

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 3. Dezember 1904.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 97.)

No. 29. Jahrgang XXVIII.

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

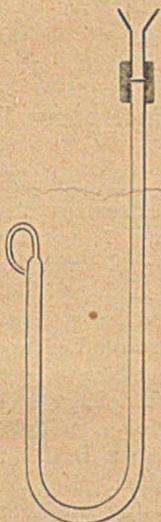
Abdruck dieser Original-Exzerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Vorrichtung zum Austrocknen von Flaschen. (Demonstrationsversuch.)

Von H. Rebenstorff.

Verf. verbindet den längeren Schenkel einer U-förmig gebogenen Röhre mittels Kautschukschlauches mit einem passenden Trichter, zieht den anderen (kürzeren) Schenkel an seinem Ende kapillar aus und biegt die Kapillare (s. nebenstehende Figur) so nach unten, daß das umgebogene Ende ganz nahe an den kürzeren Schenkel zu stehen kommt. Die zu trocknende Flasche wird umgekehrt (etwa in ein Brennerstativ) aufgehängt. Man führt alsdann den kürzeren Schenkel der gebogenen Röhre von unten in die Flasche bis nahe an den oben befindlichen Boden der umgekehrt aufgehängten Flasche ein und füllt die Röhre samt Trichter mit konzentrierter Schwefelsäure. Letztere fließt durch die Kapillare sehr langsam ab, benetzt den kürzeren Schenkel und saugt während des langsamen Herabfließens die Feuchtigkeit in der Flasche in verhältnismäßig kurzer Zeit auf. Die abfließende Schwefelsäure kann in einem unter der gebogenen Röhre stehenden Gefäße aufgefangen werden. Der Trockenheitsgrad der Flasche kann in verschiedener Weise gezeigt werden. Verf. demonstriert die Wasseranziehung der konzentrierten Schwefelsäure auch in der Weise, daß er die Säure aus der Vorratsflasche mit solcher Schwefelsäure vermischt, welche er kurze Zeit vorher derselben Flasche entnahm, aber dann in offenem Gefäße stehen ließ, und mittels eines empfindlichen Thermometers oder mit einem Thermoskop die eingetretene Temperaturerhöhung nachweist. Auch der Umstand läßt sich nach dem Verf. zu Demonstrationszwecken verwenden, daß, wenn zu 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure oder auch schwach rauchender Schwefelsäure nacheinander je 1 ccm Wasser hinzugefügt wird, die Temperaturzunahme nach Hinzubringen des ersten Kubikzentimeters Wasser die größte ist. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. 1904. 17, 159.)



### Das Bleichen mit schwefliger Säure.

Von H. Rebenstorff.

Bei der üblichen Art der Demonstration der bleichenden Wirkung der schwefligen Säure auf Blumen (insbesondere Rosenblättern) ist die bleichende Wirkung oft erst nach längerer Zeit zu erkennen. Dies hat nach dem Verf. seinen Grund in einer feinen Wachsschicht, die gleichsam als ein Schutz die Blumenblätter überzieht. Verf. empfiehlt daher, die Blumenblätter zunächst in Äther einzutauchen und erst nach dem Verdunsten des Äthers zu dem Versuche zu verwenden. Die Bleichung tritt alsdann augenblicklich ein. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. 1904. 17, 161.)

### Die Herstellung von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzschirmen.

Von W. Biegon von Czundnochowski.

Die Lösung zum Auftragen wird folgendermaßen bereitet: Man löst 5 g Baryumplatincyantür in etwa 20 ccm und 3 g weiße Gelatine in etwa 30 ccm Wasser, gießt beide Lösungen zusammen und hält sie im Wasserbade dauernd warm. Nach Auftragen der Lösung überzieht man die Rückseite mit lichtdichtem, in der Masse schwarzem Papier, das angefeuchtet, aber nur auf dem Rahmen fest geleimt wird. Dann werden beide Rahmen so aufeinander geleimt, daß der eigentliche Schirm sich zwischen ihnen befindet und nie direkt etwa auf den Tisch zu liegen kommt. Soll Scheelit verwendet werden, so ist dieser in möglichst fein gepulvertem Zustande in die Gelatinelösung einzutragen. Als Lichtquelle für Fluoreszenzversuche empfiehlt Verf. den Apparat von De la Rive für Rotation des Vakuumlichtbogens um einen Magneten. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. 1904. 17, 95.)

### Das Spektrum des Bremerlichtes.

Von L. Bleekrode.

Dieses zeigt je eine starke rote, orange und grüne Linie und einige schwache violette. Von gelb sieht man so gut wie nichts. Die gelbe

Farbe, die man ohne Prisma im Bremerlichte beobachtet, muß also eine Folge der Mischung der farbigen Strahlen sein. Die Siemensschen Effektbogenlichtkohlen liefern ebenfalls ein prachtvolles Linienspektrum. Die Kohlen für die Versuche mit der singenden Bogenlampe gaben im Spektrum eine intensive Natriumlinie. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. 1904. 17, 96.)

### Über „flüssige Kristalle“.

Von A. Coehn.

Da die Versuche, auf chemischem Wege die Inhomogenität derjenigen Substanzen zu erweisen, welche die merkwürdigen Erscheinungen zeigen, die zur Aufstellung des Begriffes der „flüssigen Kristalle“ geführt haben, keinen entscheidenden Erfolg gehabt haben, so hat Verf. die Prüfung des homogenen oder inhomogenen Charakters der flüssigen Kristalle mit Hilfe der elektrischen Überführung versucht, für welche die Regel gilt, daß Substanzen von höherer Dielektrizitätskonstante sich positiv laden gegen solche von niedriger. Die Versuche, die mit *p*-Azoxyanisol angestellt wurden, hatten ein negatives Ergebnis, woraus indessen nicht auf die Homogenität der verwendeten trüben Flüssigkeit geschlossen werden darf. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 856.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Über die Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium auf Metallsalze. (2. Mitteilung.)

Von O. Brunck.

Nachdem Verf. im vorigen Jahre<sup>1)</sup> über die Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium auf die Salze von Kupfer, Silber, Gold, Zink, Cadmium und Quecksilber berichtet hatte, beschreibt er in vorliegender Arbeit das Verhalten dieses Reagens auf die Salze von Aluminium, Indium, Thallium, Titan, Germanium, Zirkon, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Palladium, Platin, Selen, Tellur. Wie aus dem Verhalten des Natriumhydrosulfites zu den Salzen der Metalle hervorgeht, reagiert ersteres nach zwei ganz verschiedenen Richtungen hin. Einmal tritt es als sehr energisches Reduktionsmittel auf, das andere Mal führt es die Metalle in Sulfide über. In manchen Fällen wirkt es je nach den Reaktionsbedingungen im einen oder im anderen Sinne. Die in der elektrischen Spannungsreihe voranstehenden Metalle werden vorzugsweise als Sulfide gefällt, sofern diese unter den obwaltenden Verhältnissen existenzfähig sind. Diese Metallsulfide sind erst Zersetzungsprodukte primär gebildeter Hydrosulfite. Die Verwandtschaft der Metalle zum Schwefel ist nicht maßgebend für das Verhalten ihrer Salze zu Natriumhydrosulfid. Den Salzen der elektropositiveren Metalle gegenüber verhält sich das Natriumhydrosulfid in erster Linie als Reduktionsmittel. Ein Überschuß von ihm bewirkt häufig Sulfidbildung, besonders in der Wärme und bei Gegenwart größerer Mengen von freier Säure. Was nun die Verwendung des Natriumhydrosulfites in der analytischen Chemie betrifft, so eignet sich hierzu das in jüngster Zeit von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in völlig trockenem Zustande in den Handel gebrachte 96-proz. Natriumhydrosulfid vorzüglich. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 336, 281.)

### Über das sogenannte Magnesiumsuperoxyd.

Von O. Ruff und E. Geisel.

Die Verf. erhielten aus Magnesiumsulfat und Wasserstoffsuperoxyd durch Zusatz von Natronlauge einen schleimigen Niederschlag, der sofort nach dem Trocknen analysiert ziemlich der Zusammensetzung  $Mg_2O_3 = MgO + MgO_2$  entsprach. Denn der Zersetzungsdruck des Magnesiumsuperoxydes  $MgO_2$  ist bei 0° und Atmosphärendruck bereits so groß, daß es durch Fällung aus wässriger Lösung in dieser Form nicht mehr erhalten werden kann. Beim Trocknen tritt weiterer Sauerstoffverlust ein, so daß zunächst ein Produkt der obigen Zusammensetzung entsteht. Dieses Produkt verliert bei 25° unter gewöhnlichem Druck noch weiter Sauerstoff, und zwar in mit der Zeit abnehmenden Mengen. Nach 22 Tagen wird ein Produkt erhalten von der konstanten Zusammensetzung:  $MgO_2, 3MgO, H_2O$ . Besonders rasch erfolgt die Sauerstoffabgabe in Gegenwart von Wasser. (D. chem. Ges. 1904. 37, 3683.)

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 138.

**Zink-Magnesiumlegierungen.**

Von O. Boudouard.

Verf. hat Legierungen von Zink und Magnesium hergestellt und deren physikalische und chemische Eigenschaften festgestellt. Von 10 Proz. Zink an nimmt die Brüchigkeit zu. Läßt man 50-proz. Kalilauge auf eine Legierung von 90 Proz. Zink und 10 Proz. Magnesium während 2—3 Min. einwirken, so bemerkt man bei 125-facher Vergrößerung eine Reihe von abwechselnd schwarzen und weißen Zonen. Bei 650-facher Vergrößerung erkennt man die Heterogenität der schwarzen Zonen, welche dann das Aussehen eines Perlites annehmen. An einer geschliffenen Fläche eines Stückes aus 50 Proz. Zink und 50 Proz. Magnesium kann man Kristalle von einer bestimmten Zusammensetzung, die der Formel  $ZnMg_4$  entspricht, erblicken. Diese Verbindung wird am besten aus einer 70 Mg + 30 Zn-Legierung durch mehrstündige Einwirkung von 5-proz. Chlorammoniumlösung als metallisches Pulver abgeschieden. Wird eine Legierung aus 80 T. Zink und 20 T. Magnesium in der Kälte der Einwirkung einer 3-proz. Salzsäure während mehrerer Tage ausgesetzt, so zerfällt sie und liefert ein metallisches Pulver, dessen Zusammensetzung der Verbindung  $Zn_2Mg$  entspricht. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 1201.) 9

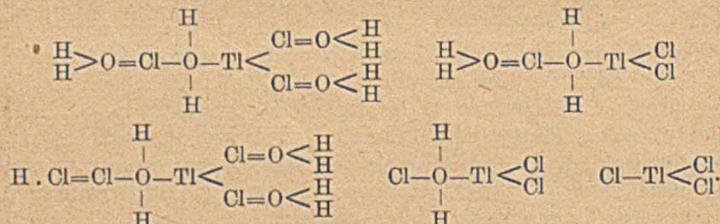
**Die Konstitution des wasserhaltigen Thallchlorids.**

Von F. M. Mc Clenahan.

In der vorliegenden Mitteilung werden die Änderungen erörtert, denen das Thalliumchloridtetrahydrat  $TlCl_3 \cdot 4H_2O$  beim Erhitzen in Luft und in Chlorwasserstoff unterliegt. Unter Berücksichtigung aller beschriebenen Beobachtungen ergibt sich, daß das Wasser im Thallchloridtetrahydrat in drei verschiedenen Formen enthalten ist, und daß diese Beziehungen des Wassers zum Salzkomplex durch das Symbol  $TlCl_3 \cdot H_2O \cdot H_2O \cdot 2H_2O$  ausgedrückt werden kann, da die vierte Wassermolekel weniger leicht in einer Chlorwasserstoffatmosphäre als in Luft abgegeben wird. Demnach ist die Reihenfolge der Änderungen während der Entwässerung durch die folgenden Formeln darzustellen:



Diese Symbole und die dadurch ausgedrückten Erscheinungen können mit Hilfe der Hypothese vom vierwertigen Sauerstoff nach Cushman durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



(Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 100.) 8

**Über das Verhalten einiger****Zirkonsalze und die Konstitution des neutralen Zirkonsulfates.**

Von Rudolf Ruer.

Der wesentliche Inhalt der vorliegenden Mitteilung ist folgender: 1. Neutrales Zirkonsulfat gibt die charakteristischen Reaktionen mit Oxalsäure und Ammoniumoxalat, wie sie beim Chlorid und Nitrat auftreten, nicht. 2. Zusatz von neutralem Ammoniumsulfat bzw. Natriumsulfat zu frisch bereiteten Zirkonoxchloridlösungen bewirkt ebenfalls das Ausbleiben dieser Reaktionen. 3. Der Grund für das abweichende Verhalten des Sulfates kann daher nicht in dem höheren Säuregehalte des Sulfates gegenüber dem Oxchlorid gesucht werden, man muß vielmehr dem Zirkonsulfat in wässriger Lösung eine von der des Chlorides und Nitrates abweichende Konstitution zuschreiben. Das Verhalten des neutralen Zirkonsulfates in wässriger Lösung kann am besten durch die Formel  $ZrOSO_4 \cdot SO_4H_2$  ausgedrückt werden. Die Verbindung ist hiernach eine zweibasische Säure; sie bildet mit Natrium und Ammonium (M) Salze von der Formel  $ZrOSO_4 \cdot SO_4M_2$ . Bei der elektrolytischen Dissoziation tritt, wenn sie vollständig ist, Zerfall ein nach der Gleichung:  $ZrOSO_4 \cdot SO_4H_2 = ZrOSO_4 \cdot SO_4'' + 2H''$  (bzw.  $2M''$ ). Das Zirkon befindet sich also zusammen mit den Sulfatgruppen im Anion der Verbindung. Dem kristallisierten Zirkonsulfat ist höchstwahrscheinlich dieselbe Konstitution zuzuschreiben, seine Formel ist demgemäß statt  $Zr(SO_4)_2 + 4H_2O$  richtiger  $ZrOSO_4 \cdot SO_4H_2 + 3H_2O$  zu schreiben. Das neutrale Zirkonsulfat ist demnach passender Zirkonschwefelsäure zu benennen. 4. Außer der Komplexbildung durch Sulfate wurde noch eine Komplexbildung durch konzentrierte Lösungen von Natriumsalzen ( $NaCl$ ,  $NaNO_3$ ) beobachtet. In diesen Komplexsalzen befindet sich das Zirkon, im Gegensatz zu den durch Sulfate gebildeten Komplexsalzen, im Kation der komplexen Verbindung. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 87.) 8

**Über das Neodymoxyd.**

Von Anton Waegner.

Ungemein widerspruchsvolle Mitteilungen finden sich in der Literatur über die Farbe des Neodymoxydes, wie überhaupt über die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Verbindung. Die vom Verf. angestellten, hauptsächlich spektrometrischen Versuche unterstützen die Ansicht, daß, abgesehen von der Beeinflussung durch fremde Beimengungen, auch ein gewisser Zusammenhang zwischen der Farbe der Neodymoxyde und ihrem Sauerstoffgehalte besteht. Das Erhitzen der Oxyde am Gebläse bis zur Gewichtskonstanz führte ohne Ausnahme zum Oxyde  $Nd_2O_3$ . Es sei noch darauf hingewiesen, daß die aus dem Nitrate, Carbonate und Hydroxyde dargestellten Oxyde, welche ein bestimmtes Spektrum zeigen, in der Hitze viel beständiger sind als die gleichen aus dem Oxalat gewonnenen Produkte. Dies hängt offenbar mit der physikalischen Beschaffenheit der Oxyde zusammen. Die durch Glühen des Oxalates dargestellten Oxyde stellen ungemein zarte Pulver dar, während die aus anderen Verbindungen erhaltenen transparente, hornartige und harte größere Stückchen bilden. In Verbindung damit steht wohl auch die Farbe der betreffenden Oxyde. Wird das aus dem Hydroxyd erhaltene Oxyd A (wahrscheinlich  $Nd_4O_7$ ) schwach im Wasserstoffstrom erhitzt, so nimmt es eine sattblaue Farbe an. Das durch Glühen am Gebläse erhaltene Oxyd  $Nd_2O_3$  war jedoch in allen Fällen von grauer Farbe. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 118.) 8

**3. Organische Chemie.**

Zur Kenntnis

**einer neuen Esterifizierungsmethode für organische Säuren.**

Von A. Werner und W. Seybold.

Die Verf. haben gefunden, daß das von F. Ullmann zur Alkylierung von Phenolen, Aminen und sulfosauren Salzen als wertvolles Mittel erkannte Dimethylsulfat auch bei Oxycarbonsäuren anwendbar ist, und daß unter Umständen nicht nur das Phenolhydroxyl, sondern auch das Hydroxyl der Carboxylgruppe alkyliert werden kann. Die Verf. haben festgestellt, daß man durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf wässrige Lösungen von Alkalisalzen organischer Säuren die Methyl ester dieser Säuren gewinnen kann. Diese Methode ist auch dann anwendbar, wenn infolge sterischer Hinderungen die gewöhnlichen Veresterungsmethoden mittels Alkohols versagen. So haben die Verf. in dieser Weise z. B. den 2,4,6-Tribrom- und den 2,4,6-Trinitrobenzoesäureester erhalten. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Alkalisalze der Carbonsäuren, die in folgender Weise zu formulieren ist:  $R \cdot COOM + (CH_3)_2SO_4 = R \cdot COOCH_3 + CH_3 \cdot M \cdot SO_4$ , machen sich somit keine sterischen Hinderungen bemerkbar, woraus man schließen darf, daß die Reaktion keine Additions-, sondern eine wirkliche Substitutions- oder eine Ionenreaktion ist. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3658.) 9

**Über die Verbindungen ungesättigter Ketone mit Metallchloriden.**

Von A. Rosenheim und W. Levy.

Die Verf. folgern aus den angestellten Versuchen, daß die Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen bei ungesättigten, sauerstoffhaltigen organischen Stoffen ebenso wie bei den gesättigten Verbindungen durch ihren Sauerstoffgehalt bedingt ist, und daß die Anwesenheit von Kohlenstoffdoppelbindungen in der Molekel die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs steigert. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3662.) 9

**Oxydationsprodukte des Parasaccharins.**

Von H. Kiliani und P. Loeffler.

Übereinstimmend mit der der Parasaccharinsäure zugeschriebenen Konstitution  $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$  gelang es den Verf.,  $COOH$  gelang es den Verf., mittels konzentrierter Salpetersäure die Oxyzitronensäure und deren Calcium-, Kupfer- und Dikaliumsalz, alle mit hervorragendem Kristallisationsvermögen, darzustellen. Verdünnte Salpetersäure erzeugt aus dem Parasaccharin das Lacton (Parasaccharon) einer zweibasischen Säure  $C_6H_{10}O_7$ , bei welcher die Stellung des zweiten Hydroxyls noch fraglich bleibt:  $COOH \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $COOH \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ . (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3612.) 9

**Über die Darstellung kristallisierter Taurocholsäure.**

Von Olof Hammersten.

Während die Darstellung reiner Glykocholsäure leicht gelingt, ist dagegen die Darstellung von reiner, kristallisierter Taurocholsäure mit viel größeren Schwierigkeiten verknüpft. Verf. hat nun eine Methode ausgearbeitet, deren Prinzip das folgende ist: Das reine Taurocholol wird in alkoholischer Lösung mit einer Säure, Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure, zersetzt und die vom Sulfat bzw. Chlorid abfiltrierte klare Lösung mit überschüssigem Äther gefällt. Durch wiederholte

Auflösung in Alkohol und Ausfällung mit Äther wird die Säure gereinigt. Die Lösung des Taurocholates in Alkohol wird unter Umrühren mit schwefelsäurehaltigem Alkohol bis zu 2-3 Proz. Schwefelsäure oder mit Salzsäure bis zu 2 Proz. Chlorwasserstoff versetzt. Die ausgefällten Salze werden abfiltriert und das Filtrat mit überschüssigem Äther gefällt. Sobald die Säure als flockige oder harzige Masse sich ausgeschieden hat, wird die Flüssigkeit abgegossen und nötigenfalls filtriert. Die ausgefällte Säure wird nun in wenig absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und von neuem mit Äther amorph gefällt. Die Säure löst sich nun regelmäßig in absolutem Alkohol klar auf, ohne Rückstand zu hinterlassen; dem alkoholischen Filtrate setzt man ein wenig Wasser hinzu und versetzt darauf mit Äther bis zu starker Opaleszenz oder schwach milchiger Trübung. Wenn hierbei eine geringe amorphe Fällung entstehen würde, wird sie möglichst rasch filtriert und ein wenig Äther hinzugefügt. Nach einiger Zeit fängt die Kristallisation der Säure an, und wenn die Menge der Kristalle sich nicht weiter vermehrt, fügt man der klaren Flüssigkeit wieder Äther bis zur schwach milchigen Trübung hinzu. Diese Prozedur wiederholt man, bis keine beachtenswerten weitere Kristallisation geschieht, und nach demselben Prinzip kann dann die Säure beliebig oft aus schwächerem Alkohol umkristallisiert werden. Das reine, trockne Taurocholat ist verhältnismäßig schwer löslich in Alkohol, namentlich in absolutem. Es löst sich allerdings besser in warmem Alkohol; beim Abkühlen fällt es aber zum Teil wieder aus als eine grobflockige oder tonerdehydratähnliche Fällung, wenn nicht die ganze Lösung fast gallertähnlich erstarrt. Die nach der neuen Methode aus verschiedenen Gallen dargestellte Taurocholsäure hatte immer dieselben Eigenschaften. Sie hatte immer einen süßen, nur wenig bitteren, an Süßholzwurzel erinnernden Geschmack. Sie kristallisierte bei rascher Kristallisation in Gruppen von feinen Nadeln; bei mehr langsamer Kristallisation in schönen Prismen, meistens mit durch zwei Flächen abgeschnittenen Enden. Sie löste sich leicht in Wasser mit stark saurer Reaktion, die kristallisierte Säure jedoch viel weniger leicht als die amorphe. Verf. beschreibt dann die Darstellung der Taurocholsäure aus Dorschgalle, aus der die Darstellung der Säure am leichtesten gelingt, aus Rindergalle, die sich nicht gut zur Darstellung der Taurocholsäure eignet, und aus Hundegalle; für letztere hat sich die Brauchbarkeit der neuen Methode ebenfalls erwiesen. Die Schwierigkeit liegt auch hier in der Darstellung des Taurocholates, und zwar infolge der Anwesenheit von zwei Taurocholsäuren. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 127.) ω

Über 2-Methylpyrimidin.

Von S. Gabriel.

Analog der Oxyypyrimidinsynthese von Pinner hat Verf. aus dem einfachsten Gliede der β-Aldehydösäureesterreihe, dem Formyllessigester, und dem Acetamidin das 2,6-Methyloxypyrimidin  $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \text{N-CH} \\ \text{NH.CO} \end{matrix} \text{CH}$  dargestellt, welches mit Phosphoroxchlorid das 2,6-Methylchlorpyrimidin  $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \text{N.OH} \\ \text{N=C.Cl} \end{matrix} \text{CH}$  ergab. Mit Ammoniak entstand aus dem letzteren das 2,6-Methylamidopyrimidin  $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \text{N.CH} \\ \text{N=C.(NH}_2) \end{matrix} \text{CH}$ . Aus dem 2,6-Methylchlorpyrimidin wurde durch Reduktion mit Zinkstaub das 2-Methylpyrimidin  $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \text{N-CH} \\ \text{N=CH} \end{matrix} \text{CH}$  dargestellt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3638.) 9

Über die Konstitution des Histidins. (I. Mitteilung.)

Von H. Pauly.

Mit Erlaubnis von Prof. Kossel hat Verf. die Untersuchung des Histidins von neuem aufgenommen, um den Beweis zu erbringen für das Vorhandensein der von Fränkel auf Grund der Kohlensäureabspaltung angenommenen Carboxylgruppe, da die Spaltung nur dann hätte beweisend sein können, wenn es ihm gleichzeitig gelungen wäre, den hierbei aus dem Histidin hervorgehenden, um CO<sub>2</sub> ärmeren Rest zu isolieren. Den Beweis hat Verf. geführt durch die Veresterung des Histidins mit Hilfe von Salzsäure und Alkohol; und zwar wurde der Methylester dargestellt, der sich in Gestalt seines schön kristallisierenden Dichlorhydrates gewinnen läßt. Ferner interessierte die Natur der beiden anderen Stickstoffatome, zu welchem Zwecke Verf. Naphthalin-β-sulfochlorid in Anwesenheit von überschüssiger Natronlauge auf Histidin einwirken ließ, nachdem Benzoylchlorid zu keinem gut definierbaren Körper geführt hatte. Man erhält hierbei eine sehr schwer lösliche Verbindung, aus deren Eigenschaften und Analyse hervorgeht, daß an beide im Histidin enthaltene basische Stickstoffgruppen je ein Naphthalinsulforest herangetreten ist. Daraus folgt, daß neben der primären eine sekundäre Amingruppe vorhanden ist. Das dritte Stickstoffatom dürfte aber wohl tertiär sein, da ein Eintritt eines weiteren Säurerestes auch bei Anwendung überschüssigen Sulfochlorids nicht erfolgte. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff und Stickstoff in dem nach Abzug von CO<sub>2</sub> verbleibenden sauerstofffreien Reste (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub> des Histidins führt zu der Annahme von zwei doppelten Bindungen. Von diesen kann sich nur eine zwischen Kohlenstoff und Stickstoff befinden, denn das andere Stickstoffatom trägt noch Wasserstoff, und eine Atomgruppierung >C = NH ist wegen der Beständigkeit des

Histidins gegen kochende Säuren und Barytlösung ausgeschlossen. Die andere Doppelbindung liegt also zwischen zwei Kohlenstoffen. Die Beständigkeit des Histidins gegenüber saurer Permanganatlösung schließt nun aus, daß die beiden Doppelbindungen anders als in einem Ringsysteme angeordnet sind. Verf. schließt, daß für das Histidin nur der Imidazol- oder Glyoxalinring in Frage kommt. In der Tat erweist sich das Histidin auch in seinem übrigen Verhalten als ein Imidazolderivat. Versetzt man eine sodaalkalische Lösung von Histidin mit Diazobenzolsulfosäure, so erhält man einen Farbstoff, der in saurer Lösung rein orange, in alkalischer dunkel kirschrot gefärbt ist. Da keiner der übrigen untersuchten Eiweißspaltkörper, mit Ausnahme des Tyrosins, eine solche Färbung gibt, so haben wir in dieser Reaktion ein empfindliches und wertvolles Mittel, um Histidin bei Abwesenheit von Tyrosin zu erkennen, und zwar nicht allein in Gemischen mit anderen Eiweißspaltkörpern, sondern auch in den ursprünglichen Eiweißkörpern, in denen es noch mit anderen Gruppen verketten ist. Vielleicht ist dem Histidin in Ansehung seiner nahen Verwandtschaft mit dem Arginin eine diesem analoge Atomverketten zuzuschreiben. Zum Schluß beschreibt Verf. die Darstellung des Histidins und seiner Verbindungen, sowie dessen Diazoreaktion. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 42, 508.) ω

Die Spaltung des Pseudomucins durch starke siedende Säuren. II. Mitteilung.

Von J. Otori.

Verf. teilt die Resultate mit, die erhalten werden, wenn man das Pseudomucin nach dem altbewährten Verfahren von Hlasiwetz und Habermann mit siedender Salzsäure unter Zugabe von Zinnchlorür spaltet, und stellt die Mengen der verschiedenen Körper, die er durch Schwefelsäure und Salzsäure + Zinnchlorür erhalten hat, nebeneinander, berechnet auf 100 T. Pseudomucin:

| 100 T. Pseudomucin gaben                        | In g bei Spaltung mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | In g bei Spaltung mit HCl u. SnCl <sub>2</sub> |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Ammoniak                                        | 0,7517                                               | 3,239                                          |
| Guanidin                                        | 0,0393                                               | 0,0250                                         |
| Arginin                                         | 0,2875                                               | 0,7773                                         |
| Lysin                                           | 2,6389                                               | 2,582                                          |
| Tyrosin                                         | 1,089                                                | 0,4422                                         |
| Leucin                                          | 4,677                                                | 4,431                                          |
| Glykokoll                                       | —                                                    | 0,146                                          |
| Glutaminsäure                                   | —                                                    | 0,5945                                         |
| Asparaginsäure                                  | —                                                    | Spuren                                         |
| Oxalsäure                                       | 0,1275                                               | —                                              |
| Lävulinsäure                                    | 1,971                                                | —                                              |
| Valeriansäure?                                  | —                                                    | 0,765                                          |
| Ameisensäure                                    | nur qualitativ nachgewiesen                          | nur qualitativ nachgewiesen                    |
| Essig- u. Propionsäure als Essigsäure berechnet | nicht bestimmt                                       | 0,161                                          |
| Reduzierende Substanzen als Traubenzucker ber.  | 0,7333                                               | 0,429                                          |
| Unlösliche Huminsubstanzen                      | 6,056                                                | 7,005                                          |

Aus dieser Zusammenstellung geht zunächst hervor, daß Schwefelsäure und Salzsäure + Zinnchlorür nicht die gleichen Spaltungsprodukte bei ihrer Einwirkung auf das Pseudomucin liefern. Bei der Spaltung mit Schwefelsäure ist keine Glutaminsäure, Asparaginsäure und kein Glykokoll entstanden, bei der Spaltung mit Salzsäure traten dagegen Oxalsäure und Lävulinsäure nicht auf. Auffallend ist ferner die starke Differenz, die die Ausbeuten einiger Spaltungsprodukte untereinander aufweisen. Hier steht an der Spitze das Ammoniak, von dem sich bei der Spaltung des Pseudomucins mit Salzsäure und Zinnchlorür etwa das Vierfache gebildet hat. Auch an Arginin wurde nach dieser Methode wesentlich mehr erhalten; allerdings sind beide Ausbeuten an Arginin nicht hoch. Das Guanidin ist bisher aus Eiweißstoffen nicht erhalten worden; durch sein Auffinden warf sich sofort die Frage auf, ob es einem besonderen, bisher unbekanntem Guanidinkern entstammte oder sekundäres Spaltungsprodukt war, das sich aus dem Arginin gebildet hatte. Verf. fand, daß das Guanidin einem besonderen Guanidinkern entstammte; es bildet sich in geringer Menge jedenfalls auch aus anderen Eiweißstoffen, seine Isolierung wird hier durch Substanzen, die in die „Guanidinfraction“ eingehen, außerordentlich erschwert. Durch den Nachweis der Lävulinsäure ist der Beweis erbracht, daß die Kohlenhydratgruppe im Pseudomucin aus einem echten Kohlenhydrat bestehen muß. Auch in dieser Beziehung weicht das Pseudomucin wesentlich vom Paramucin ab, das keine Lävulinsäure abspaltet. Wie die Lävulinsäure sind wahrscheinlich auch die Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure auf den zersetzten Kohlenhydratkomplex zurückzuführen. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 74.) ω

Über Desamidoalbumine.

Von S. Levites.

Da bisher noch nicht sicher festgestellt war, ob die sogenannten Desamidoalbumine frei von „Amidstickstoff“ sind, stellte sich Verf. die Aufgabe, die Desamidoalbumine in dieser Hinsicht zu untersuchen. Desamidoalbumin wurde nach den Angaben von Schiff dargestellt und zeigte dieselben Eigenschaften, wie Schiff angegeben hat, nur eine Abweichung war vorhanden: die von dem Verf. hergestellten Präparate gaben bei richtiger Behandlung eine deutliche Biuretreaktion, ebenso deutliche Millonsche Reaktion. Der Stickstoffgehalt betrug 14,14 bis

14,24 Proz., der Ammoniakstickstoffgehalt 1,43 bis 1,53 Proz. Desamidocasein gab ebenfalls deutliche Biuretreaktion und Millonsche Reaktion. Der Gehalt an Gesamtstickstoff betrug 13,98 bis 14,09 Proz., der an Ammoniakstickstoff 1,63 bis 1,72 Proz. Desamidoglutin wurde wie das Desamidoalbumin dargestellt und gab deutliche Biuretreaktion. Der Gehalt an Gesamtstickstoff betrug 16,60 Proz., der an Ammoniakstickstoff 0,31 Proz. Der Amidstickstoff blieb bei allen untersuchten Körpern fast unverändert, häufig wurde er sogar größer, trotzdem der Gesamtstickstoff beträchtlich abnimmt. Diese Untersuchungen lehren, daß das Vorhandensein von CONH<sub>2</sub>-Gruppen in der Proteinmolekel noch als unbewiesen zu betrachten ist, und ebenso die Zurückführung der Biuretreaktion auf das Vorhandensein derartiger Gruppen. Wenn es auch gelungen wäre, aus der Proteinmolekel den Amidstickstoff auf irgend eine Weise abzuspalten, so würde dadurch die Biuretreaktion doch nicht zum Verschwinden gebracht sein, denn es gibt Proteinstoffe, bei denen der Amidstickstoff gänzlich fehlt und trotzdem eine positive Biuretreaktion vorhanden ist. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 202.)

### Über Caseinokyrin.

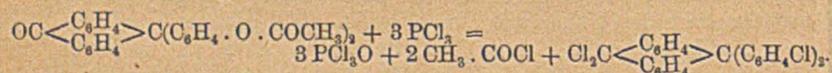
Von M. Siegfried.

Nachdem der Nachweis erbracht worden ist, daß aus dem Glutrintrypsinpepton und aus Glutin durch geeignete Zersetzung mit Salzsäure ein basischer Kern, das Glutokyrin, abgespalten wird, ergab sich die Aufgabe, zu prüfen, ob auch eigentliche Eiweißkörper einen gleichen oder ähnlichen Kern enthalten. Tatsächlich läßt sich ein solcher Kern sowohl aus dem Fibrin, als auch aus dem Casein isolieren. Diese Kyrine, die nunmehr den Namen Protokyrine beanspruchen können, sind sehr ähnlich, unterscheiden sich aber nicht unwesentlich von dem Glutokyrin. Verf. berichtet über die Darstellung des Caseinokyrins; bei der Bildung des Kyrins aus Casein wird Pyrrolidincarbonsäure abgespalten. Das Caseinokyrinsulfat ist ebenso wie das Glutokyrinsulfat bisher nicht kristallisiert erhalten worden; hingegen kristallisiert das Phosphorwolframat des Caseinokyrins ganz ähnlich wie das des Glutokyrins. Das Caseinokyrin gibt die Biuretreaktion ebenso wie das Glutokyrin deutlich, aber nicht so lebhaft rot wie die durch Verdauung erhaltenen Peptone, mit einem Stich nach bordeaux zu. Das Kyrinsulfat gibt deutliche Kongoreaktion. Die Analyse des bei 70°C. getrockneten Caseinokyrinsulfates gab 31,72 Proz. Kohlenstoff, 6,17 Proz. Wasserstoff, 14,56 Proz. Stickstoff. Verf. leitet als eine der möglichen Formeln C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>N<sub>9</sub>O<sub>20</sub>S<sub>3</sub> = C<sub>23</sub>H<sub>47</sub>N<sub>9</sub>O<sub>8</sub> · 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab. Als Spaltungsprodukte ließen sich lediglich nachweisen: Arginin, Lysin und Glutaminsäure. Daß kein Ammoniak bei der Spaltung mit Schwefelsäure gebildet wird, zeigen die quantitativen Ergebnisse. Für das Caseinokyrin leitet Verf. die Formel C<sub>23</sub>H<sub>47</sub>N<sub>9</sub>O<sub>8</sub> ab. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 46.)

### Über Kondensation von Anthrachinon mit Phenolen.

Von W. Scharwin, Naumof und Sandurin.

Als Ergänzung ihrer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> führen die Verf. an, daß es ihnen gelungen ist, die Ausbeute der Kondensation von Anthrachinon mit Phenolen unter Mitwirkung von Zinntetrachlorid dadurch bedeutend zu vergrößern, daß sie den Sauerstoff der Luft während der Reaktion völlig ausgeschlossen haben. Das Phenolanthrachinon enthält 2 Hydroxylgruppen, die sich leicht acetylieren und benzylieren lassen. Um sie durch Chlor zu ersetzen, sind die Verf. von dem Diacetylderivat ausgegangen, wobei sie zum Dichlorphenolanthrachinonchlorid gelangten nach der Gleichung:

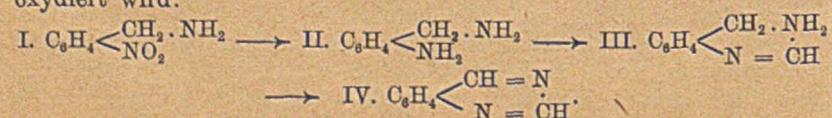


Es wurden also nicht nur die beiden Hydroxylgruppen der Phenolreste, sondern auch der Sauerstoff der Carbonylgruppe durch Chlor substituiert. — Aus Anthrachinonchlorid und Anisol mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion stellten die Verf. den Phenolanthrachinondimethyläther dar. Durch Verseifung dieses Äthers erhielten sie das Phenolanthrachinon. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3616.)

### Zur Kenntnis des Chinazolins. II.

Von S. Gabriel und J. Colman.

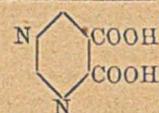
Um bessere Ausbeuten zu erhalten, haben die Verf. die bereits früher<sup>3)</sup> gebrachte Darstellungsmethode des Chinazolins, deren Gang: *o*-Nitrobenzylamin → Formylderivat → Dehydrochinazolin → Chinazolin war, in dem Sinne umgewandelt, daß zunächst das Nitrobenzylamin (I) zu *o*-Benzylendiamin (II) reduziert, dieses durch Ameisensäure in Dihydrochinazolin (III) übergeführt wird, das dann zu Chinazolin (IV) oxydiert wird:



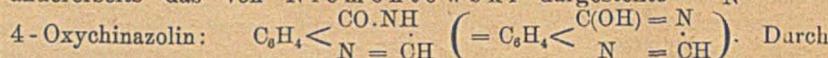
<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 188.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 109.

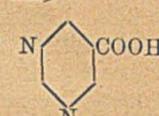
Durch Oxydation des Chinazolins mit Kaliumpermanganat erhielten die Verf. einerseits die Pyrimidin-5,6-dicarbonsäure:



andererseits das von Niementowski dargestellte 4-Oxychinazolin:



Destillation der Dicarbonsäure wurde ein wohl charakterisiertes Derivat, die Pyrimidin-5-carbonsäure:



erhalten. — Mit Jodmethyl gibt das Chinazolin das Chinazolin-3-jodmethylat, welches mit Kalilauge das Chinazolin-3-methylumhydroxyd liefert:



Durch Destillation der Methylumbase mit KOH entsteht unter Abspaltung von Ameisensäure das *o*-Amidobenzalmethylamin NH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · CH = NCH<sub>3</sub>. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3643.)

### Über die Wahrscheinlichkeit der Identität des Phylloerythrins und Cholehämamins.

Von L. Marchlewski.

Da A. Gamgee den Verf. darauf aufmerksam machte, daß Cholehämamin mit dem vom Verf. isolierten Phylloerythrin möglicherweise identisch sei, welches als Umwandlungsprodukt des Chlorophylls im tierischen Organismus zu betrachten ist, so stellte er entsprechende Untersuchungen an und fand, daß die Ähnlichkeit der optischen Eigenschaften beider Farbstoffe in der Tat überraschend ist. Auch die Absorptionsverhältnisse beider Farbstoffe im Ultraviolett sind sehr ähnlich, so daß die Identität des Cholehämamins mit dem Phylloerythrin höchst wahrscheinlich, aber doch nicht absolut sicher gestellt ist. Ein sicherer Beweis kann nur erbracht werden, wenn es gelingt, beide in reinem Zustande dargestellte Substanzen miteinander zu vergleichen. Phylloerythrin ist vom Verf. rein kristallinisch erhalten worden, mit dem Cholehämamin ist das viel schwieriger; es wäre nötig, Tausende von Schafgallen zu verarbeiten, was Verf. jetzt nicht ausführen kann. Er versucht jedoch, durch Vermittelung von Gallen fisteln das nötige Material zu erhalten. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 207.)

Über den amphoterer Charakter der Kakodylsäure. Von J. Johnston. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3625.)

Isomere Coniniumjodide. Von M. Scholtz. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3627.)

Zur Darstellung des 2,4,6-Trichlorpyrimidins. Von S. Gabriel und J. Colman. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3657.)

Über die Ester der Stickstofftricarbonsäure und einige ähnlich zusammengesetzte Verbindungen. Von O. Diels und P. Nawiasky. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3672.)

Reindarstellung des Isostilbazolins. Von A. Ladenburg. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3688.)

Über den tribolumineszierenden Stammkohlenwasserstoff des Rosanilins. Von A. Bistrzycki und J. Gyr. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3696.)

Zur Kenntnis der Chloralaminverbindungen. Zweite Abhandlung. Von Simon Gärtner. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 336, 229.)

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 70. Abhandlung. Über Verbindungen der Thujonreihe. Von O. Wallach. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 336, 247.)

Aus dem Gebiete der zyklischen Verbindungen. — Die Oxydation des β-Methylzyklohexanons. (Fortsetzung.) Von W. Markownikoff. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 336, 299.)

Heptanaphthylen, sein Chlorhydrin und Chlorketon. Die Struktur der Heptanaphthylene. Von W. Markownikoff. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 336, 310.)

Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. (Zweite Mitteil.) Von F. Willy Hinrichsen. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 336, 323.)

Über die Verbindungen des Mesoporphyrins mit Eisen und Mangan. Von J. Zaleski. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 11.)

Die Oxydation des Pseudomucins und Caseins mit Calciumpermanganat. Von J. Otori. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 86.)

Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren. Von P. A. Levene. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 199.)

## 4. Analytische Chemie.

### Zur Schwefelbestimmung mittels Natriumsuperoxydes.

Von A. Neumann und J. Meinertz.

Sowohl bei der Veraschung mit Superoxyd nach Asboth, wie bei der Liebig'schen Substanzzerstörung durch Ätzkali und Salpeter ist die Benutzung einer Spiritusflamme vorgeschrieben. Die Verf. stellten dagegen fest, daß durch die Anwendung eines Bunsenschen Gasbrenners keinerlei Fehler entstehen. Bei der von ihnen vorgeschlagenen Modifikation ist sogar eine Gasflamme erforderlich. 1 g Substanz (z. B.

Casein) wird mit 5 g Kaliumnatriumcarbonat und  $2\frac{1}{2}$  g Natriumsuper-oxyd in einem kleinen Nickeltiegel von etwa 100 ccm Inhalt innig ver- mengt und über einer kleinen Gasflamme ungefähr 1 Std. lang erhitzt. Nach kurzer Abkühlung (5 Min.) werden wieder  $2\frac{1}{2}$  g Peroxyd zu- gesetzt; dann wird mit kleiner Flamme noch einmal etwa 1 Std. erwärmt, und zwar bis die Hauptmenge sich verflüssigt hat. Hierauf entfernt man den Gasbrenner, gibt noch 2 g Peroxyd hinein und glüht etwa  $\frac{1}{4}$  Std., indem man die Flamme allmählich bis zur vollen Stärke vergrößert. Alsdann ist die völlige Verflüssigung eingetreten. Der Tiegel bleibt dauernd bedeckt. Die erkaltete Schmelze hat infolge geringer Mengen beigemengten Nickeloxys eine grünlich graue Farbe. Sie wird im Tiegel mit Wasser übergossen und bedeckt mit kleiner Flamme bis zur Lösung erhitzt. Die Flüssigkeit wird in ein Becherglas übergespült, mit bromhaltiger Salzsäure vorsichtig sauer gemacht und nun auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt, wobei eine klare, grünliche Lösung entsteht. Da bei diesem Verfahren die Substanz vollständig verbrennt, so bleibt keine Kohle zurück, Filtrieren ist daher unnötig. Sodann wird in der üblichen Weise heiß mit Chlorbaryum gefällt, filtriert und das Baryumsulfat nach dem Glühen gewogen. Bei leicht verbrennlichen Substanzen muß man besonders zu Anfang weniger Peroxyd nehmen. Zur Prüfung der Methode wurden Bestimmungen mit einer Mischung von 1 g reinem Traubenzucker und 10 ccm Schwefelnatriumlösung von bekanntem Gehalte und ferner von Casein und Hornspänen ausgeführt. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 37.)  $\omega$

### Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs.

Von A. Gutbier.

Verf. beschreibt die Bedingungen, unter denen die metallische Abscheidung des Tellurs durch Reduktion, Trocknen und Wägen des Niederschlages auszuführen ist, um gute Resultate zu bekommen. Es wurde festgestellt, daß Fällung, Trocknen und Wägung stets an einem und demselben Tage zu geschehen haben, wobei darauf zu achten ist, daß jeder Niederschlag für sich allein zu trocknen ist, da verschiedene Tellurabscheidungen auch verschieden lange Zeit brauchen, ehe sie Gewichtskonstanz angenommen haben. — Im allgemeinen soll das Flüssigkeitsquantum, aus welchem das Tellur abgeschieden wird, möglichst gering sein, um bei der Reduktion die Bildung des flüssigen Hydrosols zu verhindern, das dann nur schwer durch Kochen und Konzentrieren zerstört werden kann. Da das Tellur in Salpetersäure löslich ist, so muß diese entfernt werden, was nach Brauner durch Eindampfen mit Natrium- oder Ammoniumchlorid durchzuführen ist, weil das beim Eindampfen mit Salzsäure sich bildende Tellurtetrachlorid mit den entweichenden Säuredämpfen flüchtig ist und diese unangenehme Eigenschaft nur dann verliert, wenn es durch Anwesenheit der genannten Alkalichloride zur Bildung von Doppelsalzen befähigt wird. Auch Schwefelsäure verhindert die quantitative Abscheidung des Tellurs, weil frisch gefälltes Tellur in heißer Schwefelsäure löslich ist, und weil sich nach Brauner die Schwefelsäure aus dem Tellurniederschlag selbst durch fortgesetztes Waschen nicht ganz entfernen läßt. Als bestes Reduktionsmittel, das sämtliche Tellurverbindungen quantitativ zu metallischem Tellur reduziert, hat sich Hydrazinhydrat erwiesen, wobei bei gewissen Vorsichtsmaßregeln eine einmalige Fällung genügt. Das Dekantieren muß mit lauwarmem Wasser erfolgen, die Filtration ist am besten mit einem von Neubauer konstruierten Platintiegel auszuführen. Das Trocknen des Niederschlages im Trockenschranke soll bei  $105^{\circ}$  nicht länger als 45—50 Min. dauern. (Sonderabdr. der Sitz.-Ber. der Societas physico-medica, Erlangen.)  $c$

### Reduktion von Perchlorat auf nassem Wege.

Von B. Sjollem.

Verf. hat gefunden, daß das Perchlorat im Chilisalpeter quantitativ zu Chlorid reduziert wird durch Kochen mit Ferrohydroxyd, welches erhalten wird durch Zusammengießen einer Ferrosulfatlösung mit Natronlauge. Es zeigte sich dabei, daß das Verhältnis von Sulfat zu Natriumhydroxyd so gewählt werden muß, daß letzteres nicht vollständig genügt, um alles Eisensulfat umzusetzen; freies Alkali darf sich in der Flüssigkeit nicht befinden; das beste Verhältnis von Eisensulfat zu Natriumhydroxyd ist etwa 4:1. Es wurde in folgender Weise verfahren: 0,400 g reines Kaliumperchlorat wurden in einem Glaskolben während 3 Std. im Paraffinbade mit einer Lösung von 40 g Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) in ungefähr 100 ccm Wasser und 25 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,33 gekocht. Alsdann wurde mit 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,32—1,33) erhitzt und nach einiger Zeit nochmals 25 ccm derselben Säure hinzugegeben und während ungefähr  $\frac{1}{2}$  Std. gekocht. (Beim Kochen mit Salpetersäure wird der Kolben mit einem Waschaufsatz versehen, damit die Dämpfe durch Wasser gewaschen werden. Das Waschwasser wird in den Kolben zurückgespült.) Es wurde auf 500 ccm aufgefüllt, und 250 ccm des Filtrates wurden nach Volhard titriert. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß Kaliumperchlorat sich durch Kochen mit  $\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_x$  bei Abwesenheit von freiem Alkali quantitativ zum Chlorid reduzieren läßt. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 127.)  $\delta$

### Eine modifizierte Form der

### Persulfatmethode zur Bestimmung von Mangan in Eisen und Stahl.

Von H. Procter Smith.

Nach den Angaben des Verf. führt man die Bestimmung in folgender Weise aus: Man wägt in ein  $6 \times 1$ -zölliges Reagensrohr 0,2 g der zu untersuchenden Probe und in ein anderes das gleiche Gewicht Stahl ab, dessen Mangangehalt vorher nach einer gravimetrischen Methode bestimmt worden ist. Man gibt aus einer Bürette 10 ccm Salpetersäure (1,2) in jedes Reagensrohr und löst durch Erhitzen über einer kleinen Flamme. Man läßt so lange kochen, bis alle roten Dämpfe aus dem Rohre verjagt sind, gibt dann 10 ccm Silbernitratlösung (1,70 g reines Salz in 1000 ccm Wasser) und etwa 1 g festes Ammoniumpersulfat hinzu, das man mittels eines Spatels in die Lösung einfallen läßt. Man erwärmt gelinde über der Flamme, bis von dem Salze beinahe alles aufgelöst ist; danach wäscht man etwa an den Rohrwandungen zurückgebliebenes Salz herunter und stellt das Reagensrohr in kaltes Wasser ein. Wenn die rosarote Lösung vollständig kalt ist, wird sie in eine reine Porzellanschale ausgegossen und nachgespült und mit eingestellter Natriumarsenitlösung (5 g reine arsenige Säure und 15 g reines Natriumbicarbonat werden in 250 ccm Wasser durch Kochen aufgelöst und nach dem Erkalten auf 1000 ccm verdünnt, hiervon geben 40 ccm auf  $\frac{1}{2}$  l verdünnt eine Lösung, von der 1 ccm annähernd 0,1 Proz. Mangan entspricht) titriert, bis ein Tropfen die Farbe der Lösung von blaßrötlich in sehr blaßgrün verändert. Die Stärke der Arsenitlösung wird jedesmal mittels des Probemanganstabes bestimmt und so ein Faktor erhalten; beispielsweise brauchte ein Stahl, welcher 0,45 Proz. Mangan enthielt, 4,3 ccm Arsenitlösung, demnach  $0,45 : 4,3 = 0,105$ . Die Anzahl ccm Arsenit für einen anderen Stahl ergab dann bei der Multiplikation mit 0,105 den Prozentgehalt des Mangans im Stahl. (Chem. News 1904. 90, 237.)  $\gamma$

### Trennung des Eisens

### von Nickel und Kobalt unter Benutzung von Ameisensäure.

Von L. H. Borgström.

Die Trennung des Nickels und Kobalts von Eisen erfolgte bisher nach folgenden Methoden: 1. Fällung des Eisens mit Ammoniak und Chlorammonium, 2. mit Baryumcarbonat, 3. mit Alkalisuccinat, 4. mit Natriumcarbonat, 5. mit Natriumacetat, 6. nach der Wasserstoffsperoxyd- und 7. der Essigsäuremethode. Alle diese Arbeitsweisen hatten aber große Nachteile; entweder war zur vollständigen Trennung ein 4—8-maliges Wiederholen der Fällung nötig, oder aber die Niederschläge waren so schleimig, daß sie das Arbeiten außerordentlich erschwerten. Diese Nachteile meint Verf. durch die Fällung des Eisens mit Ammoniumformat überwunden zu haben. Zur Trennung wird die Eisen, Nickel und Kobalt enthaltende Lösung neutralisiert und mit Ammoniumformat versetzt, das nur das Eisen niederschlägt. Eine 2-malige Fällung soll genügen, um das Eisen gänzlich von Nickel und Kobalt zu befreien. Die Niederschläge sind bequem zu filtrieren, doch muß sowohl ihre Abscheidung, als auch die Filtration und das Auswaschen in der Hitze vor sich gehen. (Bull. de la comm. geolog. de Finlande 1903. 14, 73.)  $m$

### Einiges über das

### chemische Verhalten von hochprozentigem Ferrosilicium.

Von Haas.

Zur Aufschließung des sehr widerstandsfähigen Ferrosiliciums benutzt man meist Soda-Salpeter oder Natriumsuperoxyd. Verf. macht darauf aufmerksam, daß sich 50-proz. Ferrosilicium in konzentrierter Lösung von Kupferammoniumfluorid unter Abscheidung metallischen Kupfers vollständig löst. Die Reaktion geht unter Gasentwicklung vor sich, Kieselsäure scheint sich nicht abzuscheiden. 80-proz. Ferrosilicium wird nur sehr langsam angegriffen. Das Verhalten von Kohlenstoff und Phosphor bei Anwendung dieses Aufschlußmittels ist noch nicht näher untersucht. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 1315.)  $u$

### Der Nachweis von Aminosäuren im Harn.

Von E. Abderhalden und Lewellys F. Barker.

Für die Isolierung der einzelnen Aminosäuren in pathologischen Harnen erwies sich die Übertragung der Fischerschen Veresterungsmethode von großem Vorteil. Es gelang den Verf., mit deren Hilfe aus Harn von mit Phosphor vergifteten Hunden Glykokoll und Leucin direkt nachzuweisen, ferner wurde durch den Nachweis des Phenylacetaldehydgeruches Phenylalanin festgestellt. Neben dem Leucin war noch eine süß schmeckende, in absolutem Alkohol unlösliche Aminosäure vorhanden, deren Menge eine Identifizierung leider nicht gestattete. Nach den Erfahrungen der Verf. gibt eine Kombination der  $\beta$ -Naphthalinsulfureaktion und der Estermethode gute Resultate; sie zweifeln nicht daran, daß die Anwendung der Estermethode noch zu weiterer Auffindung von Aminosäuren unter pathologischen Verhältnissen führen wird. Es ist wohl möglich, daß mit ihrer Hilfe noch weitere Abnormalitäten im Eiweißstoffwechsel aufgefunden werden können. Es wird vielleicht ganz zweckmäßig sein, den Harn in großer Verdünnung mit Phosphorwolframsäure zu fällen und Niederschlag und Filtrat getrennt zu untersuchen.

Erleichtert wird die Isolierung der Ester bei der großen Menge von Salzen ohne Zweifel durch die Lösung der salzsauren Ester in Ätheralkohol und nachherige Befreiung der Ester. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1904. 42, 524.) *w*

### Gerbsäure als Klärmittel beim Polarisieren.

Von Nové.

Verf. bespricht die Tatsache, daß Gerbsäuren oft freie Hexosen enthalten oder solche leicht abspalten und deshalb als Klärmittel nicht benutzt werden können. (*Bull. Ass. Chim.* 1904. 22, 325.)

Schon Scheibler erörterte dieses Verhalten, und Stiff wies 1895 ausführlich auf die Unbrauchbarkeit der Gerbsäuren bei der Zuckeranalyse hin. *λ*

### Einfluß des Bleiessigniederschlags beim Polarisieren.

Von Vermehren.

Gemäß Studium der älteren Arbeiten und eigenen neueren Versuchen muß Verf. diesen Einfluß jetzt zugeben, glaubt aber, daß er zwar bei reinen Lösungen ins Gewicht falle, nicht aber bei unreinen, und daß deshalb Korrekturen jedenfalls nicht ratsam seien; daß sie sich aber unter Umständen nötig machen könnten, will er nicht bestreiten. (*Zentralbl. Zuckerind.* 1904. 13, 106.) *λ*

### Klärmittel für die Inversions-Polarisation.

Von Nowakowski.

Als solches schlägt Verf. Quecksilberoxydulnitrat vor, das nach ihm vor den üblichen Mitteln erhebliche Vorzüge bieten soll. (*D. Zuckerind.* 1904. 29, 1805.) *λ*

### Quotientenbestimmung der Rübe.

Von Rümpler.

Auf Veranlassung des Verf. bringen Schleicher & Schüll in Düren Einsatzhülsen für den Goochtiegel in den Handel, die sich bei der Markbestimmungsmethode des Verf. bestens bewähren und stets klare Filtrate ergeben. (*D. Zuckerind.* 1904. 29, 1913.) *λ*

### Analyse der ausgelaugten Schnitte.

Von Pellet.

Weitere Untersuchungen ergaben, daß diese Analyse am sichersten mittels der Presse „Non Pareil“ erfolgt, die stets einen Brei liefert, den man unmittelbar der kalten Digestion unterwerfen kann; der immer nur geringen Polarisierungen wegen empfiehlt sich die Verwendung von 600 mm-Röhren. Die Herstellung genügend großer Durchschnittsmuster (150 g Brei) ist ein sehr zu beachtender Punkt. (*Journ. fabr. sucre* 1904. 45, 44.) *λ*

### Beiträge zur Kautschukanalyse.

Von W. Esch und A. Chwolles.

Die Verf. wenden sich gegen die weitverbreitete Anschauung, daß der von Henriques in seinen bekannten Berechnungsformeln für Kautschukanalysen angeführte Faktor 100:97,5 in jedem Falle zu verwenden sei, und betonen, daß der in die Formel einzusetzende Faktor sowohl nach den bei der Analyse benutzten Extraktionsmitteln, wie nach den vorliegenden Kautschuksorten, den bei der Vulkanisation benutzten Methoden (heiße oder Chlorschwefelvulkanisation) und bis zu einem gewissen Grade auch nach den Vulkanisationskoeffizienten sich zu richten habe. Am besten ermittle man den Faktor durch mehrfaches Analysieren entsprechender „Testmischungen“. Sodann werden einige Versuche mitgeteilt, durch die zu beweisen versucht wird, daß die neuerdings gemachten Abänderungsvorschläge in bezug auf die bisher üblichen Extraktionsmittel — Alkohol statt Aceton, Spikolacetongemisch statt kalten Nitrobenzols usw. — nicht als Verbesserungen anzusehen seien. Ebenso wird mitgeteilt, daß die Auslaugung der unverseifbaren Öle usw. besser mit heißem Aceton als mit kaltem Äther (nach Henriques) vorzunehmen sei, da nicht nur unvulkanisierte, sondern auch gewisse vulkanisierte Kautschukwaren ätherlöslichen Kautschuk in nicht zu vernachlässigenden Mengen zu enthalten pflegen. (*Gummi-Ztg.* 1904. 19, 125.) *ch*

### Der Vulkanisationskoeffizient.

Von Fritz Frank.

Verf. hält es für falsch, den Vulkanisationskoeffizienten in „Prozenten der Kautschuksubstanz“ auszudrücken, da der Ausdruck „Prozent“ angebe, wieviel in 100 Gesamtteilen an Einzelsubstanz enthalten sei. (*Gummi-Ztg.* 1904. 19, 144.) *ch*

## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Vereinfachte Anwendung der kryoskopischen Methode zur Unterscheidung der künstlichen von natürlicher Butter.

Von A. Quartaroli.

Die kryoskopische Methode wurde schon von Garelli, der eine Benzol-lösung der Butter anwendete, zu dem genannten Zwecke vorgeschlagen. Nach dem Verf. wird als Lösungsmittel Eisessig angewendet und mit diesem eine gesättigte Lösung der zu untersuchenden Butter dargestellt, wodurch

das Abwägen erspart wird. Etwa 30 g der Butter werden in einem Trockenschranke bei 60° geschmolzen und getrocknet; 5–6 g der getrockneten Butter werden in einen Kolben von 50 ccm Inhalt filtriert und mit Eisessig (etwa 50 ccm) versetzt und geschüttelt. Der sorgfältig geschlossene Kolben wird 24 Std. stehen gelassen, dann die Lösung filtriert und die Erniedrigung des Gefrierpunktes kryoskopisch bestimmt. Für echte frische Butter schwankte diese von 0,54–0,57, für echte alte Butter von 0,52–0,53, für Margarine von 0,17–0,20 Proz. Für Mischungen von 80 Proz. Butter und 20 Proz. Margarine betrug sie 0,36 Proz. Die Ergebnisse sind ganz befriedigend. (*Staz. speriment. agrar. ital.* 1904. 37, 18.) *ζ*

### Kokosfettmargarine.

Von G. Fendler.

Verf. untersuchte ein Präparat, welches als „Feinste Eigelb-Pflanzenbutter, Anker“ in Tafeln zu 500 g in den Handel kommt. Es verhält sich beim Braten wie Naturbutter, d. h. es bräunt und schäumt stark, ohne zu spritzen. Nach Untersuchung besteht „Anker“ aus Kokosfett, welches mit etwa 10 Proz. Milch unter Zusatz von Eigelb und Kochsalz (2,43 Proz. wurden gefunden) emulgiert und mittels eines Salzsäure rötenden Farbstoffes gelb gefärbt ist. Verf. spricht sich dafür aus, daß dieses Präparat im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes als „Margarine“ bezeichnet werden muß. Denn es ist weder ein Kunstspeisefett, noch ein reines Tier- oder Pflanzenfett, sondern eine „der Milchbutter ähnliche Zubereitung, deren Fett nicht ausschließlich der Milch entstammt“. Es enthielt 9,85 Proz. Wasser, 86,25 Proz. Fett usw.; Sesamöl war nicht zugegen. (*Apoth.-Ztg.* 1904. 19, 937.) *s*

### Über die Einwirkung von Ameisensäure auf in Most und Wein vorkommende Mikroorganismen.

Von W. Seifert.

Die Veranlassung zu den nachfolgenden Untersuchungen bildete die Einholung eines Gutachtens über die Wirkung der Ameisensäure bezw. des unter dem Namen Alacet in den Handel gebrachten Präparates als gärungshemmendes und konservierendes Mittel für Traubenmost und Traubenwein. 100 ccm Alacet enthielten 66,38 g Ameisensäure; es stellt eine farblose, wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit dar und ist demnach verdünnte, reine Ameisensäure. Nach den Untersuchungen des Verf. ist die antiseptische Wirkung der Ameisensäure bezw. des Alacetes gegenüber der Hefe und anderen im Weine vorkommenden Organismen ziemlich bedeutend; trotzdem erscheint es fraglich, ob sie sich an Stelle der schwefligen Säure im Kellerwirtschaftsbetrieb praktisch Eingang verschaffen wird, zumal die schweflige Säure ein weitaus kräftigeres Antiseptikum darstellt und es kompetenterweise noch nicht festgestellt ist, ob die Ameisensäure in den Mengen, in denen sie zur sicheren Konservierung von Most und Wein erforderlich ist, nicht gesundheitsschädlich wirkt. Da zur sicheren Konservierung des Weines mindestens 1,5 g Ameisensäure für 1 l erforderlich sind, so würde damit der Säuregehalt nicht nur wesentlich erhöht, sondern auch der Geschmack und die Zusammensetzung des Weines in ungünstiger Weise verändert werden. Ferner lassen die Versuche des Verf. den Schluß zu, daß die Anwendung von Ameisensäure zum Stummerhalten von Traubenmost oder Traubenmaische für die Dauer eines längeren Transportes nicht empfehlenswert erscheint, da die Wirkung der Ameisensäure eine konstante und nicht wie bei Schwefelsäure eine vorübergehende ist. Selbst bei Anwendung kleinerer Ameisensäuremengen, welche nur für kurze Zeit die Gärung aufhalten, besteht die Gefahr, daß die nach einiger Zeit eintretende Gärung einen unvollständigen Verlauf nimmt, was zumeist nicht erwünscht ist. Gegen die Verwendung von Ameisensäure zur dauernden Konservierung von Obstsaften und Traubenmost, welche direkt zum Genusse bestimmt sind, dürfte nichts einzuwenden sein, falls die Unschädlichkeit der erforderlichen Mengen erwiesen ist, da der Ameisensäure kräftige antiseptische Eigenschaften zukommen. Auch ist es nicht zweifelhaft, daß Ameisensäure, etwa in 2–3 Proz. Verdünnung, die Entwicklung von Schimmelpilzen und sonstigen Organismen in leeren Fässern verhindert; doch wird die schweflige Säure zu diesem Zwecke auch vorzuziehen sein, da das Einschwefeln großer Gebinde viel rascher und bequemer durchgeführt werden kann als das Ausschwenken mit Ameisensäure. Die mit Ameisensäure behandelten Gebinde müssen vor dem Einfüllen des Weines auf das gründlichste mit Wasser ausgewaschen werden, um nicht das Übergehen größerer Mengen von Ameisensäure in den Wein zu bewirken. (*Ztschr. landw. Versuchsw. in Österr.* 1904. 7, 667.) *w*

### Zur Chemie der Obstarten.

Von K. Windisch und K. Böhm.

Nach den Mitteilungen der Verf., welche in frisch gekelterten Obst- und Traubensäften die verschiedenen Formen, in denen der Stickstoff vorkommt, bestimmt haben, ist der Gehalt der Fruchtsäfte an koagulierbarem Eiweiß allgemein ein sehr niedriger, d. h. 0,001–0,007 g in 100 ccm; bei verschiedenen Traubensäften, sowie bei dem Saft aus roten Johannis-

beeren, Preiselbeeren, Quitten und Mispeln wurde überhaupt keine Fällung beim Erhitzen erhalten. Auch die nach Stutzer ermittelten Zahlen für Reineiweiß sind sehr klein, 0,004—0,012 g in 100 ccm. Die durch Alkohol fällbaren Stickstoffverbindungen schwanken bei den verschiedenen Fruchtsäften zwischen 0,008 und 0,018 g in 100 ccm. Sämtliche untersuchten Traubensäfte zeigten einen sehr hohen Gehalt an Gesamtstickstoff, 0,085—0,142 g in 100 ccm, einen hohen Gehalt an Ammoniak- und Amidstickstoff, 0,014—0,021 bzw. 0,0128—0,018 g in 100 ccm, während unter den übrigen Fruchtsäften besonders Heidelbeer- und Preiselbeersaft sehr arm an Gesamtstickstoff, Ammoniak- und Amidstickstoff ist; denn der Heidelbeersaft enthält nur 0,0019 Proz. Ammoniakstickstoff und 0,002 Proz. Amidstickstoff, während der Gehalt des Preiselbeersaftes an Ammoniakstickstoff 0,0028 Proz. und an Amidstickstoff 0,0017 Proz. beträgt. Infolge des Mangels an assimilierbaren Stickstoffverbindungen bleiben daher Heidelbeer- und Preiselbeersaft sehr leicht in der Gärung stecken, während gesunde Traubensäfte niemals aus Mangel an Stickstoff schlecht vergären. Eine weitere Prüfung der verschiedenen Fruchtsäfte zeigte, daß außer Traubensaft nur roter Johannisbeersaft, Stachelbeersaft und Preiselbeersaft mit Sicherheit nachweisbare Mengen Weinsäure, und zwar 0,041—0,056 g in 100 ccm, enthalten. In Heidelbeeren, schwarzen Johannisbeeren und in Maulbeeren konnte dagegen Weinsäure nicht nachgewiesen werden. Unter den verschiedenen Früchten enthalten schwarze Johannisbeeren, Maulbeeren, Sauerkirschen, Morellen, Pflirsche, Äpfel, Birnen und Schlehen außer Invertzucker auch Saccharose; bei den Pflirschen scheint sogar die Saccharose den Invertzucker zu überwiegen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 8, 347.) *st*

### Beurteilung von Eierteigwaren.

Von H. Lüthig.

Um Aufschluß über die Veränderungen zu erhalten, welche Eierteigwaren<sup>4)</sup> bei längerem Aufbewahren erleiden sollen, wurden sowohl selbstgefertigte Nudeln, als auch Eiernudeln des Handels, kurze Zeit nach deren Anfertigung bzw. nach dem Ankauf, sowie nach 6- bis 12-monatigem Lagern teils im ganzen, teils in gepulvertem Zustande untersucht und nachstehende Resultate erhalten. Beim Lagern von Eiernudeln können sich die Zersetzungserscheinungen in ganz verschiedenen Richtungen offenbaren, denn bei der einen Probe Nudeln beobachtete man absolut keinen Rückgang an Lecithinphosphorsäure, bei einer anderen einen solchen von ungefähr 35 Proz. Im Gegensatz zu den Ergebnissen Jäckles, nach welchem das Ätherextrakt der Eiernudeln auch nach längerem Lagern fast konstant bleibt, beobachtete der Verf. einen ganz auffälligen Rückgang des Ätherextraktes um 67 bzw. 81 Proz. bei 10 $\frac{1}{2}$ -monatiger Aufbewahrung der selbstbereiteten Eiernudeln. Aber nicht nur das Ätherextrakt und event. die Lecithinphosphorsäure, sondern auch die Stickstoffsubstanz erfährt eine beträchtliche Abnahme, so daß der Alterungsprozeß von Eierteigwaren zweifellos auf einen vielleicht durch die Zersetzung von Nucleiden bedingten Substanzverlust zurückzuführen ist. Auch bei den Eiernudeln des Handels tritt beim Lagern eine Abnahme sowohl des Ätherextraktes, als auch der Lecithin- und Gesamtphosphorsäure, sowie der Stickstoffsubstanz ein. Überläßt man Eidotter der Fäulnis, so tritt infolge des Entweichens von flüchtigen Phosphorverbindungen ein Verlust an Gesamtphosphorsäure ein. Beim Schimmeln von nassem Eierteig wurde ein Rückgang der Lecithinphosphorsäure um 50 Proz. beobachtet, dagegen hatte das Ätherextrakt sogar etwas zugenommen. Nach obigen Ergebnissen erscheint bei der Beurteilung von Eierteigwaren des Handels etwas Vorsicht angebracht, keinesfalls ist jedoch ihre Beurteilung auf Grund des Lecithinphosphorsäuregehaltes eine unsichere geworden. Denn die von Juckenack entworfenen Tabellen geben, zumal stets nach oben abgerundet wird, nach des Verf. Erfahrungen ein zuverlässiges Resultat. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 8, 337.) *st*

## 6. Agrikulturchemie.

Eine chemisch-physiologische Methode, 0,00000051 mg Kupfersulfat in einer Verdünnung von 1:30000000 nachzuweisen und die Bedeutung derselben für die Pflanzenphysiologie und Pflanzenpathologie.

Von E. Ewert.

Verf. ist zu der Anschauung gelangt, daß die häufig beobachtete und bisher nicht ganz verständliche Stärkeanhäufung in bordelaisierten Blättern von einer Vergiftung der zur Ableitung der Stärke bestimmten Diastase durch das Kupfer herrührt. Er prüfte die Wirksamkeit der Diastase bei Zusatz sehr geringer Mengen von Kupfersulfat, indem er eine verdünnte Stärkelösung mit einer kleinen Menge Diastaselösung und einem Tropfen Kupfersulfatlösung versetzte und nach einiger Zeit alkoholische Jodlösung hinzugab. Hierbei färbten sich 7 Proben, denen 0,00000051 mg CuSO<sub>4</sub> zugesetzt war, nach 1 Std. 20 Min. bei Jodzusatze deutlich blau, während von den 7 Kontrollproben 3 farblos blieben

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 187.

und 4 nur hellrötlich wurden. Hoffentlich gelingt es, mit Hilfe dieser Methode das aus dem Kupferhydroxydbelag der bordelaisierten Blätter in deren Zellen übergegangene Kupfer nachzuweisen. (Ztschr. für Pflanzenkrankheiten 1904. 14, 133.) *v*

### Zur Frage der Salzausscheidung der Mangrovepflanzen und anderer mit ihnen zusammen wachsender Strandpflanzen.

Von C. W. F. Areschoug.

Verf. hatte im Blattbau der Mangrovepflanzen Eigentümlichkeiten aufgefunden, vermöge deren diese in den Stand gesetzt sind, den schädlichen, durch ihren Standort im Meereswasser bedingten Überfluß von aufgenommenen Chloriden durch Ausscheidung wieder abzugeben. Schmidt hatte in Siam solche Ausscheidungen nur an Aegiceras gesehen und sie bei anderen Mangrovepflanzen gelehnet. Demgegenüber hat Verf. sezernierende Organe auch an solchen Mangroveblättern nachweisen können, die äußerlich eine Wasser- oder Salzabscheidung nicht erkennen lassen. Diese Organe finden sich (Avicennia, Scolopia) nicht immer auf der Blattspreite. Sie können trotz zeitweiser Überspülung mit Meereswasser noch wirksam sein. (Flora 1904. 93, 155.) *v*

### Chilisalpeter bei der Rübenkultur.

Von Stoklasa.

Eingehende Topf- und Feldversuche zeigten, daß der Nutzen des Chilisalpeters für die Rübe sehr wesentlich in einer Hebung der biochemischen Vorgänge im Boden besteht; bei normaler Feuchtigkeit, und namentlich in genügend kalkreichem Boden, geht die Salpetersäure nur zu einem geringen Teile in den Untergrund; die Hauptmenge bleibt in der Ackerkrume, in der zahlreiche Algen und Bakterien (z. B. Clostridium gelatinosum Laxa) vorhanden sind, deren einige Salpetersäure zu Ammoniak reduzieren, andere Ammoniak zu salpetriger Säure und Salpetersäure oxydieren und so den Stickstoff in fortdauerndem Kreislaufe erhalten und eventuell die Krume an Stickstoff bereichern, der bei ergänzender Düngung (Kali, Phosphorsäure) auch der Nachfrucht, z. B. Gerste, in hohem Grade zugute kommen kann. (Blätt. Rübenbau 1904. 11, 322.) *λ*

### Kalidüngung zu Zuckerrüben.

Von Briem.

Kalikopfdüngung in geteilten kleineren Gaben (ähnlich wie bei Chilisalpeter) bewährt sich unter den von Schneidewind angegebenen Bedingungen durchaus, sowohl was Ertrag an Gewicht, als was Zuckergehalt und Saftreinheit anbelangt. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 13, 176.) *λ*

### Rübenbau in Italien.

Von Aducco.

Verf. bespricht die geographische Verteilung des Rübenbaues und dessen Ausdehnung; derzeit sind in 22 Provinzen für 34 Fabriken 34000 ha angebaut, die 930000 t Rüben und aus diesen 108000 t Zucker ergeben, also bereits den gesamten Inlandsbedarf. (Blätt. Rübenbau 1904. 11, 308.) *λ*

### Früh und spät reifende Zuckerrüben.

Von Kiehl.

Verf. verweist abermals auf die Wichtigkeit, Rübensorten solcher Art in entsprechender Weise heranzuziehen, und gibt eine Anzahl näherer Bedingungen an, die in dieser Richtung zu beachten sind. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 13, 105.) *λ*

### Früh und spät reifende Zuckerrüben.

Von Briem.

Eine Diskussion der bisherigen Resultate ergibt, daß endgiltige Schlüsse nicht möglich sind und mehrjährige weitere Züchtungsergebnisse abgewartet werden müssen. (Blätt. Rübenbau 1904. 11, 305.) *λ*

### Janasz' Beschreibung einiger Rübenrassen.

Von Proskowetz.

Verf. verweist auf die Wichtigkeit derartiger Arbeiten und namentlich auf die gewisser Punkte, z. B. der Rassenbeschreibung auf breiter Basis, der Berücksichtigung der Individualitäten, der Feststellung und Eingrenzung der mittleren Schwankungen usw., kurz der jeder weiteren fruchtbareren Ausgestaltung der Kulturpflanzenzüchtung zu Grunde liegenden synoptischen Beschreibung. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 727.) *λ*

### Melassen-Dauerfutter aus Samenrübenstroh.

Von Rosam.

Wie ausführlich nachgewiesen wird, hat sich dieses Futter ganz vortrefflich bewährt, so daß seine Benutzung allgemein empfohlen werden kann. (Blätt. Rübenbau 1904. 11, 313.) *λ*

### Untersuchungen über das Thein der Teepflanze.

Von A. Nestler.

Die Teepflanze enthält nicht in der Wurzel, dagegen in allen oberirdischen Organen Thein. Die ruhenden Teesamen — untersucht wurden

die Samen von *Thea viridis* L. und *Thea Bohea* L. — enthalten sowohl in der Samenschale, als auch in den Kötyledonen Thein. Das Thein des Samens ist durch Chloroform, Äther oder Alkohol leicht extrahierbar und dann schon in kleinen Fragmenten der Samen durch Sublimation leicht nachweisbar. Das Thein in allen Teilen des Teesamens unterscheidet sich in Beziehung auf den Nachweis durch Sublimation wesentlich vom Teeblatt, dem Mateblatt, der Kaffeebohne, kurz von allen Thein (Coffein) enthaltenden Pflanzenteilen dadurch, daß beim Teesamen eine direkte Sublimation kein Thein ergibt; erst nach erfolgter Extrahierung ist dieser Nachweis möglich. Das Thein kommt in alten und jungen Teestengeln vor und zwar nur in der Rinde, nicht im Holze. In den Trichomen und dem Mesophyll des Teelaubblattes ist Thein enthalten, ob aber in den normalen Epidermiszellen, bleibt unbestimmt. Die Ansicht, daß das Thein des Laubblattes nur in den Epidermiszellen lokalisiert sei, ist nicht richtig. Das Thein ist ferner in allen Teilen der Teeblüte enthalten. (Jahresber. d. Vereinig. d. Vert. d. angew. Botanik. Jahrg. 1903/1904, S. 54.)

Der Einfluß von Kohlenoxyd und anderer Gase auf Pflanzen. Von R. H. Mand und D. T. Mac Dougal. (Bull. Torrey Bot. Club 1904. 31, 57.)

Aufbewahrung der Rübe. Von Briem. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 611.)

Trocknung von Schnitten, Rübenblättern usw. Von Gröger. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 614.)

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Griserin.

Von F. Zernik.

Das neuerdings als inneres Desinfektionsmittel für die Behandlung der Schwindsucht und anderer schwerer Infektionskrankheiten empfohlene Mittel erwies sich bei der Untersuchung als ein mechanisches Gemisch aus Loretin mit 4,25 Proz. trockenem Natriumcarbonat oder wahrscheinlicher 6,75 Proz. Natriumbicarbonat. Das fast vergessene Loretin oder *m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure* ist demnach in dieser Mischung zum neuen Leben erweckt. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 908.)

### Winters Nature health restorer.

Von Fr. Zernik.

Dieses amerikanische, von Washington aus in den Handel gebrachte Geheimmittel wird als Heilmittel gegen alle möglichen „von unreinem Blut herrührenden Leiden“ angepriesen. Es sind mit einem Schokoladüberzug versehene Tabletten aus vegetabilischen Stoffen, hauptsächlich Aloe; auch konnte Emodin isoliert werden. Alkaloide oder metallische Gifte waren nicht vorhanden. Zweifellos darf das Mittel nur durch die Apotheken verkauft werden. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 936.)

### Die wichtigsten Handelssorten der Drogen, einschließlich einiger Gewürze, Genußmittel und ätherischer Ole.

Von G. Weigel.

Verf. will über die in das D. A.-B. IV aufgenommenen Drogen usw. in der Art Auskunft erteilen, daß alphabetisch bei jeder einzelnen Droge zunächst die verschiedenen Handelssorten bzw. ihre handelsüblichen Bezeichnungen unter Angabe der Stammpflanze aufgezählt werden. Dann folgen Mitteilungen über die Herkunft (Heimat usw.) der Droge und als Synonyme weitere handelsübliche oder volkstümliche Bezeichnungen für sie. Unter „Allgemeine Merkmale“ faßt Verf. kurz die Kennzeichen zusammen, welche die Droge charakterisieren und die einzelnen Provenienzen unterscheiden. Den Schluß bilden Angaben über die Verwendung der betr. Droge und darüber, ob sie officinell oder nicht officinell ist. Die vorliegende Nummer behandelt Aloë, Ammoniacum, Amygdalae, Asa foetida, Anacardium, Balsamum Copaivae. (Pharm. Zentralh. 1904. 45, 881.)

Die Arbeit, welcher eine lange Reihe von Fortsetzungen folgen muß, die aber zur auszugsweisen Wiedergabe nicht geeignet ist, wird bei der autoritativen Stellung des Verf. auf diesem Gebiete den Bearbeitern des Deutschen Arzneibuches V eine wertvolle Grundlage liefern.

Zur Kresolbestimmung im Liquor Cresoli saponatus. Von C. Arnold und G. Werner. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 907.)

Vioform, Loretin und andere Chinolinderivate in ihren Beziehungen zu den Verbandstoffen. Von Helfritz. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 917, 928.)

Die wichtigsten Handelssorten der Drogen. Von O. Weigel. (Pharm. Zentralh. 1904. 45, 905.)

Über feste Emulsionen. Von L. Sarason. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 978.)

Neuere Verbandmittel. Von P. Zelis. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 998.)

Jodfett und Jodeiweiß. Von A. Kwisda. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1904. 42, 1285.)

Orseille. Von P. L. Ronceray. (Pharmaceutical Journ. 1904. 4. Ser. 19, 734.)

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Zur Kenntnis der Zusammensetzung und des Stoffwechsels der Keimpflanzen. (II. Mitteilung.)

Von E. Schulze und N. Castoro.

Im Anschluß an ihre früheren Versuche haben die Verf. Autodigestionsversuche mit Keimpflanzen von *Lupinus luteus* ausgeführt und zugleich auch Versuche zur Darstellung wirksamer Enzympräparate aus den Keimpflanzen unternommen. Der Hauptgegenstand war aber die Argininbildung in den Keimpflanzen von *Lupinus luteus*. Zunächst haben die Verf. die Ergebnisse der früheren Versuche bestätigt und ergänzt. Auch in den neuen Versuchen war die Zunahme der Argininmenge während der Autolyse relativ gering. Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß die jungen Pflänzchen in der Zeiteinheit nur eine kleine Menge von proteolytischem Enzym enthalten, und daß die Wirksamkeit dieses Enzyms durch die in den Autodigestionsversuchen zugesetzten Antiseptika abgeschwächt wurde. Bei der Autolyse 3—4-tägiger Keimpflanzen von *Lupinus luteus* war die Argininbildung in einem Falle nur schwach, in einem anderen etwas stärker; auch bei langer Dauer der Autolyse blieb aber die Zunahme der Argininmenge doch hinter derjenigen zurück, die in den lebenden Keimpflanzen von *Lupinus luteus* binnen 4—5 Tagen erfolgte. Die Anhäufung des Arginins in den Keimpflanzen dieser *Lupinus*-art ist darauf zurückzuführen, daß hier das beim Eiweißzerfall entstandene Arginin im Stoffwechsel der Pflänzchen entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam verbraucht wird. In den verschiedenen Entwicklungsstadien hielt die Argininbildung mit dem Eiweißzerfall, dessen Größe nach dem Eiweißverluste der Keimpflanzen beurteilt wurde, gleichen Schritt. Offenbar erfolgt der Eiweißzerfall in diesen Keimpflanzen nicht in der Weise, daß zunächst intermediäre (Albumosen und peptonartige) Stoffe sich bilden, und daß diese dann später langsam in die kristallinen Endprodukte der Spaltung übergehen, sondern es werden die Eiweißstoffe, bzw. die aus ihnen zuerst entstandenen Albumosen und Peptone schon vom Beginn der Keimung an rasch in jene kristallinen Endprodukte zerlegt. Diese Beobachtungen geben noch eine Stütze für die von E. Schulze aus einer großen Anzahl von Tatsachen abgeleitete Schlußfolgerung, daß in den Keimpflanzen das Asparagin als ein sekundäres Produkt des Eiweißumsatzes auftritt. Die Bildung des Arginins, eines primären Eiweißzerfallsproduktes, hält gleichen Schritt mit dem Eiweißzerfall; sie hört auf, wenn kein Eiweiß mehr zersetzt wird. Anders ist es mit dem Asparagin. Dieses Amid bildet sich in manchen Fällen noch in starkem Maße, wenn der Eiweißverlust der betreffenden Pflänzchen schon ein Ende erreicht hat. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 170.)

### Über Kohlensäureassimilationsversuche mittels der Leuchtbakterienmethode.

Von Hans Molisch.

Nach den Untersuchungen des Verf. zeichnen sich Leuchtbakterien durch große Empfindlichkeit gegenüber geringen Mengen Sauerstoff aus. Daraus ergab sich eine Methode, um die Frage der Kohlensäureassimilation außerhalb der Pflanze erneut zu prüfen. Es wurden durch Verreiben mit Wasser bzw. Auspressen frischer Laubblätter verschiedenen Ursprungs Flüssigkeiten erhalten, in denen Chlorophyllkörner, Plasmatrümmer u. a. suspendiert waren. Es zeigte sich, daß diese Säfte in der Tat Kohlensäure assimilieren, indem der hierbei frei werdende Sauerstoff die Photobakterien zum Aufleuchten brachte. Während tote Blätter im allgemeinen diese Erscheinung nicht zeigten, ergaben merkwürdigerweise völlig getrocknete, dürre Blätter von *Lamium album* positive Resultate. Es scheint somit die Fähigkeit der Kohlensäureassimilation nicht immer durch das Vorhandensein lebendiger Substanzen bedingt zu sein. Trotzdem gelang es nicht, ein Ferment für den Kohlensäureprozeß aufzufinden. Übrigens assimilieren die Säfte nur dann, wenn sie durch suspendiertes Chlorophyll eine grüne Färbung besitzen. Wird letztere durch Chamberlandkerzen abfiltriert, so ergeben die farblosen Säfte, ebenso wie diejenigen etiolierter Pflanzen, nur negative Resultate. Das letztere ist auch bei einigen Pflanzen der Fall, die nur farblose Preßsäfte liefern. (Botan. Ztg. 1904. 62, 1.)

### Über den Einfluß des Lichtes auf die Entstehung des Carotins und auf die Zersetzung der Enzyme.

Von F. A. F. C. Went.

Die Orangefarbe von *Monilia sitophila* (Mont.) Lacc. wird durch Carotin verursacht. Letzteres wird nur im Lichte gebildet, im Dunkeln bleibt der Pilz farblos. Schon nach einer 15 Min. währenden Belichtung ist eine geringe Farbstoffbildung bemerkbar. Als wirksame Strahlen werden die vom Carotin selbst absorbierten, d. h. die mit kleiner Wellenlänge, bezeichnet. Rotes Licht ist ohne Einfluß. Schon Green u. a. hatten nachgewiesen, daß ein von *Monilia sitophila* in großen Mengen gebildetes Enzym, die Maltoglykase, im Lichte zerstört wird, und zwar wirken in dieser Beziehung gerade die stärker brechbaren Strahlen des Sonnenlichtes. Verf. weist darauf hin, daß im Gegensatze dazu diejenigen Strahlen, welche vom Carotin durchgelassen werden, keine

Enzymzerstörung hervorrufen. Da nun der Pilz sich in voller Tropensonne sehr gut zu entwickeln vermag, wird durch den in der Zelle gleichmäßig verteilten Farbstoff das Enzym jedenfalls gegen Zersetzung durch das Sonnenlicht geschützt werden. Zum Schlusse wird die Möglichkeit betont, daß auch in den grünen Zellen höherer Pflanzen das Carotin einigermaßen einen Schutz gegen die Zersetzung der Enzyme bilde. (Rec. trav. botan. Nederl. 1904, No. 1, 106.) v

### Die Proteasen der Pflanzen.

Von S. H. Vines.

Verf. unterscheidet drei Gruppen proteolytischer Fermente: a) aktiv peptonisierende, aber nicht peptolytische (Pepsin); b) aktiv peptonisierende und peptolytische (Trypsin); c) schwach peptonisierende, aber aktiv peptolytische. Die Entdeckung Vernons von dem Unterschiede zwischen Pankreas-Erepsin und Entero-Erepsin wird bestätigt, sowie auch seine Feststellung, daß die bisher dem Trypsin zugeschriebene peptolytische Aktivität einem beigemengten ereptischen Ferment zukommt. Vorläufig kann angenommen werden, daß Tryptophan bei der Proteolyse sowohl von Erepsin wie von Trypsin gebildet werden kann. Wie schon Butkewitsch (1902) feststellte, können Penicillium, Aspergillus und andere Pilze Witte-Pepton peptolysieren und auch Fibrin proteolysieren. Vom Malz stellte schon Weis bezüglich seiner proteolytischen Tätigkeit fest (1903), daß hier ein peptisches und ein tryptisches Enzym wirksam sind. Wie dies schon Fernbach und Huber taten, sieht Verf. die sauren und basischen Phosphate im Malzextrakt als bestimmend für den Gang der Proteolyse an, indem die ersteren fördernd, die letzteren hemmend wirken. — Er stellt dann speziell über die Hefe noch folgendes fest: 1. Verdünnte Hefemischungen oder wässrige Auszüge bewirken eine rasche Peptolyse, aber verdauen kein Fibrin. 2. Auszüge von Hefe in verdünnten Lösungen von Kaliumchlorid verdauen Fibrin leicht. 3. Peptolyse und Peptonisation werden in derselben Weise, aber nicht in demselben Grade durch Zufügung von Säure oder Alkali beeinflusst. Diese Tatsachen berechtigen zu dem Schlusse, daß die Hefe zwei Proteasen enthält, eine in Wasser leicht lösliche und ausschließlich peptolytische, und eine andere weniger in Wasser, aber leicht in 2-proz. Kaliumchloridlösungen lösliche, die einen peptonisierenden Charakter hat. (Ann. Botany 1904, 18.) v

### Studien über das Wirkungsgesetz der Maltase.

Von Victor Henri, Fr. Philoche und E. F. Terroine.

In diesen und zwei kleineren, an derselben Stelle publizierten Mitteilungen der Verf. wird festgestellt, daß bezüglich der Wirkung der Konzentration der Maltose sich die Maltase wie die schon früher von Henri untersuchten Enzyme Invertin, Emulsin, Amylase und das Trypsin verhält. Bei schwacher Konzentration der Maltose hängt die Geschwindigkeit der Hydrolyse (d. h. die in einer Zeiteinheit hydrolysierte absolute Maltosemenge) von der Konzentration ab, indem sie mit der Konzentration steigt. Im Gegensatz hierzu wird die Geschwindigkeit der Hydrolyse von der Konzentration fast unabhängig, wenn diese eine größere ist (Duclauxsches Gesetz). (C. R. de la Soc. de Biologie, Paris 1904, 56, 494.) v

### Über einige Hefefermente.

Von K. Shiga.

I. Über die fermentative Umwandlung der Nucleinbasen. Die Untersuchungen über die fermentative Bildung der Nucleinbasen in der Hefe hat Verf. fortgesetzt und gefunden, daß das Xanthin bei der Digestion stets zunahm; das Guanin wurde bei der Autolyse zersetzt, auch wenn es in freiem Zustande zugefügt wurde. Das Verhalten des Adenins und des Hypoxanthins war in den verschiedenen Versuchen ein verschiedenes. In einzelnen Fällen beobachtete Verf. eine Zunahme, in anderen eine Abnahme desjenigen Niederschlags, welcher diese Basen enthalten sollte. II. Über das Vorkommen der Arginase in der Hefe. Nachdem festgestellt worden ist, daß die tierischen Organe ein Ferment enthalten, welches Arginin in Harnstoff und Ornithin zerlegt, fragte es sich, ob die fermentative Zerlegung des Arginins durch Arginase zu den im Organismenreiche allgemein verbreiteten chemischen Erscheinungen gehört. Die Untersuchungen ergaben, daß dieses Ferment auch bei Sproßpilzen zu finden ist. Es ist ferner zu vermuten, daß auch das Guanidin, dessen Derivat das Arginin ist, durch die Arginase der Hefe zersetzt wurde; dies ist jedoch nach den Versuchen des Verf. nicht der Fall. (Ztschr. physiol. Chem. 1904, 42, 502.) v

### Herstellung glykogenarmer Hefe

#### und deren Anwendung zum Zuckernachweis im Harn.

Von E. Buchner und L. Mitscherlich.

Die aus den Brauereien bezogene untergärige Hefe besitzt einen schwankenden Gehalt an Glykogen, welcher sich bei manchen Versuchen störend bemerkbar macht. Die Verf. haben deshalb versucht, das Glykogen aus den Zellen nach Möglichkeit zu entfernen, ohne zugleich den Zymasegehalt und damit die Gärkraft zu schädigen. Sehr gute Ergebnisse lieferte einfaches Ausbreiten der abgepressten und gesiebten Hefe in dünner Schicht an der Luft. Unter diesen Bedingungen ist

im Eisschrank (bei etwa  $+2^{\circ}$  C.) nach ungefähr einem Tage kein Glykogen mehr nachzuweisen, bei Zimmertemperatur (etwa  $20^{\circ}$  C.) in ungefähr 8 Std., im Thermostaten (bei  $35-45^{\circ}$  C.) schon in 3-4 Std. Eine Schädigung der Gärkraft tritt hierbei meistens nicht ein, im Gegenteil wurde in einigen Fällen eine Zunahme konstatiert. Das Verschwinden des Glykogens ist wahrscheinlich auf das Auftreten eines besonderen, diastaseähnlichen Enzymes von hydrolytischer Wirkung zurückzuführen; die entstehende Hexose wird vermutlich sofort assimiliert oder vergoren oder veratmet. Für die Zuckerbestimmung im Harn scheint ein Bedürfnis nach einem Dauerpräparate vorzuliegen, welches eine gute Gärkraft, aber keine Selbstgärung besitzt. Auch bei Anwendung lebender Hefe kann hoher Glykogengehalt der Zellen unter Umständen Zuckergehalt im Harn vortäuschen. Nunmehr kann ein Präparat zur Verfügung gestellt werden, welches den Anforderungen entspricht. (Ztschr. physiol. Chem. 1904, 42, 554.) v

### Über Blutsrumdiastasen und Antidiastasen.

Von M. Ascoli und A. Bonfanti.

Durch diese Untersuchungen sollte auf biologischem Wege der Beweis erbracht werden, daß das Blutserum eine Vielheit untereinander verschiedener diastatischer Fermente enthält. Die Verf. ließen dasselbe Blutserum einerseits auf Kartoffelstärke, andererseits auf Reisstärke, drittens auf Reisstärke und Kartoffelstärke einwirken. Aus den in 2 Tabellen niedergelegten Beobachtungen folgt, daß die saccharifizierende Wirkung des Blutserums auf verschiedene Stärkearten eine verschieden starke ist; bei Einwirkung auf Suspensionen, die mehrere Stärkearten enthalten, ist die Saccharifikation für gewöhnlich größer als bei Einwirkung auf ungefähr gleich konzentrierte Suspensionen, die nur eine Stärkeart enthalten. Die beobachteten Tatsachen zwingen weiter zu der Annahme, daß das Blutserum eine Vielheit von diastatischen Fermenten enthält, die spezifisch oder partiell spezifisch auf verschiedene Stärkearten einwirken. Ließ man Blutserum zunächst auf eine Stärkeart in 0,5-proz. Suspension einwirken und setzte am folgenden Tage eine andere Stärkeart zu, so war die Saccharifikation nach weiteren 24 Std. bedeutend größer als bei Zusatz derselben Stärke. Die vorliegenden Versuche liefern auch zur vielumstrittenen Frage der Einheitlichkeit der Diastasewirkung im allgemeinen einen Beitrag. Letzterer gegenüber gewinnt die Anschauung, daß die Saccharifizierung auf der sukzessiven Einwirkung verschiedener Fermente (Dextrinase, Maltase, Glykase) beruht, immer mehr Anhänger. Die Untersuchungen der Verf. zeigen, daß die Verhältnisse noch komplizierter liegen, insofern als schon im Blutserum eine Vielheit nicht nur sukzessive, sondern auch gleichzeitig spezifisch auf verschiedene Stärkearten einwirkender diastatischer Fermente vorhanden ist. Da das Blutserum normalerweise amylolytisch wirkt, so untersuchten die Verf. weiter, ob in ihm vielleicht gleichzeitig antagonistisch wirkende Substanzen vorhanden, durch das Überwiegen der diastatischen Fermente aber verdeckt seien. Aus diesen Untersuchungen ergaben sich folgende Schlußfolgerungen: Es ist möglich, durch immunisatorische Behandlung von Kaninchen mit Pankreatin im inaktivierten Serum eine gegen die Pankreasdiastase wirksame Antidiastase nachzuweisen. Die Bildung von Antidiastase ist unter diesen Umständen nicht konstant; mitunter schwindet nur die normalen inaktivierten Blutsera zukommende beschleunigende Wirkung auf das diastatische Ferment des Pankreas; in anderen Fällen verhalten sich trotz der Behandlung die Blutsera der Versuchstiere wie normale Kaninchensera. Bei längerer Immunisierung der Versuchstiere kann die gebildete Antidiastase wieder verschwinden. Die Antidiastase entfaltet in verschiedenem Maße ihre Wirkung auch auf die Blutdiastasen anderer Tierarten; eine hemmende Wirkung auf das diastatische Vermögen des eigenen frischen Serums konnten die Verf. bisher nicht konstatieren. Bei einem Teile der behandelten Kaninchen nahm die amylolytische Wirkung des frischen Blutserums ab; diese Abnahme steht scheinbar mit der Bildung von Antiamylase nicht im Zusammenhang; ob sie von der Immunisierung der Tiere direkt abhängt, lassen die Verf. unentschieden. (Ztschr. physiol. Chem. 1904, 43, 156.) v

### Die Wirkung der Radiumstrahlen auf lösliche Fermente.

Von Victor Henri und André Meyer.

Die Verf. haben zweierlei Versuche angestellt. Einmal ließen sie die Strahlen auf Fermentlösungen einwirken, deren Aktivität darauf geprüft wurde; andererseits brachten sie das Ferment mit der von diesen umzusetzenden Substanz zusammen und beobachteten den Einfluß der Strahlen auf den Gang der Reaktion. Klare Resultate haben nur diejenigen Versuche ergeben, bei welchen die Fermentlösungen sehr lange Zeit der Radiumwirkung ausgesetzt wurden. Die letztere scheint eine sehr langsame und schwache zu sein. Die Fermentwirkung wurde schrittweise vermindert, bis sie gänzlich aufhört. (C. R. de la Soc. de Biol. 1904, 56, 124.) v

### Über das Nucleoproteid der Leber. II. Mitteilung.

Von J. Wohlgemuth.

Nachdem Verf. in seiner ersten Mitteilung über die Natur der in dem Nucleoproteid enthaltenen Pentose (Xylose) berichtet hatte, hat er weiter

den Gehalt an Xanthinkörpern festgestellt, um später über die Mono- und Diaminosäuren, aus denen sich hauptsächlich das Leberprotein zusammensetzt, zu berichten. Aus 50 g Lebernucleoprotein wurden isoliert:

|                   |          |                       |         |
|-------------------|----------|-----------------------|---------|
| Xanthin . . . . . | 0,8831 g | Adenin . . . . .      | 0,824 g |
| Guanin . . . . .  | 0,432 g  | Hypoxanthin . . . . . | 0,304 g |

Bekanntlich setzt sich nun ein Nucleoprotein zusammen aus dem Eiweiß- bzw. Histon- und Nucleinsäurekomplex. Das Nucleoprotein hat einen Phosphorgehalt von 3,06 Proz. Demnach wären im Leberprotein ungefähr 2 T. Eiweiß bzw. Histon und 1 T. Nucleinsäure enthalten, und es wären bei der Verarbeitung von 50 g Protein etwa 17 g Nucleinsäure zugegen gewesen. Legt man diese Zahlen den gefundenen Mengen an Xanthinbasen zu Grunde, so sind in 100 g Nucleinsäure der Leber enthalten:

|                   |          |                       |          |
|-------------------|----------|-----------------------|----------|
| Xanthin . . . . . | 2,2526 g | Adenin . . . . .      | 1,9051 g |
| Guanin . . . . .  | 2,5402 g | Hypoxanthin . . . . . | 1,7875 g |

(Ztschr. physiol. Chem. 1904. 42, 519.)

### Die chemische Zusammensetzung einer Hydramniosflüssigkeit.

Von Kasimir Strzyzowski.

Die Flüssigkeit zeigte Gefrierpunktniedrigung  $\Delta = 0,395^\circ$ ,  $\alpha_D = -0,275^\circ$ , spez. Gew. 1,0084. Sie enthielt in 1000 Teilen:

|                            |           |                                         |           |
|----------------------------|-----------|-----------------------------------------|-----------|
| Wasser . . . . .           | 988,68    | Allantoin . . . . .                     | vorhanden |
| Trockensubstanz . . . . .  | 11,32     | Cl . . . . .                            | 3,5449    |
| Aschenrückstand . . . . .  | 7,836     | CO <sub>2</sub> . . . . .               | 0,6160    |
| Lösliche Asche . . . . .   | 7,548     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . . | 0,1039    |
| Unlösliche Asche . . . . . | 0,288     | SO <sub>3</sub> . . . . .               | 0,1637    |
| Globuline . . . . .        | 0,273     | Na <sub>2</sub> O . . . . .             | 4,1210    |
| Albumine . . . . .         | 1,273     | K <sub>2</sub> O . . . . .              | 0,2038    |
| Zucker . . . . .           | vorhanden | CaO . . . . .                           | 0,1200    |
| Harnstoff . . . . .        | 0,111     | MgO . . . . .                           | 0,0289    |
| Harnsäure . . . . .        | 0,0635    | Fe . . . . .                            | Spuren    |

(Wiener med. Wochenschr. 1904. 54, 2161.)

### Über eine erfolgreiche Behandlung der Schwindsucht und anderer schwerer Infektionskrankheiten durch ein inneres Desinfektionsmittel.

Von Konr. Küster.

Die von Claus hergestellte *m*-Jod-*o*-oxychinolin-*ana*-sulfosäure ist vor langer Zeit als Jodoformersatz unter dem Namen Loretin empfohlen worden, ohne Eingang in den Arzneischatz zu finden. Ein Laie, Rich. Griese, hat nun durch Selbstversuche die Ungiftigkeit dieser Substanz bei innerlicher Darreichung festgestellt und ist dann auch zu deren Anwendung als inneres Desinfektionsmittel unter dem neuen Namen Griserin geschritten. Verf. hat die ärztliche Nachprüfung übernommen und glaubt, bei Lungentuberkulose, Krebs, Diphtherie, Scharlach, Lungenentzündung, verschiedenen Hautkrankheiten usw. sehr gute Erfolge erzielt zu haben. Er sieht im Griserin das Allheilmittel für alle bakteriellen Erkrankungen. (Berl. klin. Wochenschr. 1904. 41, 1125.) *sp*

Fütterungsversuche mit durch Pankreatin, durch Pepsinsalzsäure + Pankreatin und durch Säure hydrolysiertem Casein. Von E. Abderhalden und Peter Rona. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 42, 528.)

Beiträge zur Kenntnis des Phosphorstoffwechsels. Von L. F. Meyer. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 1.)

Über das Cerebron. Von H. Thierfelder. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 21.)

Nachträge zur Säuregemisch-Veraschung usw. Von A. Neumann. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 32.)

Zur Darstellung kristallinischer Eiweißstoffe. Von Michael Cohn. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 41.)

Zur Kenntnis einiger physiologisch wichtiger Substanzen. Von Martin Schenk. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 72.)

Die Oxydation des Pseudomucins und Caseins mit Calciumpermanganat. Von J. Otori. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 86.)

Der Nachweis des Guanidins unter den bei der Selbstverdauung des Pankreas entstehenden Körpern. Von Fr. Kutscher und J. Otori. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 93.)

Über Milzbrandantitoxin. Von Julio Mendez. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 405.)

Über die Gewöhnung der Milzbrandbazillen an die bakterizide Wirkung des Serums. Von G. Sacharoff. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 411.)

Beiträge zur Hämolyse. Von H. Lüdke. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 288, 418.)

Über den Mechanismus der Bakterienagglutination durch Gelatine. Von Edmund Weil. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 426.)

Über thermolabile Stoffwechselprodukte als Ursache der natürlichen Wachstumshemmung der Mikroorganismen. Von C. Eijkman. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 436.)

Beitrag zur Serumbehandlung bei Anthrax. Zwei Fälle von Karbunkel-septikämie beim Menschen, die durch Antikarbunkelserum geheilt wurden. Von Ivo Bandi. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 464.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Die Desinfektionskraft des käuflichen Liquor Cresoli saponatus.

Von H. Uebelmesser.

Die im Handel erhältlichen Präparate zeigen sehr ungleiche Wirkung. Diese ist proportional dem Kresolgehalte, der sich als ebenso schwankend erwies. Es wird deshalb eine sorgfältigere Kontrolle gefordert, mindestens eine Bestimmung des „relativen“ Kresolgehaltes nach Glessler, die annähernd stimmende Resultate ergibt. Die vom Reichsgesundheitsamt empfohlene 5-proz. Kresolseifenlösung ist zur Händedesinfektion nicht geeignet, weil sie die Haut angreift; es sollten hierzu nur 2-proz. Lösungen, eventuell ein Liquor, der auf 2 T. Rohkresol 1 T. Kaliseife enthält, an Stelle des officinellen angewendet werden. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 469.) *sp*

### Weitere Beiträge zur Frage des Einflusses hoher Temperaturen auf Tuberkelbazillen in der Milch.

Von Chr. Barthel und O. Stenström.

Als Ursache für die voneinander abweichenden Resultate verschiedener Forscher hatten die Verf. früher angenommen, daß die öfters starke alkalische Reaktion der tuberkulösen Milch einen schützenden Einfluß ausübe. Ihre fortgesetzten Versuche haben aber ergeben, daß diese Ansicht unhaltbar ist. Ein Überleben der Tuberkelbazillen bei der sonstigen Abtötungstemperatur kommt vielmehr nur dann vor, wenn während des Erhitzens eine Koagulation der Milch eingetreten ist, und das Koagulum selbst dürfte den Schutz (durch schlechte Wärmeleitung) gewähren. In allen anderen Fällen genügt 1 Min. lange Einwirkung von 80°, um alle Tuberkelbazillen der Milch abzutöten. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 459.) *sp*

### Neue biologisch-chemische Untersuchungen über den Bacillus typhi abdominalis und das Bacterium coli commune.

Von F. Duchacek.

Untersucht wurde die Einwirkung beider Bakterienarten auf Glykose, Weinsäure und Stickstoffsubstanzen unter Benutzung konstanter Nährlösungen, bestehend aus 2 g Natriumnitrat, 0,5 g Pepton, 0,125 g Natriumphosphat, 0,100 g Kaliumsulfat, 0,025 g Calciumchlorid, 0,025 g Magnesiumchlorid, 0,025 g Ferriphosphat und je 5 g Glykose bzw. Weinsäure (diese durch Soda neutralisiert) in 500 cem. Die Versuche wurden teils bei Luftzutritt, teils in Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Im ersten Falle wird Glykose durch beide Bakterien leichter angegriffen, wobei Bact. coli, wie auch anderen Kohlenhydraten gegenüber, das stärkere Zersetzungsvermögen zeigt. Weinsäure wird durch beide besonders leicht und rasch, vollkommener als Glykose, gespalten, und hier zeigt der Typhusbazillus das größere Zersetzungsvermögen. Nitrate werden durch beide zu Nitriten reduziert, die weiterhin in nicht ermittelter Weise aus der Lösung verschwinden. Hier ist wieder die Aktivität des Colibakteriums erheblich größer, und sie wird besonders groß, wenn der Luftzutritt beschränkt wird. Als Zersetzungsprodukte der Glykose treten hauptsächlich Milch- und Essigsäure auf. Das größere Zersetzungsvermögen des Colibakteriums bedingt demgemäß auch stärkere Säureproduktion. Das Verhältnis beider Säuren ist von den Gärungsbedingungen abhängig. Bei vollkommenem Luftzutritt bildet Coli viel Essigsäure, wahrscheinlich auf Kosten der Milchsäure, deren Menge mit dem Alter der Kultur abnimmt; Typhus entwickelt dagegen während der ganzen Dauer gleichmäßig viel Milchsäure und nur wenig Essigsäure. In Wasserstoffatmosphäre verhält sich Coli etwa wie Typhus bei Luftzutritt, während dieser dann fast nur noch Milchsäure bildet. Nur dem Bacterium coli ist die Bildung von Kohlensäure eigen, reichlicher bei Luftzutritt als in Wasserstoffatmosphäre. (Ztschr. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 161, 326.) *sp*

### Über eine Flasche für Plattenkultur anaerober Bakterien.

Von O. Berner.

An eine flache Flasche mit planparallelen Wänden und einer durch einen Kautschukstopfen verschließbaren Öffnung ist ein Glashahn seitlich angeschmolzen. Wird dieses Gefäß mit der Öffnung nach unten gehalten und durch den Glashahn Wasserstoff zugeleitet, so kann der Stopfen behufs Impfung oder Entnahme von Proben entfernt werden, ohne daß man eine Aufhebung der Anaerobiose zu befürchten hat. Der Apparat ist leicht sterilisierbar. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 478.) *sp*

### Über Sporenbildung bei Milzbrand und anderen sporenbildenden Bakterien.

Von Selter.

Die Untersuchungen wurden unter Benutzung verschiedener Nährmedien an mehreren Milzbrandstämmen ausgeführt, ferner an Heubazillen und einigen Anaerobiern, B. oedematis maligni, B. anthracis symptomatici, B. botulinus und B. tetani. Die Ergebnisse faßt Verf. in folgende Sätze zusammen: 1. Die günstigsten Nährböden zur Erzielung einer reichlichen Sporenbildung bei Aerobiern sind einfache Bouillon und Agar und dann diese mit Zusatz von 2 Proz. Milchzucker. 2. 5 Proz. Glycerinzusatz zu

den Nährböden übt auf die Sporenbildung einen hindernden Einfluß aus, in nicht so erheblichem Maße auch 2 Proz. Traubenzucker. 3. Es gelingt schon, durch einige wiederholte Überimpfungen auf Glycerinagar asporogene Stämme zu erzeugen. 4. Die Sporenbildung kommt bei eintretendem Ernährungsmangel zustande, aber nur, wenn die Bazillen auf der Höhe ihrer Entwicklung stehen, d. h. noch keinen regressiven Veränderungen unterlegen sind. 5. Die Spore bei Milzbrand wird durch Zusammenziehung des Protoplasmas gebildet. 6. Auch in unverdünntem Blutserum kann Sporenbildung bei Milzbrand eintreten. 7. Je reichlicher die Sauerstoffzufuhr ist, um so besser ist die Sporenbildung. 8. Bei Sauerstoffabschluß ist bei Milzbrand keine Sporenbildung zu erzielen. 9. Quitten- und Eibischschleim sind nicht imstande, den Sauerstoff zu ersetzen. 10. Die Sporenbildung der Anaerobier wird durch Zusätze von Traubenzucker und Glycerin nicht beeinträchtigt, sondern im Gegenteil begünstigt. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 186, 381.) sp

Beitrag zur Kenntnis des Bazillus des malignen Ödems. Von Ernst Bachmann. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 221, 353.)

Filtrierbarkeit der Geißeln der Bakterien und ihre Funktion als freie Rezeptoren. Von Gino de Rossi. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 433.)

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Beitrag zur Kristallographie

#### der Salze von Ammonium, Kalium, Rubidium, Cäsium.

Von B. Gossner.

Verf. bezweckt mit seiner Arbeit, die gegenseitigen Beziehungen festzustellen, die einerseits zwischen den Halogenverbindungen, also den Chloriden, Bromiden und Jodiden, und andererseits zwischen den einwertigen Elementen Kalium, Rubidium, Cäsium und dem ihnen nahe verwandten Ammonium herrschen. In dem ersten Teile behandelt Verf. die Beziehungen von Chlorammonium zu Jodammonium und von Jodammonium zu Jodkalium. Von dem ersten Salzpaare kristallisiert das Chlorammonium in langen, dem regulären Systeme angehörigen Nadeln, das Jodammonium in Würfeln. Die Mischbarkeit der Salze ist eine sehr beschränkte, und man erhält dabei sowohl Kristalle vom Typus des Chlorammoniums, als auch solche vom Typus des Jodammoniums. Verf. hält nun die beiden Salze trotz ihrer analogen chemischen Zusammensetzung und Mischbarkeit nicht für isomorph, weil die Kristallform der reinen Salze keine ähnliche ist; vielmehr nimmt er an, daß in den Mischkristallen vom Jodammoniumtypus eine zweite Modifikation des Chlorammoniums und umgekehrt in den Mischkristallen vom Chlorammoniumtypus ein polymorphes Jodammonium enthalten sei. Die beiden Salze wären demnach isodimorph. Jodammonium und Jodkalium kristallisieren hingegen beide in Würfeln, zeigen unbeschränkte Mischbarkeit und sind infolgedessen isomorph. Im anderen Teile seiner Arbeit untersucht Verf. die rhombisch kristallisierenden Doppelchloride des Eisens mit Ammonium, Kalium,

Rubidium und Cäsium von der Formel  $\text{FeCl}_2\text{R}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Das Ammonium-, Kalium- und Rubidiumsalz haben ganz ähnliche Kristallform, ein ähnliches Achsenverhältnis und gleiche Spaltbarkeit, während das Cäsiumdoppelsalz in diesen Eigenschaften von den übrigen Salzen abweicht. Der Versuch, Mischkristalle des Cäsiumsalzes mit dem Ammoniumsalze zu erhalten, ergab zwei verschiedene Kristallarten von der Form der beiden Komponenten. Jedes der beiden Salze ist nach dem Verf. in den Mischkristallen vom Typus des anderen Salzes als eine zweite Modifikation enthalten. Ammonium- und Cäsiumeisenchlorid sind also dimorph, und dementsprechend bildet das Cäsiumsalz mit den Eisendoppelchloriden des Ammoniums, Kaliums, Rubidiums eine isodimorphe Reihe. Ammonium-, Kalium- und Rubidiumeisenchlorid sind jedoch miteinander isomorph. (Ztschr. Kristallogr. 1904. 40, 69.) m

### Kristallographische Untersuchung organischer Halogenverbindungen.

#### Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie von Chlor, Brom, Jod.

Von B. Gossner.

Während in der anorganischen Chemie nur wenige Halogenverbindungen bekannt sind, deren drei Glieder — Chloride, Bromide, Jodide — sämtlich untereinander isomorph sind, so war eine solche Isomorphie nach den Angaben des Verf. bei den Halogensubstitutionsprodukten der organischen Chemie überhaupt noch nicht beobachtet. Verf. macht uns nun mit den Halogenverbindungen des Bromnitrophenols bekannt, die alle drei rhombisch kristallisieren, ein sehr ähnliches Achsenverhältnis und gleiche Spaltbarkeit haben. Diese drei Salze hält Verf. daher für isomorph. (Ztschr. Kristallogr. 1904. 40, 78.) m

### Gold in Kohlen.

James Glenhall berichtet bei seiner Beschreibung des kambrischen Kohlenfeldes von Wyoming, daß Gold und Silber in kleinen Mengen in den Kohlen vorkommen. Man nimmt an, daß Pyrit, welcher in den Flözen eingesprengt ist, der Träger der Edelmetalle ist. Koks aus solcher Kohle, der auf der Hütte in Deadwood, S. D., benutzt wird, enthält 1,5—3 g Gold auf 1 t, was reichlich für den hohen Aschen-

gehalt entschädigt. Früher hat schon Francis B. Stephens von einem ähnlichen Falle in Südafrika berichtet. Die Kohle stammte von Flözen, die das quarzartige Erz durchzogen. Stellenweise war diese ebenso reich an Gold. Die Asche hatte ein rötlich violettes Aussehen durch die fein verteilten Metallpartikelchen. (Eng. and Min. Journ. 1904. 78, 711.) u

### Die Anthrazitkohlenfelder

#### Nordamerikas und deren voraussichtliche Erschöpfung.

Von Bruno Simmersbach.

In Amerika wird außerordentlich viel Anthrazit zu Hausbrandzwecken verwendet; es ist sogar nicht unwahrscheinlich, daß in einigen Jahren die ganze Produktion zu diesem Zwecke verbraucht wird. Im Durchschnitt besitzt der Anthrazit 91—98 Proz. Kohlenstoff (der Halbanthrazit 85—90 Proz.), 1—8 Proz. flüchtige Bestandteile, 1—7 Proz. Asche. Das Gebiet, in welchem heute Anthrazit in Nordamerika auftritt, ist sehr beschränkt gegenüber den Abmessungen der anderen nordamerikanischen Steinkohlenfelder. Das Gesamtgebiet, über welches sich Anthrazitkohlen erstrecken, bedeckt 1700 engl. Quadratmeilen; es zerfällt in 3 große Abteilungen, die nördlichen, mittleren und südlichen Kohlenfelder. Die nördlichen Felder, das Wyoming-Gebiet, umfassen 200 Quadratmeilen und enthalten 34 Proz. der gesamten Kohlenablagerung. Dieses reiche Anthrazitvorkommen hat die Form eines Halbmondes mit der konvexen Seite nach Nordwesten; es ist 50 Meilen lang, die größte Breitenausdehnung beträgt  $5\frac{1}{2}$  Meilen. Die nördliche Spitze endet bei Forest City, die südliche bei Hartville, die breiteste Stelle liegt bei Wilkesbarre. Das mittlere Becken bedeckt 130 Quadratmeilen, es zerfällt in einen östlichen Teil, die Upper Lehigh-Region, und in einen westlichen Teil, die Schuylkill-Region. Das südliche Feld liegt in den Bezirken Carbon, Schuylkill und Dauphin und bedeckt eine Fläche von 140 Quadratmeilen. Die Anthrazitflöze treten in einem Bette konglomeratartiger Felsmassen auf, welche die obere Partie des Beckens bilden, unterhalb des Konglomerates kommt ein roter Schalestein vor, der auf Sandstein aufliegt. Die Flöze sind gedreht, gebrochen und unregelmäßig in ihrem Verlauf; größtenteils sind sie langgestreckt und haben die Form eines Bootes. Die einzelnen Flöze sind sehr verschieden in bezug auf Mächtigkeit der Kohle, Verwürfe, Beimengungen. Die Teufe der Schächte schwankt zwischen 200 und 2000 Fuß und beträgt im Mittel 400 Fuß. Die Schätzungen über den Anthrazitkohlenreichtum gehen etwas auseinander. Joseph S. Harris schätzte den ursprünglichen Kohlenreichtum auf 14453 Mill. t. Zieht man hiervon die Förderung bis jetzt ab, so bleiben 10639 Mill. t, von denen sich die Hälfte sicher gewinnen läßt. Smith schätzte 1893 die abbaufähige Anthrazitkohle auf 6898 Mill. t, W. Griffiths 1896 auf 5074 Mill. t. Nach Abzug der inzwischen geförderten Kohle bleibt folgender Vorrat, welcher bei 60 Mill. t jährlicher Förderung noch ausreicht: nach Harris 5329 Mill. t noch 88,8 Jahre, Smith 6512 Mill. t noch 108,5 Jahre, Griffiths 4832 Mill. t noch 80,5 Jahre. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1904. 63, 623.) u

Magnesit in den Vereinigten Staaten. Von Ch. G. Yale. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 711.)

## 12. Technologie.

### Zur Chemie des Portlandzementes.

Von F. Hart.

Verf. untersuchte die Widerstandsfähigkeit eines durch ein Sieb von 10000 Maschen auf 1 qcm gegebenen Portlandzementes gegen 10- und 20-proz. Essigsäure und fand, daß beim Schütteln mit solcher Essigsäure ein unlöslicher Rückstand verbleibt, dessen Zusammensetzung der Formel  $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO}$  entspricht. Die mikroskopische Untersuchung dieser Substanz ergab, daß kein einheitlicher Körper vorliegt, sondern ein Gemenge aus mindestens zwei Verbindungen; man erblickt neben vielen dunkeln Körnern auch mehr oder weniger glashelle. Verf. nimmt in diesem Rückstand etwa 6,5 Proz.  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und etwa 3,1 Proz.  $1,5\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  an. Von besonderem Interesse ist die basische kieselsaure Magnesia, die in ihrer Formel einem wasserfreien Serpentin entspricht. Bei der großen Beständigkeit gegen Essigsäurelösungen liegt es nahe, auch anzunehmen, daß  $1,5\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  sich nur sehr langsam hydratisiert. Das Endprodukt der Hydratisation würde sein  $1,5\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Serpentin}$ . Wenn nun ein Portlandzement verhältnismäßig große Mengen MgO oder  $1,5\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  enthält, so wird die Hydratisation dieser Verbindung erst beendet sein, wenn der Portlandzement schon lange vollständig erhärtet ist, und die allmähliche, mehrere Jahre dauernde Hydratisation zu Serpentin wäre demnach die Ursache des sogenannten Magnesiatreibens des Portlandzementes. (Tonind.-Ztg. 1904. 28, 1506.) r

### Barytzemente.

Von Le Chatelier.

Aus diesen Untersuchungen ist hervorzuheben, daß der einfachste, durch Zusammenschmelzen seiner Komponenten gebildete Barytzement das Monobarymsilicat ist, welches mit Wasser angereicht unter einfachster Hydratisierung abbindet:  $\text{BaSiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{BaSiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Es

vollzieht sich also ein Vorgang wie beim Abbinden des Gipses. Auch das Dibarymsilicat bindet mit Wasser ab; es entsteht eine dichte, etwas durchscheinende Masse, welche in allen Richtungen von großen lamellenartigen Kristallen durchsetzt ist. Läßt man das Abbinden in einem luftdicht verschlossenen Gefäße unter destilliertem Wasser stattfinden, so bedeckt sich die Oberfläche des Zementes mit stachelförmig hervorstehenden Kristallen, welche im wesentlichen aus Baryumhydroxyd bestehen und die Fortsetzung jener bilden, welche das Innere durchsetzen. Die Zusammensetzung dieser Kristalle war  $\text{BaO}$  43,7 Proz.,  $\text{H}_2\text{O}$  52,0 Proz.,  $\text{SiO}_2$  3,0 Proz. Das Abbinden findet durch folgende Formel ihren Ausdruck:  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 15\text{H}_2\text{O} = \text{BaSiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Diese Reaktion ist von Wichtigkeit für das Studium des Kalkzementes, dessen Abbinden unter Zerlegung eines basischen Kalksilicates in Gegenwart von Wasser unter Bildung großer Kristalllamellen von freiem Ätzkalk vor sich geht. Auch geglühte Kieselsäure und gepulverter Baryt binden, mit möglichst wenig Wasser angemacht, im Sinne folgender Formelgleichung ab:  $\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{BaSiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Härte des Zementes ist sehr gering. Beim Abbinden aller Barytzemente entsteht dasselbe Barymsilicathexahydrat  $\text{BaSiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , welches gebildet werden kann: 1. durch einfache Hydratisation des wasserfreien Barymsilicates, 2. durch Zersetzung basischer wasserfreier Barymsilicate unter Ausscheidung von Baryt und 3. durch unmittelbare Verbindung von Kieselsäure und Baryt. (Tonind.-Ztg. 1904. 28, 1507.)  $\tau$

### Aufbesserung der Steinkohlenbrikette zwecks Rauchverminderung. Von Schöndeling.

Den großen Vorteilen der Steinkohlenbrikette: geeignete Form zum Stapeln, Beständigkeit gegen Verwitterung, steht ein großer Nachteil gegenüber, die Entwicklung von Rauch und Ruß. Die Ursache der Rauchentwicklung liegt meist in der Kohle selbst, ferner im Bindemittel, dem Steinkohlenteerpech, von welchem 6—8 Proz., auch 10 Proz. zugesetzt werden. Ein passendes Ersatzmittel für Hartpech hat sich nicht finden lassen. Solange noch nasse Kohlen brikettiert wurden, war der Hartpechzusatz sehr hoch, letzterer ist durch die Vortrocknung in Dampftellertrockenapparaten stark heruntergegangen. Aber auch bei geringem Pechzusatz tritt, außer bei Magerkohlenbriketten, noch Rauchentwicklung ein, man hat deshalb kleine und gelochte Brikette hergestellt, um dadurch die Verbrennung zu begünstigen, auch Zusätze von Chemikalien sind gemacht worden, jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Seit einiger Zeit wird nun in Belgien und Deutschland zur Verminderung des Rauches den Steinkohlen bei der Brikettfabrikation je nach Bedarf Anthrazitstaub zugesetzt. Die aus Gemengen von gasreicher Kohle, Anthrazit und Hartpech bestehenden Brikette übertreffen sogar die aus Magerkohlen hergestellten. Die Herstellungsweise ist dieselbe, nur sind zwei Aufgabevorrichtungen nötig. Brikette aus englischer Flammkohle mit 25 Proz. Anthrazitzusatz gaben in einer Kesselanlage nur nach der Beschickung ganz schwachen grauen Rauch, sie zerfallen nicht im Feuer, sondern lösen sich in Schalen vom Kerne ab, die vollständig verbrennen. Eine weitere Folge des Anthrazitzusatzes war eine nennenswerte Ersparnis an Brennmaterial. Die aus Anthrazitstaub allein hergestellten Brikette zerfallen leicht im Feuer; diesem Übelstande kann durch Zusatz von rund 15 Proz. Fettkohle abgeholfen werden. Eine weitere Verbesserung von Briketten aus bituminöser Kohle, die in Belgien üblich ist, ist ein Zusatz von Kokslein. Neuerliche Versuche mit solchen Briketten (Gaskohle mit 25 Proz. Koks und 6,6 Proz. Hartpech) zeigten beim Heizen unter dem Kessel die gleichen Vorteile wie die mit Anthrazit versetzten; die Wasserverdampfung war ebenfalls höher. Hierdurch wird für das jetzt fast unverwertbare Kokslein, welches immerhin ein wertvoller Brennstoff ist, eine entsprechende Verwertung gefunden. (Glückauf 1904. 40, 1404.)  $u$

### Über die Ausnutzung der überschüssigen Wärme der Koksöfen in Form von Abhitze oder Gas.

Von A. Czermak.

Jede Koks-kohle entwickelt bei der Verkokung nicht nur soviel Destillationsprodukte, wie zu dem Prozesse nötig sind, sondern es resultiert ein Überschuß, der in Form von Wärme oder Gas anderweit verwendet werden kann. Auch bei der Verkokung mit Nebenproduktgewinnung ergibt sich noch ein Überschuß an Gasen. Man hat diesen Überschuß zur Kesselheizung, zur Beleuchtung und zuletzt als Gas zu motorischen Zwecken benutzt. Bei Ottoschen Unterfeuerungsöfen wird alles Gas nach dem Durchgang durch die Kondensationsanlage in den Koksöfen verbrannt, ein Teil der Wärme bewirkt die Verkokung, ein anderer Teil erhitzt noch auf dem Wege zur Esse eingeschaltete Kessel. Soll das überschüssige Gas zu motorischen oder Heizzwecken verwendet werden, so baut man am besten Regenerativöfen, soll die Abhitze ausgenutzt werden, Ottoschen Unterfeuerungsöfen. Verf. behandelt die ökonomische Seite der verschiedenen Ausnutzungsarten, und zwar: wenn die Abhitze zur Kesselfeuerung verwendet wird, wenn das gesamte freie Gas zur Kesselheizung gebraucht wird (Regenerativöfen), und wenn das überschüssige Gas dieser Öfen in Gasmotoren zur Krafterzeugung dient. 100 kg Karwiner Kohle entwickeln 39 cbm Gas mit einer Verbrennungswärme von 3600°. Bei einem stündlichen Einsatz von

8000 kg Kohle würden sich, die P. S. zu 2200 Kal. gerechnet, folgende Überschüsse bei den verschiedenen Ausnutzungsarten ergeben:

|                                                                                               |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 1. a) Gas in Kesseln verbrannt (Regenerativöfen)                                              | 907 P. S. = 1,00 |
| b) Gas in Kesseln verbrannt unter Entnahme des Kessel-<br>speisewassers aus den Röhrenkühlern | 984 " = 1,08     |
| 2. a) Alles Gas in Öfen verbrannt, nur Abhitze zur Kessel-<br>feuerung (Unterfeuerungsöfen)   | 1142 " = 1,25    |
| b) Wenn Speisewasser d. Röhrenkühlern entnommen wird                                          | 1174 " = 1,29    |
| 3. Direkte Öfen ohne Gewinnung der Nebenprodukte                                              | 1852 " = 2,05    |
| 4. Gas in Gasmotoren verbrannt                                                                | 2230 " = 2,46    |

Die letzten Zahlen der letzten Spalte sind Ausnutzungsverhältnisse. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 637.)  $u$

### Versuche mit dem Münchener Kammerofen.

Von H. Ries.

Das Beispiel der Destillationskokereien, welche in großen Ofenräumen die Kohle erhitzen und dabei u. a. wertvolles Gas erhalten, legt es auch den Leuchtgasanstalten nahe, die zahlreichen kleinen Retorten aufzugeben und zu großen Vergasungskammern überzugehen. Verf. hat zusammen mit Schilling einen Versuchsofen gebaut, der sich an den im Gasanstaltsbetriebe üblichen 8er Retortenofen insofern anlehnt, als er die gleiche Kohlenmenge zu entgasen gestattet wie dieser, nämlich 6,6 t in 24 Std. An Stelle der Retorten enthält das Ofengewölbe 3 Kammern mit geneigter Sohle (35°), jede mit einer oberen Ladeöffnung und einer unteren Entladeöffnung, welcher eine dritte Öffnung gegenüberliegt, zum eventuellen Ausstoßen des Koksprismas. Die aus Bunkern eingefüllten Kohlen (je 2,2 t) zeigen sich nach 24 Std. vollständig entgast; das Koksprisma gleitet fast ohne besondere Nachhilfe beim Öffnen der Mortonverschlüsse aus den Kammern; der Koks zeigt größere Härte als gewöhnlicher Gaskoks; die rasche Abführung und Löschung bereitet vorerst noch Schwierigkeiten. Die Koksausbeute ist nach den vergleichsweisen Versuchen mit verschiedenen Kohlenarten durchgehend größer beim Kammerofen als beim Retortenofen, trotz des bedeutenden Abbrandes. Die Ausbeuten an Teer sind durchschnittlich etwas kleiner, diejenigen an Gaswasser etwas größer, die Gasausbeuten fast gleich. Die Leuchtkraft des Kammerofengases ist etwa um 3 H. K. geringer, der Heizwert des gleichen um 100—300 Kal. gegenüber Gas aus Retortenöfen. Diesen geringfügigen Nachteilen stehen große Arbeitserleichterungen, bessere Koksbeschaffenheit, sowie die Möglichkeit, auch geringwertigere Kohlen mit Nutzen vergasen zu können, gegenüber, so daß die Errichtung einer größeren Kammerofen-Batterie geplant ist. (Journ. Gasbeleucht. 1904. 47, 1018.)  $r$

### Das Prinzip der Mammothpumpe.

Von Frissard.

Nicht Laurent (wie Kestner jüngst angab), sondern Träger, der Erfinder des Fundamentierens und Brunnenbauens mittels Caissons, brachte 1864 zuerst dieses Prinzip zur Anwendung, auf das er bei einem Brunnenbau in Chalones durch einen Zufall aufmerksam wurde. (Bull. Ass. Chim. 1904. 22, 328.)  $\lambda$

### Die Kalköfen und Kohlensäurepumpen der Zuckerfabriken.

Von Janák.

Der Artikel bespricht die Leistungen und die entsprechenden Abmessungen der genannten Betriebsvorrichtungen, also einen Gegenstand, über den, wie Verf. angibt, immer noch große Unklarheiten herrschen. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1904. 29, 79.)  $\lambda$

### Verarbeitung zuckerärmerer Rüben.

Von Aulard.

Verf. teilt mit, daß ihn seine Erwartungen völlig täuschten und der Mißerfolg in jeder Hinsicht ein gänzlicher ist; weitere Versuche unterbleiben daher. (Sucr. Belge 1904. 33, 123.)

Das offene Eingeständnis ehrt den Verfasser in hohem Maße, die Tatsache an sich dürfte aber, außer ihm selbst, niemand überrascht haben.  $\lambda$

### Naudets Diffusionsverfahren.

Von Pellet.

Auf Grund weiterer Untersuchungen kommt Verf. zu dem Schlusse, daß das Verfahren als solches seine Vorzüge haben mag, daß aber ein angeblicher Mehrgewinn von Zucker sich in allen geprüften Fällen nur als Folge unrichtiger betriebstechnischer oder analytischer Anschreibungen erwiesen hat. (Journ. fabr. sucre 1904. 45, 46.)  $\lambda$

### Wiederverwendung des Diffusionsabwassers.

Von Frerichs.

Die Arbeit in der Zuckerfabrik Wendessen (Braunschweig) hat gezeigt, daß unter den dort eingehaltenen Bedingungen eine solche Wiederverwendung des sogen. Ablaufwassers tatsächlich möglich und ohne Schaden durchführbar ist. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 13, 177.)

Mit der Verallgemeinerung solcher Erfolge muß man, wie eine lange Erfahrung gelehrt hat, sehr vorsichtig sein; Verf. spricht eine solche auch nicht in unbeschränkter Weise aus.  $\lambda$

### Zuckerverluste bei der Diffusion.

Von Pellet.

Verf. betont neuerdings, daß es bei normaler Arbeit keine unbestimmbar Diffusionsverluste von Belang gibt, worin er sich nunmehr

auch in Übereinstimmung mit Claassen befunde. Wer daher durch Vermeidung dieser Verluste sogen. Überzucker gewinnen will, wie neuerdings Naudet (und früher Steffen), ist in Irrtum oder Selbsttäuschung befangen. (Journ. fabr. sucre 1904. 45, 44.)

*Naudet hebt hiergegen hervor, daß viele Fabriken jetzt tatsächlich noch Verluste erleiden, die er durch sein Verfahren beheben will, ohne an Überzucker im Steffenschen Sinne zu denken.* λ

### Über Saturation und Schlammauslaugung.

Von Aulard.

Verf. führt weitere Erfahrungen in dieser Hinsicht an und sieht in ihnen seine einschlägigen (schon früher wiederholt dargelegten) Meinungen bestätigt, die, wie bekannt, vielfach von jenen seiner Fachgenossen, auch seiner engeren belgischen, bedeutend abweichen. (Bull. Ass. Chim. 1904. 22, 299.) λ

### Mechanische Behelfe bei der Konsumzucker-Darstellung.

Von Gröger.

Die sehr dankenswerte Arbeit ist eine Fortsetzung der einschlägigen früheren Abhandlungen des Verf., läßt aber einen kurzen Auszug nicht zu. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 650.) λ

### Relativer Wert der Erstprodukt-Rohzucker für Raffinerien.

Von Gröger.

An die Berechnungen von Segalevič anknüpfend, bespricht Verf. die Rolle, die das sogen. Rendement und das Verhältnis „Asche: Organischem“ für die Wertbemessung der Rohzucker spielen, und kommt zum Schlusse, daß letzteres, wenn ungünstig, erst oberhalb 88 Rend., dann aber in überwiegender Weise, einen entscheidenden (nachtteiligen) Einfluß ausübt, besonders, wenn noch die Melasse schlecht im Preise steht. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 638.) λ

### Zusammensetzung und Raffinationswert der Rohzucker.

Von Molenda.

Da das sogenannte Rendement, wie längst, insbesondere von Lippmann, betont wurde, keine zutreffende Basis für die Beurteilung der Rohzucker bietet, versuchte Verf., auf Grund der aus mehreren Kampagnen genau vorliegenden Rohzuckeranalysen und Ausbeuten an weißer Ware einer bestimmten Fabrik, die den anorganischen und organischen Bestandteilen der Rohzucker zuzuschreibende Melassenbildung getrennt zu ermitteln und auf diese Ergebnisse hin die Melassenmengen, die seitens verschiedener Rohzucker zu erwarten sind, und demgemäß auch die Ausbeuten an weißer Ware, im vorhinein abzuschätzen. Er gelangt hierbei zu den Melassenkoeffizienten 2,25 für den anorganischen und 0,90 für den organischen Nichtzucker und zeigt, daß es bei Annahme einer Konstante von 1,20 Proz. für den Raffinationsverlust möglich ist, die zu erwartenden Ausbeuten in einer, mit den vorliegenden tatsächlichen Resultaten bestens übereinstimmenden Weise vorauszurechnen und demgemäß auch die Geldwerte verschiedener Rohzucker entsprechend zu taxieren. Es ergibt sich hierbei, daß im allgemeinen die Verarbeitung desto unrentabler ist, je höher das bezahlte sogenannte Rendement und je ungünstiger das Verhältnis „Asche: Organischem“ ausfällt, besonders wenn sich die Einflüsse dieser beiden Momente noch addieren. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 624.)

*Die vom Verf. eingeschlagene Berechnungsweise, auf deren Einzelheiten verwiesen werden muß, beruht auf einem Grundgedanken, der zwar hinterher nahelegend erscheint, aber als originell anzuerkennen ist; freilich wird auch er verschiedenen Bedenken unterliegen. So z. B. werden die ermittelten Koeffizienten (wie auch Verf. selbst erwähnt) und ebenso die Konstante für den Raffinationsverlust stets nur für die gegebenen Bedingungen gelten, unter denen sie ermittelt wurden, also für eine bestimmte Arbeitsweise einer Raffinerie auf gewisse Sorten weißer Ware, und für Rohzucker von annähernd gleich bleibender physikalischer Beschaffenheit. Die vom Verf. berechneten Koeffizienten sind auch im ganzen jedenfalls zu niedrig, da die betreffende Raffinerie ihre Melasse noch durch Osmose entzuckert hat (durch wievielmalige ist nicht gesagt); hieraus erklärt sich auch der niedrige Koeffizient 1,47, 1,38, 1,35 für den Gesamt-Nichtzucker, der in normaler Melasse (50 Pol., 30 Nichtzucker, 20 Wasser) etwa 1,66 zu betragen pflegt.* λ

### Theorie und Praxis des Raffineriebetriebes.

Von Neuronoff.

Die sehr ausführliche Abhandlung enthält vieles, was von großem Interesse ist, bezieht sich aber ausschließlich auf russische Verhältnisse; unter diesen scheint derzeit die Verarbeitung von Sandzuckern unausbleiblich, die von vornherein, oder nach längerem Lagern, mehr oder weniger erhebliche Mengen Invertzucker enthalten, der dann auf den verschiedensten Stationen seine verderbliche Wirksamkeit entfaltet. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 783.)

*Für die außerhalb Rußlands fast allerorten übliche Verarbeitung von ganz oder fast ganz invertzuckerfreien Rohzuckern treffen die gezogenen Schlüsse natürlich nicht zu.* λ

### Elektrolyse der Rüben- und Zuckersäfte.

Von Claassen.

Verf. bespricht die Vorschläge von Gurwitsch und zeigt, daß sie technische Vorteile und in Geld ausdrückbare Gewinne in keiner Weise

erhoffen lassen, so daß seine eigenen, früheren Ansichten vorerst zutreffend bleiben. (Ztschr. Zuckerind. 1904. 54, 1157.) λ

### Diffusion der Zuckerrohr-Bagasse nach System Cail.

Dieses Verfahren hat sich praktisch gut bewährt und soll gestatten, fast den ganzen Zucker der Bagasse zu gewinnen, ohne eine übermäßige Saftverdünnung herbeizuführen. (Journ. fabr. sucre 1904. 45, 45.) λ

### Siedepunkte reiner und unreiner Zuckerlösungen.

Von Claassen.

Diese Versuche, die im Laboratorium und im großen zu übereinstimmenden Ergebnissen führten, wurden unter Einleitung trockenen gesättigten Wasserdampfes vorgenommen, wodurch die Fehlerquellen aller älteren Versuche ausgeschlossen erscheinen. Bei Atmosphärendruck ergaben sich, für Konzentrationen von 10—92 Proz., für reine Zuckerlösungen folgende Siedepunkte:

|        |               |        |              |        |              |
|--------|---------------|--------|--------------|--------|--------------|
| c = 10 | . . . 100,1°  | c = 50 | . . . 101,8° | c = 80 | . . . 109,4° |
| 20     | . . . 100,3°  | 60     | . . . 103,0° | 85     | . . . 113,0° |
| 30     | . . . 100,6°  | 70     | . . . 105,6° | 90     | . . . 119,6° |
| 40     | . . . 101,05° | 75     | . . . 107,0° | 92     | . . . 124,0° |

Die für die Praxis wichtigen Siedepunkterhöhungen, für c = 5 bis 94, und für Lösungen von 100, 93, 83, 73 und 62 Reinheit, finden sich in einer besonderen Tabelle zusammengestellt. (Ztschr. Zuckerind. 1904. 54, 1159.) λ

„Plus-Ausbeute“ im Raffineriebetriebe. Von Molenda. Wesentlich Polemik gegen Segalevič. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 641.)

Rentabilität verschiedener Rohzucker. Von Segalevič. (Österr.-ungar. Ztschr. 1904. 33, 644.) Wesentlich Polemik gegen Gröger und Molenda, der kurz antwortet. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 649.)

Der Kostenpreis des Rohzuckers. Von B. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 13, 107.)

Ordnen des Wärmenetzes in Zuckerfabriken. Von Forstreuter. (Zentralbl. Zuckerind. 1904. 13, 156.)

Der Druck beim Zuckerrohr-Mahlen. Von L. Pellet. (Bull. Ass. Chim. 1904. 22, 317.)

Prüfung der Kohlen-Anlieferungen. Von Dosch. (D. Zuckerind. 1904. 29, 1869.)

Wiederaufleben der amerikanischen Schwefelindustrie. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 593.)

## 13. Farben- und Färberei-Technik.

### Über Monobromindigo.

Von A. Sansone.

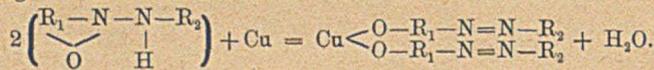
Rathjens Monobromindigo kann mit einigen kleinen Abänderungen ebenso wie gewöhnlicher Indigo auf Baumwolle gefärbt werden. Er gibt schöneres, lebhafteres und röteres Blau und ist auch reibechter als gewöhnlicher Indigo; dagegen konnte die Behauptung nicht bestätigt werden, daß er auch lichtechter sei; die Resultate widersprachen sich zum Teil, und in hellen Färbungen war er zweifellos weniger lichteucht. Gegen Chlor und den Bleichprozeß im ganzen zeigte sich der bromierte Indigo dem gewöhnlichen überlegen, und so ist mit Interesse zu konstatieren, daß Indigo, der Typus des echten Farbstoffs, durch Bromierung noch verbessert wird. (Rev. générale des mat. color. 1904. 8, 321.) x

### Über die Kupferverbindung des Paranitranilinrots.

Von W. Schaposchnikoff und V. Svientoslavski.

Die Untersuchung der braunen Kupferverbindung des Paranitranilinrots, des sogen. Paranitranilinbrauns, stieß wegen der Unlöslichkeit der braunen Verbindung sowohl in organischen, als auch in anorganischen Lösungsmitteln auf große Schwierigkeit, und es ergab sich die Notwendigkeit, die Reaktionsprodukte nach jeder Behandlung zu analysieren. Zur Kontrolle wurden *p*-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol und Benzolazo- $\beta$ -naphthol nebeneinander untersucht, wobei die Bestimmung der Kupferoxydmenge als ein sehr geeignetes Orientierungsmerkmal befunden wurde. Das 6 Std. mit ammoniakalischer Kupferlösung gekochte Paranitranilinrot enthielt 9,04 Proz. CuO, nach dem Auskochen mit 10-proz. Salzsäure noch 6,35 Proz. CuO, das nicht nitrierte Orange (Benzolazo- $\beta$ -naphthol) 10,61 Proz. bzw. 7,01 Proz. CuO. Die Einwirkung der Kupfersalze auf Oxyazofarbstoffe kann demnach nicht eine nur oxydierende sein, sondern das Kupferoxyd muß eine innige, bestimmte Verbindung mit dem Farbstoff bilden. Bei weiteren Versuchen ergab sich zunächst, daß Zusatz der Kupferlösung zur Naphthollösung weniger Kupferoxyd in den Farbstoff einführt als die Verkupferung der fertigen Azoverbindung, anscheinend wurde aber stets die gleiche Kupferverbindung gemischt mit wechselnden Mengen unverkupferter Substanz erhalten. Die Verkupferungsprodukte wurden deshalb zunächst mit Salzsäure und darauf bis zu ziemlich konstantem Kupfergehalt mit Toluol ausgekocht. Unter der Annahme, daß die so gereinigten Produkte noch 6,15 Proz. unverkupferter Rot bzw. 3,15 Proz. unverkupferter Orange enthielten, stimmten die Zahlen der Elementaranalysen für C, H, N und Cu recht

gut auf die Formeln  $(C_{10}H_{10}N_3O_3)_2Cu$  bzw.  $(C_{10}H_{11}N_2O)_2Cu$ , d. h. auf die der Kupfersalze des Paranitranilinrot und des entsprechenden nicht nitrierten orangefarbenen Azofarbstoffs. Zur weiteren Kontrolle wurde der Kupferlack des Rotes durch Kochen mit Salzsäure vollständig zersetzt und das Spaltungsprodukt mit Toluol ausgezogen; es kristallisierte dann aus der Toluollösung reines *p*-Nitrobenzoloazo- $\beta$ -naphthol vom Schmelzpunkt 249°. Was die praktischen Färbverfahren betrifft, so ist die ursprüngliche Methode von Caberti und Peco, die das Kupfernitrat der Diazolösung zugeben, die am wenigsten rationelle. In Goldovskys Verfahren, der das Kupfer der Naphtholösung zusetzt, bleibt die Reaktion sehr unvollständig, da das Einwirkungsprodukt nur 3–3,5 Proz. statt 12,2 Proz. CuO enthält. Am besten ist es, wie von K. Müller zuerst beschrieben wurde, das fertige Rot mit Kupferlösung zu kochen; wendet man dreimal frische Lösungen von Kupfersulfat 1:1000 unter Zusatz von etwas Essigsäure an, so ist die braune Farbe in 2 Std. vollständig und fleckenfrei entwickelt. Zur Klarstellung der Konstitution des Kupferlackes wurde auch noch die Acetylverbindung des Paranitranilinrot dargestellt und mit Kupfersulfat behandelt. Falls die Hypothese der Salzbildung richtig war, konnte das Acetylderivat mit Kupfersulfat nicht in Reaktion treten. In der Tat wurde die Acetylgruppe abgespalten. Berücksichtigt man den Umstand, daß die Verkupferung in ammoniakalischer Lösung, welche oxydierend wirkt und die am Stickstoff hängenden Wasserstoffatome daher besonders leicht abspaltet, vor sich geht, so erklärt die folgende Formel die Verkupferung der Azofarbstoffe am besten:



(Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1904. 3, 422.)

### Über die Zusammensetzung des Gentianins.

Von J. Formánek.

Geigys Thiazinfarbstoff Gentianin gilt in der Literatur für einheitlich und zwar als asymmetrisches Dimethylthionin. Die spektroskopische Untersuchung ergab jedoch, daß es kein Dimethylthionin, sondern nur ein Gemisch von Methyleneblau und Lauthschem Violett (Thioninchlorid) ist. Asymmetrische Dimethylthioninchloride, welche durch gemeinsame Oxydation von *p*-Amidodimethylanilinthiosulfosäure und Anilinchlorhydrat oder von *p*-Phenylendiaminthiosulfosäure und Dimethylanilinchlorhydrat hergestellt wurden, zeigten tatsächlich ein ganz anderes spektroskopisches Verhalten als das technische Gentianin und als ein nach den Angaben des bezüglichen Patentes hergestelltes Präparat. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1904. 3, 409.)

### Fixationsformen der primären Metallbeizungen.

Von P. Heermann.

Seine Untersuchungen über die primäre Beizung der Seide fortsetzend, kommt Verf. zu folgender Feststellung: Die primär fixierten Zinn-, Eisen-, Chrom- und Tonerdebeizungen werden durch genügend gründliches Waschen, selbst mit kaltem Wasser, nicht als basische Salze, sondern als säurefreie Metalloxyhydrate auf der Faser fixiert. (Färber-Ztg. 1904. 15, 325, 345.)

### Über Seide und Wolle als Farbstoffbildner.

Von H. Pauly und A. Binz.

Daß Diazokörper nicht nur mit den üblichen Komponenten Farbstoffe bilden, erkennt man an der Färbung von Haut und Fingernägeln bei Berührung mit sodaalkalischen Diazolösungen und der Gelbfärbungen der Seide mit ihnen (z. B. D. R. P. 82446 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik). Doch war die Ursache dieser Färbvorgänge bisher dunkel. Es hat sich nun gezeigt, daß unter den Spaltkörpern des Eiweißes das Tyrosin und Histidin befähigt sind, mit Diazoniumkörpern unter Farbstoffbildung zu kuppeln. Ersteres verdankt diese Fähigkeit einem Phenolrest, letzteres wahrscheinlich einem Imidazolkern. Tyrosin gibt in sodaalkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure eine tiefrote, Histidin eine dunkelkirschrote Lösung; in saurer Lösung sind beide Farbstoffe orangegelb. Beide färben Wolle im sauren Bade, ohne daß dieses erschöpft wird. Als Amidosäuren sind sie sehr wasserlöslich und lassen sich nicht aussalzen. Keiner der anderen untersuchten Eiweißspaltkörper ist zur Farbstoffbildung befähigt, und letztere erfolgt selbst dann, wenn Tyrosin und Histidin sich noch in eiweißartiger Bindung befinden. Nun enthalten Keratin und Fibroin mehr oder weniger Tyrosin, aber kein Histidin, und demnach verursacht Tyrosin die Färbung der Nägel, Haare und Seide durch Diazokörper. Auch Wolle enthält Tyrosin, aber weniger als Seide, und gab mit dieser übereinstimmende, wenn auch schwächere Färbungen, welche durch vorheriges Kochen der Wolle mit 4 Proz. ihres Gewichtes an Schwefelsäure verstärkt werden. Rohseide färbt sich dunkler als abgekochte Seide, und die beim Abkochen erhaltene Bastseife gibt mit Diazolösungen starke Tyrosinfärbung. Aus der Erkenntnis, daß Seide und Wolle infolge ihres Tyrosingehaltes wie Phenole reagieren, ergeben sich noch andere Möglichkeiten der Farbstofferzeugung. Da Phenole zusammen mit *p*-Diaminen oxydiert Indophenole oder Oxazine

liefern, so wurde eine 0,05-proz., mit Natriumacetat und Essigsäure versetzte Lösung von salzsaurem Dimethyl-*p*-phenylendiamin bei Gegenwart von Wolle und Seide tropfenweise mit verdünntem Bromwasser oxydiert. Die Flüssigkeit färbte sich karmoisinrot, die Fasern dagegen nahmen einen ganz davon abweichenden schiefergrauen Ton an, der mit dem Diamin allein oder den Fasern allein nicht erhalten wurde. Dagegen schied sich bei Ersatz der Fasern durch Tyrosin ein dunkler, in Nuance den Faserfärbungen entsprechender Farbstoff aus. 1,4-Amidonaphthol verhielt sich ähnlich. Stets wurde die Seide stärker als die Wolle gefärbt. Diese Färbungen ähneln denen, die E. Erdmann auf Haaren und Federn mit Lösungen von *p*-Diaminen und *p*-Amidophenolen durch Oxydation hervorruft (D. R. P. 47349), und auch diese dürften auf Tyrosinreaktionen zurückzuführen sein. Diese Untersuchungen erhellen von neuem die Notwendigkeit, zwecks Aufstellung von Färbetheorien auch die Spaltstücke der Eiweißfasern und ihr Verhalten gegen Farbstoffe zu studieren. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1904. 3, 373.)

### Über die Theorie des Färbens.

Von Ed. Knecht.

Bei zahlreichen sauren Farben ist festzustellen, daß sie, in starkem Überschuß auf Wolle gefärbt, im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte und nicht in zufälligen Mengen aufgenommen werden, wie bei einer größeren Zahl Farbstoffe von analoger oder homologer Zusammensetzung festgestellt wurde. Für die Untersuchung eignete sich des Verf. Methode, Nitrofarbstoffe und Azofarbstoffe mit Titanchlorür  $TiCl_3$  zu titrieren, besonders gut, und die Untersuchung blieb daher hier auf diese beiden Farbstoffgruppen beschränkt. Verf. bestätigt mittels Titration mit  $TiCl_3$  seine frühere Feststellung, daß Wolle, mit überschüssigen Mengen von Pikrinsäure  $C_6H_2(NO_2)_3OH$  und Naphtholgelb S in Form des Kaliumsalzes  $C_{10}H_4(NO_2)_2(OK)(SO_3K) + 1\frac{1}{2}H_2O$  gefärbt, 12,58 Proz. Pikrinsäure und 20,80 Proz. Naphtholgelb S aufnimmt, während 12,58 Proz. Pikrinsäure 21,38 Proz. Naphtholgelb S entsprechen. Gleiche molekulare Verhältnisse wurden festgestellt bei Orange G und Kristallponceau, den Azofarbstoffen aus G-Salz und diazotiertem Anilin bzw.  $\alpha$ -Naphthylamin; die Molekulargewichte sind 452 bzw. 502, und beim Färben der Wolle mit überschüssigem Farbstoff und dementsprechenden Überschuß an Schwefelsäure (30 Proz. vom Gewichte der Wolle) in der 100-fachen Menge Wasser ergaben sich folgende Zahlen:

| Farbstoff.                | Angewandte Menge. Proz. | Aufgenommen von der Faser. Proz. | Berechnet aus Orange G. Proz. |
|---------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Orange G . . . . .        | 50 . . . . .            | 16,24 . . . . .                  | —                             |
| Kristallponceau . . . . . | 50 . . . . .            | 18,23 . . . . .                  | 18,02                         |
| Orange G . . . . .        | 25 . . . . .            | 15,68 . . . . .                  | —                             |
| Kristallponceau . . . . . | 25 . . . . .            | 17,42 . . . . .                  | 17,40                         |

Ebenso verhielten sich Ponceau 2G und Xylidinscharlach 3R, die Azofarbstoffe aus R-Salz und diazotiertem Anilin, bzw. *m*-Xylidin, Orange II und Echtröt A, die Azofarbstoffe aus  $\beta$ -Naphthol und diazotierter Sulfanilsäure, bzw. Naphthionsäure, Echtsäurefuchsin B, d. i. Benzolazo-H-Säure, und der analoge Farbstoff  $\alpha$ -Naphthylaminazo-H-Säure. Abweichend von der Pikrinsäure verhielten sich die höheren Homologen Trinitrokresol und Trinitroxyleneol, stimmten aber untereinander überein; es ist hier zu bemerken, daß diese 2 Nitrokörper sich nicht glatt mit Titanchlorür titrieren lassen. Bei Kristallponceau wurde noch festgestellt, daß es in Mengen bis zu 15 Proz. Farbstoff glatt von der Wollfaser aufgenommen wird; bei Anwendung größerer Prozentsätze bleiben steigende Mengen im Bade zurück, von 25 Proz. werden nur 17,3 Proz., von 50 Proz. nur 18,2 Proz. aufgenommen, jeweils auf das Gewicht der Wolle berechnet. Durch diese analytischen Zahlen erfährt die wiederholt ausgesprochene Ansicht des Verf., daß dem Färben der Wolle chemische Prozesse zu Grunde liegen, starke Bestätigung. Zu entscheiden bleibt noch, ob Salzbildung oder Ringkondensation oder andere Reaktionen stattfinden; möglicherweise verhalten sich die einzelnen Gruppen in dieser Beziehung verschieden, was sogar für die sauren und basischen Farben wahrscheinlich ist. Die Wirkung der Schwefelsäure beim Färben mit sauren Farben kann zweifellos, wie vom Verf. früher und von Sisley nachgewiesen worden ist, nicht in einem Abscheiden der Sulfosäure des Farbstoffs aus ihrem Natriumsalz bestehen, auch nicht in einer Bildung von Lanuginsäure, da ihre Menge hierfür nicht ausreicht. Jedoch dürfte die Schwefelsäure wohl Zwischenstufen zwischen der Wolle und Lanuginsäure erzeugen, welche die Farbstoffe fixiert. Nachgewiesen wurde, daß die freie Säure des Echtrötes in Abwesenheit von Schwefelsäure kaum besser als ihr Natriumsalz färbt. Der Umstand, daß die Wassermenge beim Färben der sauren Farben auf Wolle in weiten Grenzen schwanken kann, ohne den Färbvorgang wesentlich zu beeinflussen, spricht gegen Witts Lösungstheorie. Jedoch ist es wahrscheinlich, daß sich der beim Färben sich bildende Farblack in Gestalt einer starren Lösung in der Faser befindet. Gegen eine reine Lösungstheorie spricht auch der Umstand, daß die Löslichkeit eines Farbstoffs in keinem Verhältnis zu seiner Aufnahme durch die Faser steht. Versuche bezüglich des Färbens der Baumwolle mit direkten Farben ergaben keine den

obigen analogen Verhältnisse, vielmehr scheinen diese den Regeln des Verteilungssatzes zu folgen. Als Einleitung zu dieser Mitteilung gibt Verf. eine Übersicht über die seit seiner ersten 1888 veröffentlichten Arbeit über die Theorie des Färbens von ihm und anderen gemachten Studien über diesen Gegenstand. (Journ. Soc. Dyers and Colour. 1904. 20, 238.) *u*

Zinkoxydreserven unter Prud'homme-Schwarz. Von E. Lauber. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1904. 3, 417.)

Über die Bastzellen aus dem Hypokotyl der Flachspflanze. Von A. Herzog. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1904. 3, 402, 419.)

Über die Hutfärberei. Von Th. Brandt. (Textil- u. Färberei Ztg. 1904. 2, 365.)

#### 14. Berg- und Hüttenwesen.

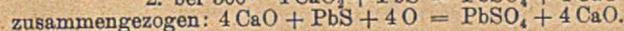
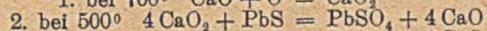
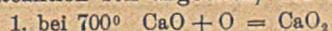
##### Die Verwendung von trockenem Gebläsewind im Hochofenbetrieb.

James Gayley<sup>6)</sup> hat auf dem Isabella-Hochofenwerke zu Etna bei Pittsburg sehr interessante Versuche über die Trocknung von Gebläsewind und die Wirkung des trockenen Windes beim Hochofenbetrieb angestellt. Während sonst der Hochofenbetrieb nach allen möglichen Richtungen Verbesserungen erfahren hat, bläst man heute noch den Wind mit wechselndem Feuchtigkeitsgehalt in den Hochofen wie in alter Zeit. Die in den Hochofen geblasenen Luftmengen sind nicht unbedeutend; während 3240 kg Beschickung auf 1 T. Eisen kommen, werden 5270 kg Wind für dieselbe Menge verbraucht; während aber erstere in ihrer Zusammensetzung kaum um 10 Proz. schwankt, wechselt der Feuchtigkeitsgehalt der Luft an demselben Tage manchmal von 20—100 Proz. Der Hochofenbetrieb ist also vom Wetter nicht unabhängig. Durch ganz trocknen oder wenigstens gleichmäßig feuchten Wind muß sich auch ein ganz gleichmäßiger Betrieb erreichen lassen. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft auf den Pittsburger Werken beträgt in den Wintermonaten 6—7 g, im Sommer 11—16,8 g in 1 cbm, so daß in einem Hochofen stündlich 277 l bis 900 l Wasser mit der Luft eingeblasen werden. Weitere Beobachtungen haben nun ergeben, daß die Feuchtigkeit im Gebläsemaschinenhause fast das ganze Jahr zwischen 10 und 15 g beträgt, so daß der Unterschied zwischen Sommer und Winter nicht groß ist. Gayley hat sich nun für die Trocknung der Luft durch Abkühlung entschieden und hat eine derartige Einrichtung auf dem genannten Werke in Betrieb. Die Windtrocknungsanlage besteht aus Ammoniakkompressoren, Kondensatoren und dem Kühlräume. Der Hochofen wurde mit einem Satz von 4590 kg Koks (mit 10,5—12,5 Proz. Asche), 9000 kg Erz (50 Proz. Mesabaerz, 50 Proz. weichem Roheisenstein) und 2250 kg Kalkstein betrieben. Man ersetzte erst  $\frac{1}{3}$  der Windmenge durch getrockneten Wind, sofort wurden die Formen heller und die Schlacke heißer, man vermehrte die Erzichten und ersetzte allen Wind durch trocknen. Die Beschickung bestand dann aus 4590 kg Koks, 10800 kg Erz und 2700 kg Kalkstein. Mit atmosphärischer Luft erzeugte der Ofen 311—392 t bei einem Koksverbrauche von 904 bis 1043 kg Koks, mit trockner Luft betrug die Erzeugung 403—525 t mit einem Koksverbrauche von 658—878 kg. Zuletzt wurden durchschnittlich 459 t mit einem Koksverbrauche von 778 kg erreicht; in dieser Zeit betrug der Wassergehalt 13 g und ging in der getrockneten Luft auf 4 g herunter. Die Umdrehungszahl der Gebläsemaschine mußte vermindert werden; dies bewirkte wieder eine Steigerung der Windtemperatur um 66°. Während das Hochofengas vorher 22,3 Proz. Kohlenoxyd und 13 Proz. Kohlensäure gehabt hatte, bei einer Durchschnittstemperatur von 280°, hatte es mit trockenem Winde 19,9 Proz. Kohlenoxyd und 16 Proz. Kohlensäure und 190°. Der Staubverlust des Feinerzes ging von 5 Proz. auf 1 Proz. zurück. Die im Gebläsemaschinenhause erzielte Ersparnis an Betriebskraft scheint größer zu sein als der Kraftbedarf der Trockenanlage. Gayley glaubt, daß das Trockenluft-Verfahren auch beim Bessemerprozesse große Vorteile bringen müsse. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 1289.) *u*

##### Der Huntington-Heberlein-Prozeß.

Von Donald Clark.

Das Verfahren beruht darauf, Bleiglanz dadurch zu entschweffeln, daß man letzteren mit Kalk mischt und Wind durch das Gemisch bläst. Ist die Temperatur auf Dunkelrotglut, so ist keine Wärmezufuhr mehr nötig, weil die Reaktion selbst eine Menge Wärme liefert. Nach dem Patent mischt man Kalk und Bleiglanz zusammen, erhitzt auf 700° und kühlt dann auf Dunkelrotglut ab, dabei wird Sauerstoff abgegeben, und gleichzeitig entwickelt sich schweflige Säure. Zu diesem Zeitpunkt preßt man Luft durch das Gemisch, die Temperatur steigt, und der Sauerstoff wirkt auf das Bleisulfid, an schwefliger Säure reiche Gase gehen fort, das Gemisch beginnt zu schmelzen zu einem Gemenge von Bleioxyd und Gangart. Die Reaktion soll angeblich, wie folgt, verlaufen:



Weiter wirkt Bleisulfid auf das Sulfat ein:



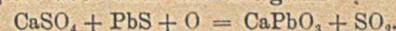
Die angegebenen Reaktionen entsprechen wahrscheinlich nicht den wirklichen Vorgängen. Verf. stellt folgende Formeln auf:



Das Calciumsulfid oxydiert sich zu Sulfat und gibt mit Bleioxyd Calciumplumbat:



Calciumsulfat reagiert aber auch mit Bleiglanz:



Bis zu gewissem Grade können auch Eisen- und Manganoxyde ähnlich wie der Kalk wirken, namentlich bei Mischherzen mit Blende kann diese ebenso entschweffelt werden wie Bleiglanz. Der Prozeß ist jetzt bei einer Reihe von Hütten in Australien (auf dem Kontinent schon seit längerer Zeit) eingeführt. Verf. beschreibt die Ausführung auf den einzelnen Werken (was bei uns geheim gehalten wird) genauer. Meist werden zerkleinerter Kalk, Bleiglanz und Zuschläge gemischt und in beliebigem Röstofen erhitzt, wobei rund die Hälfte Schwefel herausgeht, das körnige Produkt wird noch heiß in den Huntington-Heberlein-Konverter, ein konisches Eisengefäß, eingebracht und Preßluft durchgeblasen. Das Verfahren dauert 2—4 Std. und entschweffelt von 10 auf 1 Proz., die zusammengefrittete Masse wird durch Drehen des Gefäßes ausgeschüttet, zerschlagen und geht zum Hochofen. Obwohl ziemliche Schwefelmengen zurückbleiben, so wird doch kein Bleistein gebildet. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 630.) *u*

##### Einteilung und Bewertung des Gießereiroheisens.

Von O. Simmersbach.

Zur Erzielung größerer Sicherheit in der Gießereipraxis ist eine genaue und richtige Bewertung der Gießereiroheisensorten notwendig; diese wird sehr erschwert dadurch, daß die Numerierung und Markenbezeichnung je nach der Herkunft stark wechselt. Die Unterscheidung nach Grob- und Feinkorn gründet sich auf mehr oder weniger starke Graphitausscheidung. Verf. erläutert das Zustandekommen der Graphitausscheidung in ihrer Abhängigkeit vom Siliciumgehalt und bespricht die Nebenumstände, welche die Graphitausscheidung beeinflussen. Siliciumreiche Roheisensorten (4 Proz. Si) haben häufig dasselbe Feinkorn wie Eisen mit  $1\frac{3}{4}$  Proz. Si. Ähnlich wie hoher Siliciumgehalt vermindert Schwefel den Gesamtkohlenstoffgehalt und verhindert die Graphitbildung. Weiter wird der Einfluß der Überhitzung im Hochofen und der Abkühlung auf die Graphitbildung besprochen. Das Bruchaussehen ist also kein Mittel zur Bewertung des Gießereiroheisens. Chemisch spielt das Silicium die Hauptrolle, indem sich hiernach die Härte und die Höhe des Brucheisenzusatzes richten. Je mehr Silicium und demnach Graphit vorhanden ist, desto weicher ist der Guß. Sehr weiche Gußstücke enthalten 3,00—2,30 Proz. Si, sehr harte 1,30—1,00 Proz. Je mehr Silicium im Gießereisen ist, desto öfter läßt es sich umschmelzen, ohne weiß zu werden, und desto mehr Bruch Eisen kann zugesetzt werden. Chemisch ist nur noch das Mangan von Interesse, es wirkt gegen die Graphitausscheidung, hält aber infolge eigener Oxydation beim Umschmelzen das Roheisen länger grau. Die Kenntnis des Siliciumgehaltes genügt im allgemeinen für die Bewertung des Gießereiroheisens. Verf. bespricht dann die Einteilung nach Nummer je nach dem Siliciumgehalte und weist nach, daß die Bevorzugung britischen Roheisens für Gießereizwecke ganz unbegründet ist, denn im englischen Eisen ist der Schwefelgehalt höher, der Überschuß von Mangan ist unnütz, und der Gesamtkohlenstoffgehalt ist geringer als bei deutschen Marken. Unsere Hochofen liefern für jeden Spezialzweck eine ganz bestimmte Roheisensorte, was Verf. genauer erläutert. (Glückauf 1904. 40, 1462.) *u*

Kupolofengebläse. Nach Thomas West. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 1324.)

#### 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

##### Übergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumelektrode, ein Beitrag zur Kenntnis der Ventil- und Drosselzelle.

Von Fr. Fischer.

Die Ventilwirkung der Aluminiumanode tritt in den Lösungen der Schwefelsäure, der Sulfate, Phosphate und den Seifenlösungen auf, sie fehlt in den Lösungen der Chloride, Bromide und Jodide, der freien Phosphorsäure usw. Während bei den letzteren Körpern Aluminium als Anode in Lösung geht und an ihr sich zugleich Wasserstoff entwickelt, bildet sich in jenen eine Schicht aus Aluminiumhydroxyd, das nach Norden<sup>7)</sup> die Zusammensetzung  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  hat. Es war nun darüber zu entscheiden, ob der Ventilwirkung ein Übergangswiderstand oder ein Polarisationsvorgang zu Grunde liegt; zu diesem Zwecke stellte Verf. neue Versuche an. Da im sauren Elektrolyten die Aluminiumelektrode den Stromdurchgang nur bis zu einer Klemmenspannung von 20 V., im neutralen oder alkalischen dagegen bis zu einer solchen von 100 V. verhindert, so untersuchte Verf. zunächst den Einfluß der Temperatur und fand, daß die Ventilwirkung versagt, sobald der Siedepunkt des Elektrolyten erreicht ist, die Haut durch den entstehenden Wasserdampf durchblasen wird. Durch künstliche Kühlung der Elektroden war es

<sup>6)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1904. 23, 1056.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 307.

möglich, die Ventilwirkung in Schwefelsäurelösung bis zu Spannungen von 200 V. zu steigern. Die günstigere Wirkung neutraler und alkalischer Elektrolyte dürfte in ihrer geringeren Durchlässigkeit für den Strom zu suchen sein. Weiter ergaben die Versuche, daß der hohe anodische Spannungsverbrauch der Aluminiumelektrode im wesentlichen durch Übergangswiderstand hervorgerufen wird, daß die anodische Polarisation an ihm nur mit einem Betrage beteiligt ist, wie er einer gewöhnlichen Sauerstoffpolarisation zukommt. Die Dicken der ausgewachsenen Häute wurden den Spannungen proportional gefunden, und vielleicht wird die Ventilwirkung noch dadurch erhöht, daß an der Anode die die Haut bildende Schicht durch Osmose austrocknet und sich anlegt, während sie an der Kathode durch Aufquellen gelockert wird. (*Ztschr. Elektrochem.* 1904. 10, 869.) *d*

### Zur Theorie

#### der Metallabscheidung aus stark bewegten Elektrolyten.

Von R. Amberg.

Die vom Verf. in einer früheren Arbeit<sup>8)</sup> über die Elektroanalyse unter Anwendung rotierender Elektroden zur Erklärung der beobachteten Vorgänge vorgeschlagene Annahme virtueller Größen hat sich als unnötig herausgestellt. Sie läßt sich auf die von Nernst aufgestellte, von Brunner<sup>9)</sup> bestätigte Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten zurückführen. Es ergibt sich daraus, daß die Geschwindigkeit der Ausfällung gleich der der Auflösung wird, wenn die Konzentration des Metalles in unmittelbarer Nähe der Kathode nahezu null ist, die dazu gehörige Polarisationsspannung gibt dann die Nernstsche Theorie. Ist diese Spannung eingetreten, so wächst eine Zeitlang die Stromstärke nicht mehr merklich mit ihr, bis das Zersetzungspotential eines andern Ions erreicht ist, dessen Abscheidung nunmehr wieder ein Ansteigen des Stromes ermöglicht. Bedingen sich demnach Konzentration und Stromstärke gegenseitig, so kann man die Diffusion durch Temperaturerhöhung und Steigerung der Rührgeschwindigkeit beschleunigen, oder im Falle, daß das Kation schneller als das Anion wandert, durch Zusatz eines Salzes von gleichem Anion. Günstig wirkt ferner die Größe der Berührungsfläche der heterogenen Phasen, und das spricht für die Anwendung von Schalenkathoden. Die Ergebnisse einiger Versuche zur Bestätigung des Gesagten werden sodann mitgeteilt, endlich wird die Wirkungsweise des Druckes, den die sehr schnell rotierende Flüssigkeit auf die Kathode ausübt, besprochen. (*Ztschr. Elektrochem.* 1904. 10, 853.) *d*

#### Schnellkupferplastik ohne Umrührung und Erwärmung.

Von S. von Maximowitsch.

Bisher war es in der Schnellkupferplastik nötig, den Elektrolyten stark umzurühren oder zu erwärmen, wenn ein dunkler, spröder oder sandiger Niederschlag vermieden werden sollte. Verf. erreicht den nämlichen Zweck, indem er die Elektroden horizontal übereinander, die Anode oben, anordnet, den von dieser abfallenden Schlamm aber durch ein zwischen die Elektroden gespanntes Seidengewebe auffängt. (*Elektrochem. Ztschr.* 1904. 11, 165.)

Ob sich das nicht neue Verfahren in die Technik einbürgern kann, wird lediglich von den Kosten bei längerem Betriebe abhängen. *d*

#### Material und Form der rotierenden Kathode.

Von H. E. Medway.

Aus den angestellten Versuchen ergibt sich, daß der Silbertiegel in ökonomischer Hinsicht ohne Aufgabe der Genauigkeit für den Platin-tiegel als rotierende Kathode bei der elektrolytischen Bestimmung des Kupfers verwendet werden kann. Die Leichtigkeit dagegen, mit welcher der Nickeltiegel sowohl während des analytischen Verfahrens, wie auch bei der folgenden Entfernung des Niederschlages angegriffen wird, steht der Einführung dieses Metalles als rotierende Kathode im Wege. Ferner ist nach den vom Verf. gemachten Erfahrungen eine Scheibe als rotierende Kathode, wie sie Shepherd empfiehlt<sup>10)</sup>, weniger brauchbar als ein Tiegel. Nicht nur, daß die Platte aus Platin das niedergeschlagene Kupfer schlechter festhält als der Tiegel, es entstehen auch Schwierigkeiten bei der Handhabung der Scheibe, welche das Trocknen und Wägen des Niederschlages auf ihr zu einer verhältnismäßig ungenauen Manipulation werden lassen. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1904. 42, 110.) *d*

#### Die elektrolytische Reduktion aromatischer Ester.

Von C. Mettler.

Verf. suchte eine Methode zu schaffen, welche gestattet, durch Reduktion von aromatischen Säuren direkt zu den entsprechenden Alkoholen zu gelangen, und hat gefunden, daß aromatische Ester, die zweckmäßig an Stelle der freien Säuren gewählt werden, befähigt sind, durch elektrolytische Reduktion Wasserstoff aufzunehmen und in Verbindungen überzugehen, denen die Eigenschaften der Ester nicht mehr zukommen. So wird Benzoesäuremethylester durch die Reduktionswirkung einer Bleikathode in schwefelsaurer alkoholischer Lösung bei

genügender Stromzufuhr in eine unverseifbare Flüssigkeit übergeführt, die in zwei Fraktionen zerlegbar ist, deren eine sich als Benzylalkohol erwies, während die andere alle Eigenschaften des Benzylmethyläthers zeigt. — Bei den Halogenbenzoesäuren wird durch die elektrolytische Reduktion nicht das Halogen, wie bei der gewöhnlichen Reduktion mit Natriumamalgam, durch Wasserstoff ersetzt, sondern es wird die veresterte Carboxylgruppe durch Wasserstoff angegriffen, wodurch diese Verbindungen vorwiegend in Halogenalkyläther übergehen, während die Alkoholbildung in den Hintergrund tritt. So wird *o*-Chlorbenzoesäureäthylester zu *o*-Chlorbenzyläthyläther und *o*-Chlorbenzylalkohol usw. umgewandelt. Durch passende Oxydationsmittel lassen sich diese Verbindungen leicht zu Halogenbenzaldehyden oxydieren, denen deswegen ein Interesse zukommt, weil manche in nahen Beziehungen zu technisch wichtigen Farbstoffen stehen. (*D. chem. Ges. Ber.* 1904. 37, 3692.) *d*

#### Ein unverbrennbares Isoliermittel für Leitungsdrähte.

Die Teler Heany Developing Co. in New York benutzt zu diesem Zwecke Asbestfasern, die sie mit einem Kite überzieht, welcher dem Druck und der Wärme widersteht. (*L'Electricien* 1904. 27, 319.) *d*

#### Der gegenwärtige Stand der Kraftentnahme aus dem Niagara.

An der Ausnutzung der Wasserkraft des Niagara sind gegenwärtig fünf Gesellschaften beteiligt, zwei auf amerikanischer, drei auf kanadischer Seite. Sie sind in folgender Tabelle mit der Zahl der entnommenen Pferdestärken und dem ihnen zur Verfügung stehenden Aktienkapital aufgeführt:

| Auf amerikanischer Seite: |                       |               |                            |
|---------------------------|-----------------------|---------------|----------------------------|
| Niagara Falls Power       | entnimmt 200000 P.S., | Aktienkapital | 800000000 M,               |
| N. F. Hyd. P. & Mfg.      | " 100000 "            | " "           | 100000000 "                |
| Auf kanadischer Seite:    |                       |               |                            |
| Toronto Niagara Power     | entnimmt 125000 P.S., | Aktienkapital | 80000000 M,                |
| Canadian Niagara Comp.    | " 100000 "            | " "           | 70000000 "                 |
| Ontario Power Co.         | " 225000 "            | " "           | 30000000 "                 |
| Zusammen:                 |                       | 750000 P.S.,  | Aktienkapital 530000000 M. |

Die amerikanischen Gesellschaften gedenken, die Größe der entnommenen Kräfte nicht mehr zu erhöhen, die kanadischen werden erst in nächster Zeit so weit sein, die angegebenen Zahlen zu verwirklichen. (*Electrical World and Engin.* 1904. 44, 682.) *d*

#### Die Energieverluste im Metallmantel von Drehstromkabeln.

Von J. T. Morris.

Verf. hat die Energieverluste im Bleimantel eines Drehstromkabels mit Hilfe des Drehmomentes ermittelt, welches die vom Drehfelde des Kabels in der Metallhülle erzeugten Wirbelströme verursachen, wenn die Isolation zwischen Leiter und Hülle entfernt und die letztere drehbar aufgehängt wird. Die Verluste ergaben sich proportional dem Quadrate der Stromstärke und der Frequenz und nahmen wie die 0,7. Potenz der Manteldicke zu. Eine Eisenarmierung ließ die Energieverluste noch um 70—75 Proz. wachsen. Der Verlust ist indessen gering und macht nur  $\frac{1}{3}$  Proz. des Energieverlustes in den Kupferdrähten aus. (*Lond. Electrician* 1904. 53, 782.) *d*

#### Elektrischer Lichtbogen von großer Fläche nach Chr. Birkeland.

Um bei der Herstellung chemischer Verbindungen aus Gasgemengen durch elektrische Ladungen die Wirkung des Lichtbogens zu erhöhen, verwendet Birkeland schwingende Elektroden, die sich in einem Magnetfelde befinden. Der sich bei der Bewegung der Elektroden bildende Lichtbogen wird dann durch das Feld zu einer Lichtscheibe ausgebreitet. (*Österr. Ztschr. Electrotechn.* 1904. 22, 649.) *d*

#### Untersuchung eines Climax-Akkumulators.

Von G. Hommel.

Verf. hat einen Climax-Akkumulator von der Berliner Akkumulatoren- und Elektrizitätsgesellschaft nach neuer Herstellungsart der positiven Platten untersucht und teilt die die Versuchsergebnisse enthaltenden Tabellen nebst deren graphischer Darstellung ausführlich mit. (*Elektrochem. Ztschr.* 1904. 11, 157.) *d*

#### Silvey-Akkumulatoren-Batterie.

Die aus Antimonblei bestehenden Platten sind mit gewöhnlicher Paste versehen, aber horizontal übereinander gelegt, indem zwischen je zwei Platten poröse Diaphragmen gebracht werden. Über ihre Haltbarkeit ist nur gesagt, daß sie ihre Kapazität viele Jahre hindurch bewahren. (*Electrical World and Eng.* 1904. 44, 700.) *d*

Das Bleichertsche Elektrohängbahn-System. Von G. Dieterich. Beschreibung der zum Transport von Massegütern getroffenen Einrichtung. (*Electrotechn. Ztschr.* 1904. 25, 953.)

Die Darstellung von Stickstoffsauerstoffverbindungen auf elektrischem Wege. Von O. Kausch. Zusammenstellungen der patentierten Verfahrensweisen. (*Elektrochem. Ztschr.* 1904. 11, 135.)

Weitere Untersuchungen über die rotierende Kathode. Von H. E. Medway. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1904. 42, 114.)

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 191.

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 118.

<sup>10)</sup> Journ. phys. Chem. 1903. 7, 508.