Petroleumsorten finden, in nahem Zusammenhange mit dem Cholesterin. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2027.)  $\delta$

### 4. Analytische Chemie.

#### Ein neuer Bürettenverschluß.

Von Ferd. Pilz.

Die von Mohr empfohlene einfache Verschlußvorrichtung mit einem kurzen Glasstäbchen, welches das Lumen des Kautschukschlauches vollständig ausfüllt, ist ausgezeichnet, doch ermüden bei serienweisem Arbeiten die Finger durch das Drücken so schnell, daß Verf. versuchte, die Mohrsche Einrichtung zu modifizieren und den Fingerdruck auf einen Quetschhahn zu übertragen. Über dem Glasstabe, der das Lumen des Schlauches genau ausfüllt, sitzt außen ein Quetschhahn, dessen Spannung derart sein muß, daß er gerade festhält, ohne aber einen spürbaren Druck auszuüben. Drückt man nun auf den Quetschhahn, so erfolgt ein Öffnen des Verschlusses. Versuche mit einem Probeexemplar ergaben, daß sich die Regulierung des Ausflusses mühelos und exakt durchführen läßt. Zu beziehen ist der Quetschhahn vom Mechaniker Paul Ach, Wien II. (Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1904. 7, 441.)  $\omega$

#### Weiterer Beitrag zur Frage „Gottlieb oder Adams?“

Von L. F. Rosengren.

Im allgemeinen scheint man der Ansicht zu sein, daß Rose-Gottliebs Fettbestimmungsmethode für Milch denjenigen Methoden vorzuziehen ist, bei welchen das Fett nach vorhergehender Eintrocknung der Milch extrahiert wird, wie z. B. Adams Methode usw. Gottliebs Methode ergibt bekanntlich ein höheres Resultat für Magermilch und Buttermilch als die Eintrocknungsmethoden, was nach Storchs Ansicht dadurch herbeigeführt wird, daß ein Teil des „Membranschleimes“ im Ätherbenzin sich auflösen und das Fett verunreinigen soll. Verf. hat daher das bei einer größeren Anzahl Gottliebscher Analysen gewonnene

<sup>5)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 8516.

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 23, 19.

Fett gesammelt und näher untersucht; hieraus geht hervor, daß der ungelöste Rückstand bei Gottliebs Methode wenigstens in quantitativer Beziehung ohne jede praktische Bedeutung für die Analyse ist. Der Rückstand von Gottliebs Proben ist kein Eiweißstoff, wie Verf. weiter nachgewiesen hat, seine Löslichkeitsverhältnisse stimmen namentlich mit denjenigen des Lecithins überein, und die chemische Analyse gab ebenfalls Resultate, welche von jenen nicht wesentlich abweichen. Durch weitere Untersuchungen hat Verf. den Beweis erbracht, daß das Lecithin tatsächlich ein Bestandteil des erwähnten Rückstandes ist, ja sogar wahrscheinlich den Hauptbestandteil desselben ausmacht. Nach den Untersuchungen des Verf. scheint der Storchsche Membranschleim kein sozusagen physiologischer Teil der Fettkügelchen zu sein, noch kann dieser die Schuld daran tragen, daß man mit Gottliebs Methode ein höheres Resultat für den Fettgehalt der Milch als z. B. mit der Adamschen Methode erhält. (Milch-Ztg. 1904. 33, 337.) *w*

Zur quantitativen Gerbstoffbestimmung. Von C. Glücksmann. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1904. 42, 601.)

## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Rohr- und Rübenzucker.

Von Campbell.

Praktische und medizinische Erfahrungen sollen bewiesen haben, daß den Raffinaden aus Rübenzucker ein viel kleinerer Nährwert zukommt (z. B. bei Kindern), und daß solche Raffinaden nicht von Bienen, geringere Rübenzucker auch nicht oder doch nicht mit Nutzen von Mastvieh verzehrt werden. Die Ursache soll sein, daß der Rübenzucker schwer zu raffinieren ist, so daß die fremden Raffinaden, mit denen man England überschwemmt, zwar äußerlich schön, aber unrein und mit gesundheitsschädlichen Substanzen beladen sind. Rüben- und Rohrzucker sind physikalisch ganz verschieden und jedenfalls auch chemisch. Letzterer Unterschied wird bald entdeckt werden, bisher nämlich ist die Zuckerchemie eine sehr mangelhafte. (Internat. Sugar Journ. 1904. 6, 275.)

*Es ist lehrreich und charakteristisch, zu sehen, wie die „Wissenschaft“ (auch die erst zu erwartende!) herangezogen wird, um längst widerlegte Vorurteile zu stützen, die andererseits selbst wieder als Stütze dienen müssen!* *λ*

### Der Nachweis von Kokosfett im Schweinefett.

Von F. Morrschöck.

Noch 5—10 Proz. Kokosfett lassen sich nach dem Vorschlage von Mecke im Schweinefett nachweisen, wenn letzteres mit 95-proz. Alkohol ausgeschüttelt wird und im Rückstande des alkoholischen Auszuges die Refraktion, die Jodzahl und die Verseifungszahl ermittelt werden. Bei der Ausführung zieht man 60—80 ccm Fett auf einem Wasserbade von 45—60°  $\frac{1}{2}$  Std. lang unter öfterem Umschütteln mit 160 ccm Alkohol aus, filtriert die vollständig erkaltete alkoholische Flüssigkeit von dem ungelösten Fett ab, verjagt den Alkohol und prüft sowohl das zurückbleibende, sowie auch das abfiltrierte, in Alkohol unlösliche Fett nach vorhergegangenem Trocknen. Der in Alkohol lösliche Teil eines reinen Schweinefettes zeigt im Gegensatze zum ursprünglichen Fette eine bedeutend höhere Jodzahl (69—70 gegen 60—61), eine starke positive Refraktion (+ 2,7 bis 3,4 gegen die ursprüngliche von — 0,4 bis 0,5), dagegen annähernd dieselbe Verseifungszahl wie das ursprüngliche Fett. Bei einem Schweinefett, das einen Zusatz von 5 bzw. 10 Proz. Kokosfett erhalten hatte, ist die Jodzahl des alkohollöslichen Teiles niedriger als diejenige des ursprünglichen Fettes (56,9 gegen 57,7 bzw. 46,5 gegen 54,6), die Verseifungszahl dagegen bedeutend höher (206,6 gegen 198,8 bzw. 221,6 gegen 204,2). Die Refraktion des alkohollöslichen Teiles eines kokosfetthaltigen Schweinefettes liefert einen negativen Wert (— 0,1 gegen — 1,1 bzw. — 3,4 gegen — 1,9 des ursprünglichen Fettes). (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 7, 586.) *st*

### Der Nachweis

### von Butterverfälschungen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe.

Von M. Siegfeld.

Zur Isolierung des Cholesterins bzw. Phytosterins aus Fetten eignet sich von den verschiedenen Verfahren das bekannte Böhmersche am besten. Mittels der Phytosterinacetatmethode können in Butter noch mit Sicherheit 10 Proz. Margarine, sowie 10 Proz. Palmin nachgewiesen werden; denn der Schmelzpunkt des Acetates nach der 6. Kristallisation lag im ersteren Falle zwischen 116,2 und 119°, in dem letzteren zwischen 116 und 117°. Eine mit 1 Proz. Sesamöl versetzte Butter lieferte ein Cholesterin- bzw. Phytosterinacetat, das nach 5-maligem Umkristallisieren zwischen 116,3 und 117,3° schmolz. Das aus reiner Butter dargestellte Cholesterinacetat zeigte nach der 4. Kristallisation einen Schmelzpunkt von 113,8—114,8°. Zum Absaugen des Acetates eignen sich gehärtete Filter von Schleicher & Schüll, welche fast gar nicht fasern. Der Nachweis von Margarine und Palmin in Butter ist bei einiger Übung schon bei Anwendung von 50 g Substanz möglich. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 7, 577.) *st*

## Über die Beurteilung der Naturreinheit von Weinen auf Grund der chemischen Analyse.

Von J. Schindler.

Die Untersuchungen wurden in der Weise angestellt, daß Verf. die Weinbereitung aus den geringsten Lagen Tirols sozusagen unter seinen Augen geschehen ließ und den Most und die fertigen Weine eingehend untersuchte. Nach diesen Untersuchungen ist der Begriff „Tiroler Wein“ ein sehr weiter, und es erscheint deshalb nicht angängig, von der Zusammensetzung dieser Weine im allgemeinen zu sprechen. Für den Gutachter ist vielmehr die Kenntnis der Traubensorte und Lage für einen auf seine Naturreinheit zu prüfenden Wein von der allergrößten Wichtigkeit. Es ist ferner der Jahrgang zu berücksichtigen, wie nicht minder auch die Bereitungsart des Weines, in welcher letzterer Beziehung namentlich auch die Kostprobe wertvolle Anhaltspunkte zu bieten vermag. Behufs Feststellung der chemischen Zusammensetzung von typischen Weinen verschiedener Weinbaugelände wäre von seiten jener Versuchsstation, welcher die Beurteilung dieser Weine vornehmlich obliegt, alljährlich das nötige Traubenquantum zu verarbeiten, beziehungsweise die Weinbereitung entsprechend zu überwachen. Bei der Beurteilung des Extraktgehaltes der Weine ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Höhe des Extraktes vornehmlich auch von der Menge des bei der Gärung gebildeten Glycerins abhängt. Das Verhältnis zwischen Alkohol und Glycerin schwankt selbst in Weinen, die aus dem gleichen Traubenmaterial gewonnen wurden, innerhalb sehr weiter Grenzen, und hier ist eine Reihe heute noch nicht genügend gekannter Faktoren mit im Spiele. Für Weine, welche eine auf die Tätigkeit von Äpfelsäure zerstörenden Bakterien zurückzuführende größere Menge von Milchsäure enthalten, berechnet sich in der Regel ein höherer säurefreier Extraktrest als für Weine, welche nennenswerte Mengen an Milchsäure nicht aufzuweisen haben. (Ztschr. landw. Versuchsw. in Österr. 1904. 7, 407.) *w*

### Über den Zuckergehalt in Erbsenconserven.

Von F. Schwarz und F. Riechen.

Der Zuckergehalt in Erbsen ist außer von der Varietät auch vom Reifzustande abhängig. Kleinere, weniger entwickelte jüngere Samen zeigen einen süßeren Geschmack als die weiter entwickelten reifen Erbsen. Bei 5 Proben Erbsenconserven, von denen die eine mit 27,85 Proz. Saccharose unter Aufsicht des Verf. hergestellt war, schwankte der Saccharosegehalt in der Trockensubstanz zwischen 2,69 und 30,48 Proz. Der in den Erbsen vorkommende Zucker besteht nur aus Saccharose. Für die Zuckerbestimmung wurden die zerriebenen Erbsen 2 mal mit warmem 90-proz. Alkohol extrahiert und der Auszug nach erfolgter Neutralisation zur Sirupdicke eingedampft. Um die Dextrine zu entfernen, behandelte man den Eindampfrückstand 2 mal mit 95-proz. Alkohol, verjagte den letzteren und fügte zur wässrigen Lösung in bekannter Weise Bleiessig und zur Entfernung des Bleiüberschusses Natriumphosphat hinzu. Der Saft der Erbsen wurde neutralisiert, eingedampft, der Rückstand von Dextrinen befreit und wie der Erbsenauszug weiter behandelt. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 7, 550.) *st*

### Über den Alterungsprozeß der Teigwaren.

Von H. Jaekle.

Um Aufklärung darüber zu erhalten, welche Veränderungen Nudeln beim Aufbewahren erleiden, hat Verf. sogen. Wassernudeln, sowie Eiernudeln unter Verwendung von 2, 3 und 6 Eiern auf 1 Pfd. Weizenmehl hergestellt und die erhaltenen Nudeln in verschiedenen Zeitintervallen untersucht. Hierbei wurde folgendes beobachtet: Bei der Verarbeitung des Mehles zur Teigware verschwindet beinahe ein Drittel der im Mehle vorhandenen ätherlöslichen Bestandteile, während die Jodzahl des Fettes von 105,6 auf 110,9 stieg. Die alkohollösliche Phosphorsäure, welche im Mehle 0,015 Proz. betrug, war in der Teigware auf 0,022 Proz. angewachsen. Mit zunehmendem Alter der vier Nudelproben trat ein gleichmäßiges Ansteigen der Jodzahlen der Petrolätherextrakte ein, und zwar ist die Zunahme der Jodzahl bei der Wasserware am größten, d. h. 10 Einheiten innerhalb eines Jahres; die geringste Zunahme der Jodzahl, d. h. 4,8 Einheiten, zeigten die eiereichsten Nudeln. Dieses Resultat darf bei der Beurteilung von Nudeln schon deshalb nicht außer Betracht gelassen werden, weil die Jodzahl des Fettes von 1 Jahr alten Nudeln mit 6 Eiern auf 1 Pfd. Mehl identisch ist mit der Jodzahl, welche Nudeln mit 3 Eiern auf 1 Pfd. Mehl kurz nach ihrer Herstellung aufwiesen. Ganz verschieden verhalten sich beim Lagern von Nudeln deren Ätherextrakte, denn das Ätherextrakt der Wasserware nimmt mit zunehmendem Alter der Nudeln gleichmäßig ab (von 0,646 auf 0,433 Proz. innerhalb eines Jahres), während das Ätherextrakt der Eiernudeln fast konstant bleibt. Die auffallendste Veränderung erleidet beim Aufbewahren der Nudeln das Lecithin, welches bei sämtlichen Proben ganz regelmäßig und beim Eintritte der wärmeren Jahreszeit in ganz beträchtlichem Maße abnimmt. So ging bei den Nudeln mit 2 Eiern auf 1 Pfd. Mehl die alkohollösliche Phosphorsäure innerhalb eines halben Jahres von 0,09 Proz. auf 0,034 Proz., bei den Nudeln mit 3 Eiern auf 1 Pfd. Mehl innerhalb eines Jahres

von 0,122 Proz. auf 0,057 Proz. und bei den Nudeln mit 6 Eiern auf 1 Pfd. Mehl innerhalb eines Jahres von 0,205 Proz. auf 0,128 Proz. zurück. Hiernach geht die Zersetzung des Lecithins bei den eärmeren Nudeln relativ am intensivsten vor sich. Da sämtliche Nudelproben zur Zeit der letzten Untersuchungen noch gut genießbar waren, so kann die Ware keineswegs als verdorben bezeichnet werden. Nach diesen Untersuchungsergebnissen dürfte eine Beurteilung von Nudeln auf Grund des Lecithinphosphorsäuregehaltes nur mehr mit Vorsicht vorzunehmen sein. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1904. 7, 513.*)

*Zweifellos erscheint die Untersuchung von Nudeln des Handels dringend geboten, um auch deren Verhalten beim Lagern kennen zu lernen.* *st*

Einiges über „Teroldego“ und seine chemische Zusammensetzung. Von C. v. Gramatica. (*Ztschr. landw. Versuchsw. in Österr. 1904. 7.*)

## 6. Agrikulturchemie.

### Zuckerärmere Rüben.

Von Sachs.

Die Aulardschen Vorschläge sind, auch für belgische Verhältnisse, unbedingt abzulehnen: Ernten von 65 000 kg auf 1 ha sind im Durchschnitt unmöglich, so z. B. hat man 1888—1894, als man noch derlei Rüben baute, im Mittel nur 32 300 kg geerntet, also kaum die Hälfte; ferner sind, wie Andrlík neuerdings bestätigte, die Säfte solcher armer Rüben auch unreiner, besonders stickstoffreicher, und geben daher geringere Ausbeuten. (*Sucr. Belge 1904. 32, 470.*) *λ*

### Zuckerrohrkultur in Java.

Von Prinsen Geerligs.

Verf. gibt eine kurze zusammenfassende Darstellung seiner Erfahrungen und zeigt namentlich, unter welchen vielseitigen, nur durch fortgesetzte angestrengte Arbeit zu überwindenden Schwierigkeiten die javanische Agrikultur allein ihre Fortschritte vollziehen kann. (*Internat. Sugar Journ. 1904. 6, 277.*) *λ*

### Lafeuilles Trocknungsverfahren für Rüben.

Von Chaboissier.

Um Frankreich von der nach riesigen Summen (allein für Hafer jährlich über 60 Mill. Fr.) zählenden Einfuhr fremder Futterstoffe unabhängiger zu machen, hat Lafeuille vorgeschlagen, Rüben von mittlerem Zuckergehalte und großem Gewichtsertrage direkt zu trocknen. Seine vorzüglich eingerichtete Fabrik hat trotz verspäteter Fertigstellung 32 000 dz solcher Rüben verarbeitet und dabei ein ganz vorzügliches Trockenfutter produziert, das sich (bei Zugabe von 100 g auf 100 kg Lebendgewicht) zur Fütterung und Mästung von Pferden, Ochsen, Kälbern, Schweinen und Schafen durchgehends vortrefflich bewährt und bezahlt gemacht hat. 100 kg enthalten nach Girard 14,5 Proz. Wasser, 56,90 Proz. Zucker, 6,19 Proz. stickstoffhaltige Stoffe, 4,80 Proz. Asche, 0,13 Proz. Fett, 13,28 Proz. Pektinstoffe und Pentose, 4,20 Proz. Cellulose, und ähnlich fielen andere Analysen aus. Der Wert von 100 kg Zucker stellt sich in obiger Form bedeutend billiger als in der von Melassenfutter und ähnlichen Futtermitteln bei den üblichen Preisen. (*Sucr. indigène. 1904. 63, 713.*) *λ*

Düngungsversuche mit Zuckerrohr. Von Watts. (*Internat. Sugar Journ. 1904. 6, 285.*)

Zuckerrohrbau am Zambesi. (*Internat. Sugar Journ. 1904. 6, 290.*)

Apparate zur Rübenkultur. Von Silz. (*Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1144.*)

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Verordnung der Magnesia.

Von L. Adrian.

Die hydratisierte Magnesia ist wegen der physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften der gebrannten Magnesia für arzneiliche Anwendung vorzuziehen. (*Bull. gén. de Thérap. 1904. 147, 824.*) *sp*

### Linimentum ammoniatum.

Von Cruse.

Ein Präparat von gleichbleibender Konsistenz und von Mischbarkeit mit anderen Flüssigkeiten erhält man unter Mitverwendung von Rizinusöl. Verf. schlägt vor: Sesamöl 50, Rizinusöl 30 und Salmiakgeist 20 Teile. (*Pharm. Ztg. 1904. 49, 513.*) *s*

### Zerlegung des Kaliumjodids durch Fette.

Von A. Heffter.

Jodkaliumsalbe, mit Schweinefett und Wasser bereitet, färbt sich in kürzerer oder längerer Zeit, indem kleine Mengen von freiem Jod abgeschieden werden. Verf. fand, daß die wirksame Substanz in Wasser löslich war. Es wurde Wasserstoffsperoxyd festgestellt. Die Abspaltung von Jod in der Jodkaliumsalbe erklärt sich also so, daß sich in dem zur Bereitung dienenden Wasser Wasserstoffsperoxyd bildet, das für sich allein oder schneller unter Mitwirkung etwa vorhandener Spuren freier Fettsäuren das Jodkalium zerlegt. Bezüglich der Bildung von Wasserstoffsperoxyd in dem mit Fett verriebenen Wasser weist

Verf. darauf hin, daß die Fette atmosphärischen Sauerstoff aufnehmen, autoxydable Substanzen sind, welche sich mit den Sauerstoffmolekeln zu superoxydartigen Verbindungen vereinigen. Das entstandene Superoxyd wirkt nun auf das Wasser oxydierend ein, oder aber es entsteht ohne Bildung von Superoxyd das Wasserstoffsperoxyd durch direkte Oxydation von Wasserstoffatomen, die vorher im Autoxydator gebunden waren. Im ersteren Falle verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung, wobei A die autoxydable Substanz bezeichnet:  $A + O_2 = AO_2$ ;  $AO_2 + H_2O = AO + H_2O_2$ ; im zweiten Falle:  $AH_2 + O_2 = A + H_2O_2$ . Verf. hält das erstere Schema für das wahrscheinlichere. (*Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1904. 42, 320*) *s*

### Zur Prüfung von Mohnöl.

Von Utz.

Das D. A.-B. IV schreibt vor, daß 100 T. Mohnöl nicht weniger als 130 und nicht mehr als 150 T. Jod aufnehmen sollen. Verf. fand aber Jodzahlen von 156,94 und 157,52. Größere Verfälschungen durch Sesamöl lassen sich nach dem Verf. am besten mit der Soltsienschen Reaktion in folgender Ausführung nachweisen: In ein mit eingeschlifftem Glasstöpsel versehenes Reagensglas gibt man etwa 5 ccm des zu prüfenden Öles, dazu ungefähr das halbe Volumen Zinnchlorürlösung (Bettendorfs) und schüttelt einmal um. Hierauf hält man das Reagensglas in lauwarmes Wasser, bis sich Öl und Reagens wieder getrennt haben, und erhitzt das abgeschiedene Reagens etwa  $\frac{1}{4}$  Std. lang im kochenden Wasserbade, indem man das Reagensglas so weit eintauchen läßt, wie die Reagensschicht reicht. Eine mehr oder minder intensive Rosa- oder Rotfärbung zeigt Sesamöl an. (*Apoth.-Ztg. 1904. 19, 444.*) *s*

Über das Extractum Hydrastis Canadensis fluidum des Deutschen Arzneibuches. Von O. Rößler. (*Apoth.-Ztg. 1904. 19, 453.*)

Farblose Creosotal-Emulsionen mittels Creosotal Heyden. Von R. Seifert. (*Pharm. Ztg. 1904. 49, 503.*)

Über Lebertran. Von Wiebelitz. (*Pharm. Ztg. 1904. 49, 513.*)

Beiträge zur Unterscheidung einiger Gummisorten des Handels. Von Ed. Hirschsohn. (*Pharm. Zentralh. 1904. 45, 449.*)

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Über die Farbstoffbildung

### einiger Bakterien in gezuckerten Mineral-Nährsalzlösungen.

Von Alexander Kossowicz.

Gelegentlich von später zu veröffentlichen Versuchen über das Verhalten der Bakterien zur Raffinose gelang es auch dem Verf., einige neue Beobachtungen über die Farbstoffbildung der Bakterien in gezuckerten Mineralnährsalzlösungen zu machen. Die erste dieser Feststellungen betrifft das Bacterium prodigiosum, welches in Nährlösungen von der Zusammensetzung 3 Proz. Raffinose, 0,25 Proz.  $KH_2PO_4$ , 0,005 Proz.  $Ca_3(PO_4)_2$ , 0,25 Proz.  $MgSO_4$ , 0,25 Proz.  $(NH_4)_2HPO_4$ , 0,2 Proz.  $NH_4Cl$  die Bildung eines zitronengelben Farbstoffs zeigte, der in die Lösung überging, während der Niederschlag und der starke Hastring eine reine weiße Farbe aufwies. Diese Gelbfärbung der schwach sauer reagierenden Nährlösung tritt gewöhnlich nach Verlauf von 2—3 Wochen, manchmal noch später ein. Bei Zusatz von Lauge (NaOH) bis zur stark alkalischen Reaktion, ebenso wie bei Zusatz von Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion blieb die gelbe Farbe der Lösung bestehen. Die mikroskopische Prüfung ergab kokkenähnliche Formen und kurze Stäbchen. Bei der Überimpfung solcher Zuchten auf Kartoffeln oder Fleischbouillon-Agar erhielt Verf. rot gefärbte Kolonien. Daß in solchen mineralischen Nährlösungen auch rote Farbstoffe von Bakterien gebildet werden können, zeigen Bacterium lactiorubefaciens und Micrococcus agilis. Auch Bacterium synxanthum, das auf Gelatine und Agar als weiße Kultur auftritt, erweist sich in mineralischen Raffinose- und Saccharoselösungen, in denen es auch kräftige Gärung hervorruft, als befähigt zur Bildung eines rötlich braunen Farbstoffs, dessen Auftreten und Intensität ebenfalls durch den Gehalt der Nährlösung an Magnesiumsulfat beeinflusst wird. Da auch die künstliche Farbstoffbildung der Hefen (rote Farbstoffe) von dem Gehalte der Nährlösung an Magnesiumsulfat abhängig ist, so hat man hier eine interessante Analogie zwischen der Farbstoffbildung bei gewissen Bakterienarten und Saccharomyceten. Bac. cyaneofuscus bildet bei einer recht schwachen Entwicklung nur einen graubraunen Farbstoff; Bac. mesentericus fuscus zeigte nach Verlauf von 2—4 Wochen einen lichtbraunen Niederschlag. Rein weiße Kulturen liefern bei einer Versuchsdauer von etwa 4 Monaten: Spirillum Finkleri Prior, Streptococcus pyogenes, Microc. flavescens, Tyrothrix distorta, Bac. Freudenreichii, Bact. aerogenes, Bact. lactis aerogenes und das Bacterium des Stallgeruches, welche drei letzteren ebenso wie Bact. synxanthum Raffinose (Melitriose) kräftig vergären. (*Ztschr. landw. Versuchsw. in Österr. 1904. 7, 404.*) *ω*

### Die Vergiftungen

### durch Orthoform. Ordnungsart dieses Medikamentes.

Von G. Bardet.

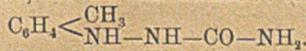
Die Vergiftungserscheinungen nach Behandlung mit Orthoform treten nach Ansicht des Verf. dadurch ein, daß das Medikament sich zersetzt,

was besonders in Salbenmischungen vorkommt. Man soll es deshalb nur für sich oder in alkoholischer Lösung benutzen, für Salben und dergl. aber an seiner Stelle das verwandte und beständigere Anästhesin anwenden. (Les nouv. remèdes 1904. 20, 241.) *sp*

### Über das Maretin und seine antipyretischen Wirkungen.

Von Jacob Barjansky.

Maretin, ein neues Antipyretikum der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., ist Carbaminsäure-*m*-tolylhydrazid:



Es bildet weiße, geschmacklose Kristalle vom Schmelzpt. 183—184°, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol. Bei Tieren zeigte es sich ohne Einfluß auf die Zirkulation, Respiration und Ernährung. Während es schon in Mengen von 0,1 g die Temperatur herabsetzt, ist 1 g noch ohne toxische Nebenwirkungen. Dementsprechend erzeugte es auch beim Menschen weder Magenschmerzen, noch Übelkeit oder Erbrechen, keine Veränderung der Sekretion oder Funktion des Magens. Es wird durch den Harn ausgeschieden. Die Temperatur wird mit Leichtigkeit durch das Mittel herabgesetzt, und zwar erfolgt die Herabsetzung nur langsam (innerhalb 3—5 Std.), aber für längere Dauer (9—15 Std.). Als Einzelgabe werden zweckmäßig 0,25 g verabreicht. Nur in einem Falle wurden nach der Darreichung Kollapserscheinungen beobachtet, die bald vorübergingen. Kumulation der Wirkung bei längerer Darreichung findet nicht statt. Zuweilen tritt Schweißbildung ein. (Berl. klin. Wochenschr. 1904. 41, 607.) *sp*

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Die Überprüfung von in Wasser löslichen Desinfektionsmitteln auf Mikroorganismen und eine neue Methode hierzu.

Von H. Zikes.

Verf. bespricht zuerst die verschiedenen bisher geübten Methoden zur Prüfung der Antiseptika auf ihre keimtötende und entwickelungshemmende Wirkung auf die Organismen und kommt zu dem Schlusse, daß diese Methoden mancherlei Übelstände zeigen. Er hat eine Methode ausgearbeitet, welche er wenigstens für die Prüfung von Desinfektionsmitteln für den Brauereibetrieb als gut und empfehlenswert befunden hat. Diese beruht im wichtigsten Teile auf einer sehr raschen und vollständigen Trennung fast sämtlicher dem Desinfektionsmittel ausgesetzter Keime des letzteren. Zu dieser Methode wird eine Schleudereprouvette verwendet, welche aus zwei Teilen besteht, dem eigentlichen Eprouvettenkörper und einer Glaskapsel, welche das Ende der Eprouvette darstellt und mittels eines Kautschukschlauches an ersteren befestigt werden kann. In dieser Kapsel bleibt das Sediment vollständig zurück und kann einfach durch Abziehen des Bodenteiles getrennt werden. Die möglichst kräftige jugendliche Generation des zu untersuchenden Organismus wird mit seiner Kulturflüssigkeit in die sterile Eprouvette gebracht, mit wenig ausgeglühtem und wieder erkaltetem Talkpulver geschüttelt und dann zentrifugiert. Der nach dem erstmaligen Ausschleudern erhaltene Bodensatz, aus Talkpulver und Organismen bestehend, wird von der Flüssigkeit getrennt und das kleine Ansatzstück sofort an eine zweite sterile Eprouvette befestigt. Den Organismen kann nun, nachdem sie mit Wasser aufgeschlämmt sind, die betreffende Desinfektionslösung zugegeben werden. Nach entsprechend langer Einwirkung können die Organismen durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser usw. ausgewaschen werden. Die Vorteile des neuen Verfahrens gegenüber den anderen Methoden sind folgende: 1. Das Desinfektionsmittel kann sowohl auf die wässrige Aufschlammung der Organismen, sowie direkt auf die Kultur der letzteren in einwandfreier Weise durch eine bestimmte Zeit einwirken. 2. Die überprüften Keime können nahezu in ihrer Gesamtmenge wieder in die Kulturflüssigkeit zur weiteren Untersuchung gebracht werden. 3. Es ist möglich, die überprüften Keime von dem Desinfiziens vollständig zu befreien, und 4. läßt die Methode bei einiger Vorsicht — Benutzung steriler Eprouvetten und Watteverschluß — einer gewissen Raschheit während der einzelnen Manipulationen ein vollständig steriles Arbeiten zu. (Allg. Ztschr. Bierbr. u. Malzfabr. Festnummer zum österr. Brauertag 11. bis 13. Mai 1904.) *q*

### Die Beurteilung von Natureis.

Von M. Klostermann.

Wie bereits bekannt ist, so hat auch Verf. beobachtet, daß die Bakterienzahl beim Gefrieren von Wasser ganz bedeutend abnimmt: Aus Saalewasser gewonnenes Eis enthielt in 1 cm zwischen 80 und 500 Keime, während in dem Saalewasser in 1 ccm 50 000—100 000 Keime gefunden wurden. Im Schneeeis und in lufthaltigem Eise beobachtet man stets eine reichere Bakterienflora als in festem klarem Eise. Da das Eis auch nach längerem Lagern noch Krankheitserreger, z. B. Typhusbazillen, enthalten kann, so ist es unbedingt erforderlich, daß in allen Fällen, bei denen das Eis roh oder in geschmolzener Form direkt dem Organismus zugeführt wird, die Verwendung von Natureis aus rohem Flußwasser aus gesundheitlichen und ästhetischen Gründen ausgeschlossen

wird. Die Verwendung von Natureis sollte ausschließlich auf die Kühlung von Eisschränken, Kellern usw. beschränkt bleiben, während zum direkten Genuß nur Kunsteis, das aus gutem Trinkwasser hergestellt ist, benutzt werden sollte. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 7, 546.) *st*

### Anhäufungsversuche mit denitrifizierenden Bakterien.

Von G. van Iterson jr.

Die Versuche beziehen sich auf Bakterien der Denitrifikation im engeren Sinne, d. h. der Bildung von freiem Stickstoff. Die Anhäufung dieser Bakterien aus dem Ausgangsmaterial (Ackererde, Mist, Kanalwasser, Jauche) gelang hauptsächlich durch vollständigen und teilweisen Ausschluß der Luft. Es wurden auf diesem Wege erhalten *B. Stutzeri*, *B. denitrofluorescens* und *B. vulpinus*. *B. Stutzeri* und *B. vulpinus* zeigen bei Zutritt von freiem Sauerstoff die Bewegung aerober Spirillen, *B. denitrofluorescens* die einer gewöhnlichen aeroben Bakterie. *B. denitrofluorescens* verflüssigt die Gelatine nicht. *B. vulpinus* bildet das ihn auszeichnende braune Pigment nur bei Lichtzutritt, er denitrifiziert langsamer und schwächer als die beiden anderen Arten. Es wird die schon von Schloesing gemachte Beobachtung bestätigt, daß in Bodenarten, in denen bei Luftzutritt Nitrifikation eintreten kann, bei Luftabschluß umgekehrt sich Denitrifikationsprozesse abspielen können, und es wird auf die große biologische Bedeutung des Zusammenwirkens beider Vorgänge hingewiesen. (Zentrabl. Bakteriologie 1904. [II] 12, 106.) *sp*

### Einfluß des Bodens auf die Virulenz des Typhusbazillus.

Von Estore de Franceschi.

Eine Verminderung der Virulenz tritt beim Verweilen in trockenem sterilem Boden ein, eine geringere in feuchtem. Werden dem Boden zugleich Nährsubstanzen zugefügt, gleichviel ob Nährbouillon oder ein Fäkalienauszug, so tritt zunächst eine Steigerung und erst später wieder Abnahme der Virulenz ein. In den ersten 24 Std. bleibt die Virulenz in feuchtem Boden unverändert, sowohl bei direktem Sonnenlichte, wie bei diffuser Beleuchtung, bei 25° oder 11°. In Gegenwart der erwähnten Nährsubstanzen tritt in diesem Zeitraume die Virulenzsteigerung ein, und zwar besonders im diffusen Lichte. Dabei zeigt die Zahl der Keime zunächst eine Abnahme, dann rapide Zunahme und schließlich wieder einen Abfall, so daß sie nach Ablauf der 24 Std. geringer ist als im Anfange. Dies läßt auf eine Keimauswahl schließen, und diese Annahme findet eine weitere Bestätigung darin, daß wiederholte Passagen durch derartigen Boden innerhalb je 24 Std. eine noch weit erheblichere Virulenzsteigerung herbeiführen. Zugleich geht damit eine Längenzunahme der Bazillen einher. (Rev. d'Hygiène 1904. 26, 415.) *sp*

### Über den Wert der Hämolysinbildung der Vibrionen für die praktische Cholerradiagnose.

Von Meinicke.

Versuche durch Aussaat auf Blutagarplatten wurden mit zahlreichen echten Cholerastämmen und Stämmen choleraähnlicher Vibrionen angestellt. Das Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen, daß einerseits bei manchen echten Cholerastämmen die Bildung eines hellen Hofes um die Kolonien ausbleibt, daß andererseits choleraähnliche Vibrionen vorkommen, bei denen diese Hofbildung sehr deutlich auftritt, während sich dazwischen alle Übergangsstufen finden. Diese Hofbildung ist daher für die Differentialdiagnose der Cholera nicht verwendbar. (D. med. Wochenschrift 1904. 30, 833.) *sp*

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Graphit in den Adirondacks.

Von J. F. Kemp.

In den östlichen Adirondack-Bergen finden sich bedeutende Graphitlager. Sie finden sich in Gesellschaft von Pegmatitgängen als Graphitaderchen, im Quarzit und in kristallinischem Kalkstein. Die Versuche zur technischen Ausbeutung im Pegmatit haben des taschenartigen und unsicheren Vorkommens wegen zu keinen Resultaten geführt, mit Ausnahme der Werke am Chilson-Hügel, Ticonderoga. Bei Split Rock in der Gegend von Essex am Lake Champlain durchziehen zollstarke Graphitadern den Gneis, sie treten aber nicht in genügender Menge auf, um einen Abbau zu sichern. Die quarzitären Graphitvorkommen halten am besten aus, sie kommen bei Hague am Nordende des Lake George und bei Dresden und Whitehall an der Südbay des Lake Champlain vor. Bei Hague sind zwei Graphitmühlen im Betrieb. Die kristallinischen Kalksteine sind bis jetzt noch nicht als Quelle für die technische Graphitgewinnung in Betracht gezogen worden. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 844.) *u*

Der vulkanische Ursprung des Erdöles. Von E. Coste. (Journ. Franklin Inst. 1904. 157, 443.)

Das Vorkommen von Platin im Ural. Von W. Purington. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 720.)

Zinkerze in Britisch-Kolumbien. Von E. Jacobs. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 844.)

## 12. Technologie.

Die Verwertung des Koksofengases,  
insbesondere seine Verwendung zum Gasmotorenbetriebe.

Von Baum.

Die Quantität des verfügbaren Gasüberschusses bei der Kokerei schwankt in weiten Grenzen je nach der Art der Kokskohle und der Zweckmäßigkeit der Ofenkonstruktion. Bei gasarmer Kohle wird oft das ganze Gas für die Heizung der Öfen aufgebraucht; gute backende Fettkohle liefert einen verfügbaren Gasüberschuß von 20—40 Proz. von der gesamten Gasentwicklung, Gaskohle ungefähr ebensoviel. Sehr schädlich wirkt ein hoher Wassergehalt der Kohle. Das Gasausbringen beträgt für 1 t Kohle 280—450 cbm mit einem Heizwerte von 2000 bis 4300 Kal. Verf. bespricht die Verwendung der Koksgase zur Leuchtgaszerzeugung und geht dann in besonderen auf die Verwendung zum Gasmotorenbetrieb ein, die einen sehr kräftigen Ansporn durch die Erfolge der Gichtgasmotoren im Eisenhüttenbetriebe erhalten hat. Stellt schon Gichtgas mit rund 900 Kal. ein sehr wenig heizkräftiges Gas dar gegenüber Koksgas mit rund 3200 Kal. und Leuchtgas mit 4800 Kal., so schwinden die Bedenken für die Verwendung der Koksgase in Kraftmaschinen, wenn man bedenkt, daß in Mansfeld Gichtgase der Kupferhochöfen mit 400 Kal. mit Erfolg in Motoren verbrannt werden. In Oberröblingen werden sogar Schwelereigase und im Rosseltale Schlagwetter zur Krafterzeugung ausgenutzt. An der Hand mehrerer Tabellen und graphischer Aufzeichnungen erhalten wir Aufschluß über die Gasentwicklung in den einzelnen Stadien der Verkokung und über die Zusammensetzung der Gase in den verschiedenen Perioden. Während z. B. die Mischprobe eines Koksgases 48,9 Proz. H, 35,8 Proz. CH<sub>4</sub>, 7,2 Proz. CO, 3,2 Proz. C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>, 1,2 Proz. CO<sub>2</sub> und 3,7 Proz. N gibt, ist in der ersten Periode das Gas wesentlich reicher an Methan (45,4 Proz. CH<sub>4</sub> und 37,1 Proz. H, 8,3 Proz. CO), in der letzten dagegen methanärmer und wasserstoffreicher (27,6 Proz. CH<sub>4</sub>, 61,1 Proz. H, 6,7 Proz. CO). Man trennt deshalb entweder Arm- und Reichgas und benutzt letzteres direkt zu Beleuchtungszwecken, das andere erst nach einer Karburation mit Benzol, oder es dient zur Ofenheizung, oder man vermischt beide, um den Heizwert auf möglichst gleicher Stufe zu halten. Gegenüber dem Gichtgasmotorenbetriebe ist die Koksgaskraftverwertung noch sehr gering, trotzdem die Kokskraftgasmaschine älter ist als der Gichtgasmotor. Seit 1901 sind aber auch 200- und 300-pferdige Koksgasmotoren in Betrieb und jetzt solche von 700—800 P.S. Für den wirtschaftlichen Betrieb von Koksgasmotoren ist die Befreiung des Gases von Teer, Ammoniak, Cyan und Schwefel Vorbedingung. Die Kondensation von Teer und Ammoniak in den Apparaten der Nebenproduktfabriken reicht nicht aus, um den Gasen die nötige Reinheit zu geben. Verf. beschreibt deshalb eine große Menge Reinigungsapparate, und zwar bei den Gaskühlapparaten: Luftkühler, Wasserkühler, Teerscheider, Ammoniakwäscher, Rotationswäscher, Ventilator- und Trommelwäscher, ferner Apparate zur Beseitigung von Gas und Schwefel, zur Bewegung der Gase usw. Schließlich sind auch die Motoren, deren Konstruktion und Leistung ausführlich behandelt und durch zahlreiche Schnitte erläutert, ebenso der Betrieb und die Verwendung der Koksgasmotoren. Auf Einzelheiten der umfangreichen Arbeit kann hier nicht eingegangen werden. (Glückauf 1904. 40, 417, 445, 478, 514, 549, 581.)

## Untersuchungen von Guttapercharzen.

Von Wilton G. Berry.

Verf. glaubt, durch die Verseifungszahl, Säurezahl usw. eine Identifizierung der Harze von Guttapercha, Balata, Tuno, Almeida, Jelutong und anderer zur Gummiklasse gehörenden Produkte und damit Rückschlüsse auf das jeweilige Vorhandensein von Guttapercha, Balata usw. vornehmen zu können. Die beobachteten Werte sind folgende:

Zahl der Proben	Herkunft des Harzes	Mittlere Verseifungszahl	Mittlere Säurezahl	Farbe und Konsistenz
4	Guttapercharze	78,5	5	gelbe weiche Paste.
4	Guttaperchaalban	83,5	—	—
4	Guttaperchafluavil	71,45	—	—
4	Chicleharze	103,1	Spur	graugelb, spröde.
1	Chicleharz A	129,0	Spur	—
1	Chicleharz B	100,8	Spur	—
2	Tunoharze	77,3	5,6	dunkelgelb, spröde.
2	Jelutongharze	77,5	Spur	gelb, weich, bröckelig.
1	Almeidaharz	50,4	11,0	gelb, spröde.
1	Balataharz	69,2	Spur	gelb, dickflüssig.
2	Harze von Payena-Arten	103,7	Spur	wie Chicleharze.

Während die Verseifungszahlen der Gesamtharze von Guttapercha, Tuno und Jelutong ziemlich identisch sind, ergeben sich beträchtliche Abweichungen bei der gesonderten Untersuchung der Einzelharze, die dem Alban und Fluavil der Guttapercha entsprechen. (India Rubber World 1904. 30, 297.)

Nach Untersuchungen von A. Tschirch<sup>7)</sup> ist „Alban“ ein je nach dem Alter der Guttapercha wechselndes Harzgemenge; es findet sich zudem auch in Balata und Jelutong, ebenso wie „Fluavil“. Hieraus ergibt sich, daß Rückschlüsse von den Harzen auf die Gummiart, wie Verf. bezweckte, nicht möglich sind.

7) Arch. Pharm. 1903. 241, 487.

## Hampis Zentrifuge.

Von Gregor.

Die (nicht näher beschriebene) Zentrifuge von 800 mm Durchmesser soll genügen, um allein die Füllmasse von 4800, ja von 5—6000 dz Rüben zu schleudern, dabei tadellos arbeiten, haltbar sein und 6000 K. kosten; sie soll, da Versuche in Hohenmauth gut ausfielen, in einigen Fabriken aufgestellt werden. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1904. 28, 428.) λ

## Alkalität der Zuckersäfte.

Von Meunier.

Kocht man 10-proz. Zuckerpflanzung in Glasgefäßen im Wasserbade 4 Stunden, so bildet sich bei 0—0,0002-Proz. Sodazusatz 1,60 bis 1,10 Proz. Invertzucker, bei 0,0004—0,004 Proz. nur 0,15—0,03 Proz., bei 0,008 Proz. nur eine Spur, bei 0,02—0,5 Proz. gar keiner, und es bleiben an Rohrzucker dementsprechend polarimetrisch nachweisbar: 7,2—8,15 Proz., 10,10—10,20 Proz., 10,10 Proz., 9,8—9,3 Proz. Hierdurch existiert eine gewisse mittlere Alkalität, die einem Maximum der Zuckerverhaltung, für die Praxis also einem Maximum an Ausbeute entspricht und näherer Erforschung wert scheint. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1143.)

Der scheinbare Rückgang bei höherem Sodazusatz liegt vermutlich an der Bildung von Natriumsaccharat, das die polarimetrische Bestimmung stark beeinflusst; Alkalitäten in solchen Höhen wendet überdies die Praxis nicht an. λ

## Unbestimmbare Verluste bei der Diffusion.

Von Brendel.

Verf. hält, ohne Herrmanns letzte Angaben zu bestreiten, solche Verluste doch für möglich und nennt als ihr Anzeichen mangelhafte Haltbarkeit des Diffusionsaftes beim Stehen, kenntlich durch Vermehrung des Invertzuckers (in 1½ Std. oft auf das Doppelte) und namentlich der Azidität (bis auf das Dreifache); bei gesunden und haltbaren Säften ist diese freilich weitaus niedriger als bei jenen, die Verf. beobachtete. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 903.) λ

## Chemisch-technische Studien über Saftreinigung.

Von Pellet.

Gegenüber Andrliks neueren Arbeiten weist Verf. darauf hin, daß er bezüglich Diffusion, Scheidung und Saturation schon 1880 Untersuchungen veröffentlicht hat, die trotz der Schwierigkeiten, die der kleinere Maßstab bot, in allen wesentlichen Punkten, sowohl was den Gesamteffekt, wie auch was die Wanderung und Abscheidung der einzelnen Nichtzuckerstoffe betrifft, zu fast genau den nämlichen zahlengemäßen Ergebnissen führten, die jetzt mit vervollkommenen Mitteln und im großen Andrlik festgestellt hat. (Journ. fabr. sucre 1904. 45, 23.) λ

## Versuche über zwei- und dreifache Saturation.

Von Andrlik und Staněk.

Auf Grund weiterer sehr eingehender Versuche kommen die Verf. neuerdings zu dem Resultate, daß, wenn bei der 2. Saturation genügend Kalk zugegeben wird (etwa 0,4 Proz. auf Rübe), bei richtiger Arbeitsweise der chemische Effekt der nämliche ist, als wenn noch eine dritte Saturation stattfindet, es sei denn, daß der Kalkstein reich an Magnesia ist, in welchem Falle bis dreimal mehr von dieser in den Aschen der Füllmassen vorgefunden werden kann. Haben daher die Praktiker mit der Behauptung vom Nutzen einer dritten Saturation dennoch recht, so kann dieser nur ein physikalischer sein, z. B. die etwas lichtere Färbung, geringeres Schäumen, leichteres Kochen u. dergl. betreffend, wenigstens soweit Kohlensäure in Frage kommt; bei einer dritten Saturation mit schwefeliger Säure ist hingegen ein größerer Reinigungseffekt möglich. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1904. 28, 381.)

In Österreich selbst wird vielfach, in Deutschland und Frankreich fast durchaus jeder Effekt einer dritten Saturation in Abrede gestellt. λ

## Lehmkuhls Verfahren in Culmsee.

Von Lehmkuhl.

Verf. führt die Mißerfolge seines Verfahrens auf fehlerhaften Betrieb und schlechte Einrichtungen, vor allem aber auf persönliches Mißwollen u. dergl. zurück. — Der beschuldigte Betriebsleiter verwarf sich energisch gegen eine solche Polemik, auf deren Fortsetzung er verzichtet. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 12, 904.) λ

Diffusionsversuche unter Zusatz verschiedener Chemikalien im kleinen. Von Besson. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1126.)

Verhalten der Inkrustationen gegen Aluminium und dessen Legierungen. Von Besson. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 1133, 1136.)

Harms Saftreinigung; Laboratoriumsversuche. Von Dantine. (D. Zuckerind. 1904. 29, 1065.)

Entstehung, Verhütung und Bekämpfung der durch Selbstentzündung von Kohle hervorgerufenen Grubenbrände. Von Brauns. (Glückauf 1904. 40, 609, 646.)

Wasserreinigung und automatische Speisung. (Glückauf 1904. 40, 660.)

Die neuste Entwicklung der Dampfturbinen. (Glückauf 1904. 40, 683.)

**14. Berg- und Hüttenwesen.****Die Amalgamation am Rand.**

Von J. Roskelley.

Innenseitige Amalgamation (im Pochtroge) wird am Rand selten angewandt, dagegen gibt man gewöhnlich etwas Quecksilber in den Pochtrog. Hierbei soll das durch die Siebe gehende Quecksilber die Platten in gutem Zustande erhalten. Verf. ist nun der Ansicht, daß, wenn die Amalgamationsplatten alle 4 Std. richtig behandelt werden, dieser Quecksilberzusatz nicht nur unnötig, sondern sogar nachteilig ist, denn man erhält einen großen Quecksilberverlust durch Verspritzen, man kann keine genauen Proben von der Pochtrübe nehmen, es geht Amalgam beim Abnehmen der Siebe verloren. Verf. wendet sich dann zur Versilberung der Platten. Die blank gescheuerte Platte wird mit Cyanidlösung gewaschen, Quecksilber aufgestreut und eingerieben; auf eine 16 Fuß-Platte kommen 480 g Quecksilber, nachher noch 180 g Goldamalgam. Ohne diese Auflage von Goldamalgam amalgamiert die Platte in den ersten 24 Stunden nur  $\frac{2}{3}$  von dem, was sie sollte. Der oberste Teil der Platte verbraucht am meisten Quecksilber, denn 95 Proz. des ganzen Goldes werden auf den obersten 3 Fuß der Platte amalgamiert. Weiter bespricht Verf. die Anfarbung alter Platten und die Probenahme. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 841.) u

**15. Elektrochemie. Elektrotechnik.****Neue Batterien für das elektrochemische Laboratorium.**

Von E. Wiechmann.

Verf. hat eine Reihe Cupronelemente zu einer Tauchbatterie zusammengestellt. Sie befinden sich in einem Kasten mit einer niederlegbaren Längswand, die Elektroden sind in parallelepipedische Gefäße, welche den Elektrolyt enthalten, hineingehängt und werden von einem Stabe getragen. Indem sie an diesem nicht durch Schrauben, sondern durch zweckmäßig eingerichtete federnde Klammern befestigt werden, lassen sie sich leicht auswechseln und durch Blechstreifen, deren Enden ebenfalls in die Klammern gesteckt werden, miteinander oder mit den Enden eines Stromkreises beliebig verbinden. Die getroffene Einrichtung ist sehr zweckmäßig und wird die Anwendung der Batterie zu einer sehr bequemen machen. (Elektrochem. Ztschr. 1904. 11, 47.) d

**Über die Dissoziation des Kupfersulfates und die Zersetzung der Kupferanoden.**

Von D. Tommasi.

Verf. wirft die Frage auf, ob man nicht den Niederschlag, den man an der Kupferanode während der Elektrolyse von Kupfersulfat oder von verdünnter Schwefelsäure bemerkt, der Gegenwart von basischem Kupfersulfat zuschreiben könne, und teilt daraufhin seine Beobachtungen mit über basisches Kupfersulfat, welches aus einer reinen Lösung von Kupfersulfat, die zum Kochen gebracht wird, ausfällt. (Elektrochem. Ztschr. 1904. 11, 56.) d

**Über Elektroanalyse unter Anwendung rotierender Elektroden.**

Von R. Amberg.

**Über die elektrolytische Fällung des Palladiums.**

Von R. Amberg.

Nachdem Verf. einen kurzen Überblick über die Arbeiten, bei denen früher bereits rotierende Elektroden verwendet worden sind, gegeben hat, sucht er eine Erklärung für die außerordentlich günstige Wirkung der Flüssigkeitsbewegung zu erhalten. Er stellt sich ein der Rotationsgeschwindigkeit proportionales „scheinbares Volumen“ des Elektrolyten vor, macht die Annahme, daß der Übergang eines Metallions in das feste Metall durch den kolloidalen Zustand hindurch erfolgt, und findet dann, daß die „scheinbare Stromkonzentration“, d. h. das Verhältnis von Stromstärke zu dem scheinbaren Volumen von maßgebendem Einflusse auf die Beschaffenheit des ausfallenden Metalles sein muß. Mit einer schnell rotierenden Elektrode von 600—650 Umdrehungen in der Minute gelang ihm dann die Abscheidung von Palladium ohne Auftreten des Superoxydes, das sich sonst in störender Weise einstellt. Er erhielt in 3 Stunden 1 g mit einer Stromdichte von 0,3 A. in der ersten Stunde, die mit steigender Spannung vermindert werden mußte, während die Temperatur des Elektrolyten auf 60—65° gehalten wurde. Es konnten übrigens Ströme beliebiger Stärke angewendet werden, deren Grenze nur durch die „kritische Spannung“ von 1,25 V. gegeben war. Diese aber behielt bei allen Geschwindigkeiten der bewegten Elektrode ihre Größe bei. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 385, 386.) d

**Versuche zur elektrochemischen Darstellung unterschwefligsaurer (hydroschwefligsaurer) Salze.**

Von K. Elbs und K. Becker.

Die Versuche erstreckten sich auf die Darstellung von unterschwefligsaurem Natrium in Lösung, von unterschwefligsaurem Magnesium im festen Zustande und festen Zinksalzen der unterschwefligsaurer Säure. Zur Darstellung konzentrierter Lösungen von Hydrosulfiten erwies sich die rein chemische Reduktion schwefligsaurer Salze geeigneter als die

elektrolytische. Die Gewinnung fester Hydrosulfite gelang zwar durch kathodische Reduktion einer Natrium-Zinkbisulfidlösung, doch erwies sich auch dafür der rein chemische Weg als der günstigere. Nach Franks Angaben ließ sich weder das Calciumsalz, noch das Magnesiumsalz der unterschwefligsaurer Säure in festem Zustande herstellen. Verdünnte Lösungen von Natriumhydrosulfit ließen sich durch elektrolytische Reduktion saurer schwefligsaurer Salze mit vorzüglicher Ausbeute gewinnen; wurden diese Lösungen von geringem Gehalte sofort zu Reduktionswirkungen verwendet, so war auch die elektrochemische Erzeugung von Hydrosulfiten vorteilhaft. So wird bei dem Verfahren zur Reduktion des Indigos durch kathodische Reduktion von Bisulfid Hydrosulfit erzeugt, welches sofort zur Bildung von Indigweiß verbraucht, von der Kathode aber stetig nachgeliefert wird. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 361.) d

**Elektrisches Verschmelzen von Eisenerz.**

Aus einem vorläufigen Berichte des von der kanadischen Regierung zum Studium des elektrischen Verschmelzens von Eisenerzen nach Europa geschickten Vorstandes des Bergwesens, Haanel, ergibt sich folgendes: Die Versuche wurden in Livet, Frankreich, mit 90 t Erz im Ofen von Keller, Leleux & Cie. ausgeführt. Über die Beschaffenheit der Produkte wird nichts mitgeteilt, dagegen werden die Kosten, wie folgt, veranschlagt:

Erz (Hämatit, 55 Proz. Fe, 1,842 t zu 6,00 M)	11,04 M
Reduktionskoks, 0,33 t zu 28 M	9,24 "
Elektrodenverbrauch, 20 M für 100 kg	3,08 "
Kalk	1,20 "
Elektrische Energie, 0,226 P.S.-Jahre zu 40 M	9,04 "
Arbeit, zu 6 M den Tag	3,60 "
Verschiedenes Material	0,80 "
Generalunkosten	1,60 "
Reparatur, Unterhaltung	0,80 "
Amortisation	2,00 "
Summe, ohne Lizenzgebühr, für 1 t	42,40 M

Man glaubt, durch Verbesserung der Öfen (höhere Schmelzsäule, mechanische Chargierung) die Kosten noch weiter herunter zu bringen. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 846.) u

**Über die Behandlung der Kupferminerale im elektrischen Ofen.**

Von St. Becker.

Nachdem die günstigen Ergebnisse angeführt sind, welche man in La Praz mit einem Héroult-Ofen mit zwei Lichtbögen, bei Grenoble mit Keller-Öfen unter Anwendung chilenischer Erze erhalten hat, wird eine Vergleichung der beiden Methoden der Kupfergewinnung von Vattier vorgeführt. Stellt sich auch danach die Kupfergewinnung im elektrischen Ofen im allgemeinen billiger, so wird man doch im einzelnen Falle eine eingehende Berechnung der Kosten nicht unterlassen dürfen. (L'Ind. électro-chim. 1904. 8, 33.) d

**Elektrische Metallgewinnung aus Erzen mittels unlöslicher Elektroden.**

Von St. Laszczyński.

In Fällen, in welchen die anodische Oxydation eines Kations verhindert werden soll, legt Verf. um die unlösliche Kathode eine eng anliegende Umhüllung aus porösem Stoff oder Gewebe. Am Beispiel der Elektrolyse einer Ferrosulfatlösung setzt er die Vorteile seines Verfahrens auseinander, dessen Wesen er als eine Schichtung von Flüssigkeiten bei senkrechter Elektrodenanordnung bezeichnet, da die in der Umhüllung enthaltene Flüssigkeit eine ruhende Schicht um die Anode darstellt, in welcher die Wanderung der Ionen ungestört vor sich gehen kann. Auch auf das Verfahren der Kupfer- und Zinkgewinnung geht er ein, spricht sich aber nicht über die Art der Herstellung der eng anliegenden Umhüllung aus. (Elektrochem. Ztschr. 1904. 11, 54.) d

**Über Betriebsergebnisse an dem Schmelzofen nach dem Induktionsprinzip.**

Von Kjellin.

Während die ersten Konstruktionen dieses von Gysinge eingeführten Ofens unökonomisch arbeiteten, ist es nun gelungen, Verbesserungen anzubringen, die ihn betriebsfähig machen, wenn auch sein Güteverhältnis noch unter 50 Proz. bleibt. In 24 Std. können mit einem Energieaufwande von 165 K.-W. etwa 4100 kg Eisenerz geschmolzen werden. Die Windungen des in der Mitte des Ofens bildenden Eisenkernes durchläuft ein Wechselstrom von 3000 V., der in der einen durch das Erz gebildeten sekundären Windung einen Strom von 50 000 A. erzeugt. Die große Güte des erhaltenen Stahles wird dem Umstande zugeschrieben, daß er nirgends mit Heizgasen in Berührung kommt. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. 1904. 22, 348.) d

**Über den Umfang von elektrochemischen Betrieben.**

Von Cowper Coles.

Die elektrochemische Industrie verwendet in ihren Betrieben gegenwärtig 200 000 P.-S. Der größte Teil davon entfällt auf die elektrolytische Raffination des Kupfers, die in Amerika, England, Frankreich, Deutschland und Japan betrieben wird. Die Vereinigten Staaten erzeugen gegenwärtig 279 000 t jährlich, wobei sie als Nebenprodukte etwa 400 Ztr. Silber und 5 Ztr. Gold gewinnen. Nächstem ist die Erzeugung des Calcium-

carbides sehr ausgebreitet, Europa produziert 60000 t davon in jedem Jahre. Daran schließt sich die Chloralkalielektrolyse, welche in Europa 50000 P.S. beansprucht. Die Menge des hergestellten Aluminiums stellt sich auf 6000 t, die des Natriums auf mehrere 100 t. Carborundum gewinnt man am Niagara, und zwar 15000 t jährlich. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. 1904. 22, 348.) d

### Die Magnetitbogenlampe.

Von Ch. P. Steinmetz.

Verf. stellt die Elektroden seiner Lampe aus ganz feinem Magnetpulver her, dem gewisse andere Stoffe in ganz kleinen Mengen zur Konstanthaltung des Bogens, Titan zur Erhöhung der Wirksamkeit zugesetzt worden sind. Das Pulver wird in ein dünnes eisernes Rohr eingestampft, dieses über dem Lichtbogen zugeschmolzen. Das Licht geht vom Bogen aus, dessen Länge durch einen sehr einfachen Mechanismus reguliert wird. (Electrical World and Eng. 1904. 43, 974.) d

### Alterungsversuche an Dynamoblechen, ausgeführt von Mitgliedern der Hysteresis-Kommission.

Unter dem Altern der Dynamobleche versteht man die Eigenschaft, daß ihre Hysteresisverluste mit der Zeit größer werden. Sie systematisch zu untersuchen, war die Absicht der Hysteresis-Kommission des Verbandes deutscher Elektrotechniker, doch kam sie nicht dazu, diese Absicht auszuführen. Einzelne ihrer Mitglieder haben aber derartige Versuche angestellt und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß diese unliebsame Eigenschaft der Bleche in Deutschland im Gegensatz zu anderen Ländern zu Bedenken wenig Anlaß gegeben hat. Bedeutend zeigte sie sich nur bei den mit Aluminium legierten Blechen, und zwar wurde sie größer bei solchen mit 2 Proz. als bei denen mit 1 Proz. Aluminium gefunden. (Elektrotechn. Ztschr. 1904. 25, 497.) d

Fortschritte in der Metallurgie des Nickels. Von A. J. (L'Électricien 1904. 26, 362.)

Die Nernstlampe. (Electrical World and Eng. 1904. 43, 981.)

Die Elektrolyseure Haas und Oettel für die Bleicherei. (L'Ind. électro-chim. 1904. 8, 35.)

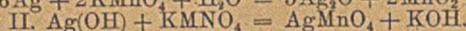
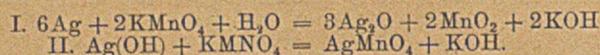
Elektrolytisches Eisen. Von Heimbuechen und Burgess. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 846.)

## 16. Photochemie. Photographie.

### Zur Oxydation des Natriumthiosulfates.

E. Sedlaczek.

Da der Wert eines Zerstörungsmittels für Fixiernatron nicht allein in seiner Fähigkeit, das Fixiersalz vollständig zu zerstören, beruht, sondern auch in hohem Maße von seinem Angriffsvermögen gegenüber metallischem Silber abhängig ist, so untersuchte Verf. die Einwirkung von neutraler Kaliumpermanganatlösung auf gefälltes metallisches Silber und auf Bromsilberkopien, wobei die schwarze Farbe in eine lehmbräune überging. Durch Behandlung mit Oxalsäure verschwindet jede Spur eines Bildes, worauf sich durch Entwickler oder Schwefelalkalien nur noch ganz geringe Bildspuren nachweisen lassen. Behandelt man dagegen das lehmbräune Bild mit einem Hydrochinonentwickler, so wird es dichter und nimmt eine dunkelbraune Farbe an, bei Einwirkung von Oxalsäure verschwindet aber das Bild auch hier bis auf ganz geringe Spuren. Verf. fand, daß durch diese Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Silber eine Silbersauerstoffverbindung entsteht nach folgenden Gleichungen:



Die Löslichkeit der mit Hydrochinonentwickler behandelten Silbersauerstoffverbindung in Oxalsäure erklärt sich dadurch, daß der Hydrochinonentwickler, bevor er seine reduzierende Kraft auf die Silbersauerstoffverbindung entfalten konnte, selbst zu braunen Verbindungen oxydiert wurde, die eine Berührung des Silberoxydes mit dem Entwickler verhindern. Nimmt man statt Hydrochinonentwickler Eisenoxalat, so löst sich das Bild nicht mehr in Oxalsäure auf; das gleiche Resultat erzielte Verf., wenn er durch eine mit Chlorammonium versetzte Hydrochinonlösung das Mangansuperoxyd in Lösung brachte, wodurch eine rein weiße, zum Teil aus Chlorsilber bestehende Schicht entsteht, die sich mit beliebigem Entwickler wieder zu einem Silberbilde entwickeln läßt. Die Lösung des Mangansuperoxydes geht vermutlich nach folgender Gleichung vor sich:  $\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Hydrochinon} = \text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{oxydiertes Hydrochinon}$ . Bei Gegenwart von Ammoniak bzw. Ammoniumcarbonat löst Kaliumpermanganat bedeutende Mengen von Silber, nicht aber bei Gegenwart von wenig Soda. Verf. hat ferner noch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natriumthiosulfat in neutraler Lösung untersucht. Bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd allein wurde gefunden, daß bei einem Gehalte von 2,2 Proz. schon nach 3 Min. kein Thiosulfat nachweisbar war, während dies bei einem Gehalte von 1,1 bzw. 0,22 Proz. erst nach 20 Min. bzw. 24 Std. eintrat. In allen 3 Fällen konnten Polythionsäuren und Sulfate nachgewiesen werden. Da konzentriertere Lösungen von Wasserstoffsuper-

oxyd aus Erdalkalien Jod frei machen, so mußte von einer titrimetrischen Bestimmung des unoxydiert gebliebenen Thiosulfates Abstand genommen werden. Setzt man zur Lösung von Wasserstoffsuperoxyd Mangansulfatlösung als Katalysator, so tritt eine beschleunigte Oxydation des Thiosulfates nur dann auf, wenn die Wasserstoffsuperoxydlösung ziemlich stark verdünnt ist. Hierbei tritt eine vorübergehende Trübung der Flüssigkeit ein, die wahrscheinlich auf die intermediäre Bildung von Zwischenprodukten zurückzuführen ist, welche vielleicht zwischen der Oxydationsstufe der Thioschwefelsäure und der Tetrathionsäure liegen und befähigt sind, schwer lösliche Manganverbindungen zu liefern. Andere flüssige Katalysatoren, wie Kupfersulfat und Eisensulfat, waren nicht verwendbar, da ersteres in neutraler Lösung unlösliche basische Verbindungen bildet, letzteres aber Kupfersulfid ausschied. Dagegen erwies sich jodsaures Kalium als brauchbarer Katalysator, und hierbei war schon nach 1 Min. kein Natriumthiosulfat mehr nachweisbar. Da aber nach 5–10 Min. Jodausscheidung auftrat, so wurden geringe Mengen Soda zugesetzt, wodurch aber die Oxydationsgeschwindigkeit etwas verlangsamt wurde. Bei Zusatz von bromsaurem Kalium zu Wasserstoffsuperoxyd war nach 3 Min. alles Natriumthiosulfat oxydiert, doch schied sich nach 5–10 Min. Brom aus. Bei Zusatz von Jodkalium und Soda zu Wasserstoffsuperoxyd war nach 6 Min. alles Thiosulfat zerstört. In allen diesen Fällen waren neben Polythionsäuren große Mengen von Sulfat gebildet worden. Sodazusatz allein zu Wasserstoffsuperoxyd bringt keine Beschleunigung der Oxydationsgeschwindigkeit hervor. (Phot. Korr. 1904. 41, 160, 202, 255.) f

### Zur Reduktionstheorie der Reifung.

Von Lüppo-Cramer.

Auf Grund beschriebener Versuche kommt Verf. zur Ansicht, daß der Reifungsprozeß, der sich in der Empfindlichkeitssteigerung und auch in der Schleierbildung bei chemischer Entwicklung äußert, auch nicht einmal zum Teil eine Folge partieller Reduktion (Keimbildung) zu sein scheint. Neben Kornvergrößerung und Modifikationsänderungen dürfte noch eine Art Verbindung des Bromsilbers mit der Gelatine eintreten. (Phot. Korr. 1904. 41, 164.) f

### Photographisches Verfahren zur Herstellung plastisch richtiger Bildwerke.

Von Carlo Baese.

Die Eigenschaft der Quellbarkeit der Chromatgelatine konnte zur Herstellung von Reliefbildern bisher nicht verwendet werden, da die Dichtigkeit eines gewöhnlichen Negativs auch von der zufälligen Beleuchtung und von der Farbe des Objektes abhängt, so daß vorstehende, aber zufällig beschattete oder dunkel gefärbte Teile des Körpers im Relief vertieft erscheinen würden. Verf. beleuchtet mittels Projektionslaterne und zweier Spiegel das Modell seitlich. Durch ein in den Projektionsapparat eingeschaltetes abgestuftes Lichtfilter wird die Kraft des Lichtes derart abgeschwächt, daß der vorderste Teil des Modells von dem grellsten, der am weitesten zurückliegende Teil des Modells von dem am meisten gedämpften Licht getroffen wird. Von dem derart beleuchteten Modell wird die erste Aufnahme gemacht. Die zweite Aufnahme wird vom Modell in gleicher Stellung gemacht, jedoch das Lichtfilter im Projektionsapparate derartig verschoben, daß die zuvor hellsten Abschnitte des Modells jetzt am dunkelsten erscheinen und umgekehrt. Fertigt man nun nach einem der beiden Negative ein Diapositiv und legt es auf das andere Negativ, so erhält man ein Kombinationsnegativ, in welchem alle Unterschiede der Farbe ausgeglichen sind, und welches an den Stellen, die am weitesten hervorspringen, am meisten gedeckt ist und umgekehrt. Ein nach diesem Kombinationsnegativ gefertigtes Quellrelief gibt alle Höhenwerte ohne irgend welche künstliche Nachhilfe richtig wieder. (Phot. Rundschau 1904. 18, 127.) f

Über Verwendung der Röntgenstrahlen in der Therapie und radiometrische Messung ihrer Aktinität. Von Leopold Freund. (Phot. Korr. 1904. 41, 261.)

Über stereoskopische Projektion nebst Bemerkungen über stereoskopische Mehrfachphotographie. Von A. Elschmig. (Phot. Korr. 1904. 41, 155.)

## 17. Gewerbliche Mitteilungen.

### Kieselguhrsteine „Guhrolit“.

Von der Firma Jenquel & Hayn, Hamburg, werden nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren in deren Fabrik in Schiffbek bei Hamburg Kieselguhrsteine hergestellt, die unter dem Namen „Guhrolit“ in den Handel kommen. Die Fabrikate zeichnen sich durch große Leichtigkeit und Feuersicherheit aus, sie sind gegen Wasser und die meisten Chemikalien widerstandsfähig, lassen sich sägen, nageln, bohren usw. Für die Maschinentechnik werden von der Firma Halbschalen, Segmente, Voll- und Lochsteine zur Bekleidung von überhitzten Rohren, Apparaten und Kesseln geliefert. Auch beabsichtigt die Firma, Platten mit und ohne abgeschlossener Luftschicht, sowie Filterplatten zum Filtrieren aller Arten trüber Flüssigkeiten, Ölen usw. aus Kieselguhr herzustellen. c