

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 31. Dezember 1904.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 105.)

No. 31. Jahrgang XXVIII.

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

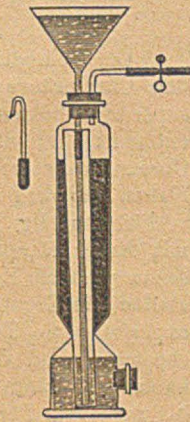
Abdruck dieser Original-Exzerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Ein billiger Kippscher Apparat.

Von F. Southerden.

Verf. benutzt einen „Kalkturm“ und stellt in diesen in der Mitte ein weithalsiges Rohr hinein, welches durch die Einschnürung am Turm lose hindurchgeht. Dadurch wird verhindert, daß feste Körperchen in den unteren Raum eintreten, wenn man Zink, Marmor oder Eisensulfid einfüllt, nachdem das Mittelrohr eingestellt ist, und während dieses mit einem Glasstab verschlossen wird. Das Abflußrohr eines Trichters wird etwas ausgezogen und ein Stück Glasrohr derart daran befestigt, daß es bis auf den Boden des Turmes reicht. Um Säure nachzufüllen, wenn die im Apparat befindliche erschöpft ist, wird diese in den Trichter hineingeblasen und ausgegossen. Das Stück Glasstab mit Kautschukkappe dient im Bedarfsfalle als Stopfen für den Trichter und für das äußere Rohr beim Eintragen von Zink. Natürlich lassen sich auch ein Hahntrichter und eine Hahnröhre als Gasableitungsrohr benutzen. (Chem. News 1904. 90, 286.)  $\gamma$



### Über das Atomgewicht des Jods.

Von P. Köthner und E. Aeuer.

Aus den von den Verf. ausgeführten Analysen des Jodsilbers berechnet sich das Atomgewicht 125,984, aus den Synthesen von Jodsilber 126,026 und 126,011. Das Ergebnis der von den Verf. bewirkten Synthesen des Jodsilbers führt erstere zu der Überzeugung, daß die aus den Analysen gewonnene Zahl nicht das wahre Atomgewicht des Jods darstellt. Wie die Synthese des Jodsilbers auf trockenem Wege beweist, kann das Atomgewicht des Jods nicht kleiner sein als 126,01 (126,96), und in Anbetracht der geringen Fehlerquellen dieser Methode halten die Verf. es nicht für ausgeschlossen, daß es um 0,01–0,02 Einheiten höher liegt, daß also der aus der Synthese auf nassem Wege erhaltene Wert 126,03 (126,98 für  $O = 16$ ) der wahrscheinlichste ist. Das Mittel aus allen Bestimmungen (die Summe der Analysen mit den Synthesen gleich bewertet) ist 126,01 (126,96). Das Endergebnis der von den Verf. unternommenen Arbeiten ist also eine Bestätigung der von Ladenburg und Scott gefundenen höheren Zahl, welche nach den Erfahrungen von der bisher angenommenen um 0,13 Einheiten abweicht. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 337, 123.)  $\delta$

### Die Zinnamalgame.

Von W. J. van Heteren.

Aus der Bestimmung der Schmelzkurve, der Konzentration der festen Amalgame, dem elektromotorischen Verhalten der Zinnamalgame und auf Grund der Betrachtungen über die Gestalt der Erstarrungskurve der Amalgame von 0,04–100 Atomprozent Zinn usw. haben sich folgende Resultate ergeben: 1. Im flüssigen Zustande mischen sich Zinn und Quecksilber in jedem Verhältnis. 2. Die Anfängerstarrungspunkte dieser Gemenge steigen von Zinn bis Quecksilber herab und bilden zwei Linien: Die erste läuft von  $231,6^\circ$  bis  $-34,5^\circ$  für Konzentrationen von 100–0,3 Atomprozent Sn; die zweite von  $-34,5^\circ$  bis  $-38,6^\circ$  von 0,3–0 Proz. Sn. 3. Die erste Linie verläuft bis  $120^\circ$  fast gerade, biegt sich dann bis  $40^\circ$  und fällt weiter schräg nach unten. Infolgedessen ist bei niederen Temperaturen der Gehalt an Zinn in den gesättigten flüssigen Amalgamen sehr minimal. 4. Aus den flüssigen Amalgamen, welche zur ersten Linie gehören, setzt sich entweder reines Zinn ab oder Zinn mit sehr wenig Quecksilber. Bei  $25^\circ$  sind für die feste Phase auf analytischem Wege 94, auf elektrischem Wege 99 Atomprozent Zinn gefunden. 5. Die Potentialdifferenzen der Amalgame von 0,001–100 Atomprozent Zinn sind bei  $25^\circ$  gemessen worden, gegenüber einem Amalgam mit 15,95 Atomprozent. Hieraus ist ersichtlich, daß bei den flüssigen Amalgamen die Potentialdifferenz stark zunimmt, je größer der Zinngehalt wird, bis der Sättigungspunkt bei 1,2 Atomprozent erreicht worden ist. Gegenüber reinem Zinn beträgt die Differenz etwa 0,5 Millivolt mehr. Beim Vergleichen der Potential-

differenzen bei  $25^\circ$  und  $50^\circ$  ist abgeleitet worden, daß bei  $25^\circ$  die Überführung eines Grammatoms Zinn in ein flüssiges Amalgam mit 0,01–1,00 Atomprozent Zinn, also in fast reines Quecksilber, ein Wärmequantum absorbiert von ungefähr 3000 Kal. 6. Amalgame von 0,3 bis +85 Atomprozent Zinn zeigen bei  $-34,5^\circ$  eine Umwandlung, welche bei Wärmezufuhr mit Kontraktion verknüpft ist. Diese Umwandlung nimmt mit höheren Konzentrationen an Intensität erst zu, danach wieder ab. Das Maximum findet sich ungefähr bei 50 Proz. Es entsteht bei dieser Umwandlung eine neue feste Phase, wahrscheinlich Mischkristalle, worin das Zinn in einer im freien Zustande unbekanntem X-Modifikation vorliegt. 7. Zwischen  $-34,5^\circ$  und  $-38,6^\circ$  kristallisieren diese Mischkristalle aus unter Ausdehnung, welche bei größerem Zinngehalt abnimmt und zwischen 60 und 70 Atomprozent verschwindet. 8. Bei  $-38,6^\circ$  wurden alle Amalgame bis 60 Proz. Zinn ganz und gar fest und ziehen sich dabei zusammen. Weil diese Temperatur genau zusammenfällt mit dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers, tritt offenbar ein eutektisches Gemenge auf, welches aber fast reines Quecksilber ist, weil die Löslichkeit des Zinns bis ungefähr null abgenommen hat. 9. Über die Natur der X-Modifikation des Zinns und den Zinngehalt der Mischkristalle, welche sich bei  $-34,5^\circ$  und dann weiter bis  $-38,6^\circ$  absetzen, ist nichts Sicheres bekannt, weil es bis jetzt nicht gelungen ist, die Stelle aufzuweisen, welche das graue Zinn in den Umwandlungen einnimmt. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 129.)  $\delta$

### Über die Änderung der freien Energie bei chemischen Prozessen.

Von J. N. Brönsted.

In der vorliegenden Arbeit hat Verf. sich besonders mit einer Untersuchung über die Änderung der freien Energie bei den polymorphen Umbildungen enantiotroper Stoffe beschäftigt und den Schwefel als Versuchsobjekt gewählt. Im Anfange der Abhandlung stellt er Formeln zur Berechnung der freien Energie oder, wie man auch sagen kann, der „maximalen Arbeit“ bei allotropen Umbildungen und Schmelzprozessen auf, unter der Voraussetzung, daß weder die Wärmeerscheinung bei dem Prozesse, noch die Differenz der spezifischen Wärme linear mit der Temperaturschwankt. Die Formel:  $A = Q_0 \frac{T-T_0}{T_0} + (C_2 - C_1) [T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)]$  (a) kann zur Berechnung der maximalen Arbeit bei allen Temperaturen in Anwendung gebracht werden, unter der Voraussetzung, daß  $C_2 - C_1$  konstant ist.  $T$  ist die absolute Temperatur,  $Q$  die Energievergrößerung,  $C$  die spezifische Wärme. Die gegenseitigen Beständigkeitsverhältnisse der verschiedenen Schwefelmodifikationen sind nur eingehend mit Rücksicht auf die rhombische und monokline Modifikation untersucht worden, während man nur weiß, daß die übrigen Schwefelverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur und Druck unbeständig sind; indem sie schließlich in rhombischen Schwefel umgebildet werden, kennt man mit Rücksicht auf die Umbildung: rhombischer Schwefel  $\rightleftharpoons$  monokliner Schwefel, sowohl die Umbildungstemperatur, wie die Veränderung dieser mit erhöhtem Druck. Dadurch kann man die Arbeit berechnen, welche die Umbildung bei höheren Temperaturen als die Umbildungstemperatur leisten kann. Eine ähnliche Methode bei niedrigen Temperaturen bietet bedeutende experimentelle Schwierigkeiten, indem der Umbildungsdruck hier negativ ist. Die Anwendung der Formel (a) und ferner die Löslichkeitsbestimmungen mit den zwei Modifikationen sollen in diesem Falle zum Ziele führen. Die Umbildungswärme des monoklinen Schwefels wurde mittels eines Eiskalorimeters zu 2,40 Kal. für 1 g bestimmt. Die Molekel des Schwefels in Lösungen von Benzol und Chloroform wurde als das Verhältnis zwischen der molekularen Lösungswärme — die aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit berechnet wurde — und der Lösungswärme für 1 g bestimmt, die letztere wurde kalorimetrisch bestimmt. Es wurden 8,16 bzw. 7,74 Atome Schwefel in 1 Mol. gefunden. Löslichkeitsbestimmungen mit rhombischem und monoklinem Schwefel gaben folgendes Ergebnis: Das Verhalten zwischen der Löslichkeit des monoklinen und des rhombischen Schwefels wurde in einem besonders für diesen Zweck konstruierten Apparate bestimmt. Mit Hilfe des Löslichkeitsverhältnisses wurde die maximale Arbeit bei  $0-25^\circ$  C. berechnet, in Übereinstimmung mit denjenigen Werten, die mittels der aufgestellten Formel berechnet wurden. Zur Bestimmung der maximalen Arbeit bei der Umbildung des Schwefels läßt eine Berechnung mittels

des Umbildungsdruckes sich nur in wenigen Graden über der Umbildungstemperatur durchführen. Es wurden schließlich einige Versuche mit amorphem, in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel angestellt, um möglicherweise Klarheit über diese eigentümlichen Verhältnisse zu erhalten. Es zeigte sich, daß 10 ccm Schwefelkohlenstoff nach 5 Tagen nur 0,0008 g Schwefel gelöst hatten, während von dem rhombischen Schwefel viel mehr durch dieses Lösungsmittel aufgelöst wurde. Danach wurde die Löslichkeit des amorphen Schwefels in verschiedenen anderen organischen Lösungsmitteln untersucht, wie z. B. Benzol, Toluol, Chloroform, Methylalkohol, Glycerin, Phenol, Anilin, Propionitril usw.; in 10 ccm der Lösungsmittel wurden 0,0003—0,0045 g Schwefel gelöst. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit, die für den amorphen Schwefel bestimmt wurde, nicht eigentümlich für diese Modifikation ist, sondern darauf beruht, daß der amorphe Schwefel in die rhombische Modifikation umgebildet worden ist. Die Allotropie beruht wahrscheinlich auf chemischer Isomerie. (*Videnskabernes Selskabs Skrifter 1904. 7, 107.*) *h*

Thermochemische Studien. (Schluß.) Von Daniel Lagerlöf. (*Journ. prakt. Chem. 1904. 70, 521.*)

Eine neue Form des Registrierpyrometers. Von N. S. Kurnakow. (*Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 184.*)

Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen. II. Mitteilung: Anwendungen. Von F. W. Küster, M. Grüters und W. Geibel. (*Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 225.*)

Zur Kenntnis der freien Bildungsenergien. Von H. v. Jüptner. (*Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 235.*)

Gleichgewicht im System  $\text{BeO}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ . Von Ch. L. Parsons. (*Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 250.*)

## 2. Anorganische Chemie.

### Über Sauerstoffentziehung durch Platin.

Von E. Goldstein.

Wöhler<sup>1)</sup> hat bereits den eingehenden Nachweis geführt, daß auch Platin zu den oxydierbaren Substanzen gehört. Von den Physikern wurde lange an die Oxydierbarkeit dieses Metalls auf Grund von Erscheinungen, welche die Kathoden Geißlerscher Röhren zeigen, geglaubt, und schon Plücker berichtet neben anderen darauf hinweisenden Erscheinungen davon, daß eine mit verdünntem Sauerstoff gefüllte Spektrallöhre nach  $1\frac{1}{4}$ -stündigem Gebrauch den Strom nicht mehr durchließ. Bei den Entladungen findet eine Sauerstoffbindung statt. Diese sehr langsam vorschreitende Reaktion kann nach den Versuchen des Verf. beschleunigt werden, wenn man die Platin Kathode zu intensivem Glühen bringt. Man benutzt zweckmäßig Platindrähte, die nicht zu dick sind (0,4 mm), von 1 cm Länge. Wird nun z. B. eine zylindrische Röhre von 2—3 cm Weite und 50—100 ccm Inhalt mit Sauerstoff von der für Geißlersche Röhren üblichen Dichte gefüllt, so wird beim Durchleiten einer Entladung, welche die Kathode hellglühend macht, der Sauerstoff in 1—2 Min. vollständig absorbiert. Diese Erscheinung kann man direkt dazu benutzen, um verdünnte Gase von den kleinsten Sauerstoffresten zu befreien. (*D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4147.*) *g*

### Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf das Tellur.

Von A. Gutbier und F. Resenscheck.

Schon Thénard<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, daß eine reine und neutrale Lösung von Hydroperoxyd auf metallisches Tellur direkt ohne Einwirkung ist. Die von den Verf. unternommenen Versuche dieser Art bestätigen diese Tatsache von neuem. Doch gelingt es, durch Oxydation von Tellur mittels Hydroperoxydes in alkalischem Medium direkt Tellursäure darzustellen und sie auch in reinem Zustande zu gewinnen. Die auf diese Art und Weise erhaltenen Präparate erwiesen sich in allen Reaktionen als identisch mit Tellursäure, und auch die mit Hilfe von Hydrazinhydrat ausgeführten quantitativen Bestimmungen der exsikkator-trockenen Substanz ergaben befriedigende Resultate. Versuche, Tellur bei Gegenwart von Ammoniak zu oxydieren, ergaben wiederum nur negative Resultate, während die mit Natronlauge ausgeführten Oxydationen von dem gleichen Erfolge waren wie diejenigen, die mit Kalilauge ausgeführt wurden: sie ergaben ebenfalls Tellursäure. (*Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 174.*) *g*

### Zur Kenntnis der Chloride des Schwefels. (Das Schwefeltetrachlorid und seine Verbindungen.)

Von O. Ruff.

Durch einige Tage dauernde Vereinigung der berechneten Mengen von Schwefelchlorür und flüssigem Chlor im geschlossenen Rohre hat Verf. das Schwefeltetrachlorid  $\text{SCl}_4$  dargestellt und den bisher bekannten Schwefeltetrachloridverbindungen einige neue (Antimonpentachlorid-Schwefeltetrachlorid, Titan-tetrachlorid-Schwefeltetrachlorid, Zinn-tetrachlorid-Schwefeltetrachlorid, Aurichlorid-Schwefeltetrachlorid, Jodtrichlorid-Schwefeltetrachlorid, Arsen-trifluorid-Schwefeltetrachlorid) hinzugefügt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen wiederum, daß

das sogenannte Schwefeldichlorid sich auch chemisch durchaus wie eine stark dissoziierte Lösung von Schwefeltetrachlorid in Schwefelchlorür verhält und dementsprechend als chemische Verbindung nicht anzusprechen ist. (*D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4513.*) *g*

### Über Hydrazincarbonensäure.

Von R. Stollé und K. Hofmann.

Beim Einleiten von Kohlensäure in gut gekühlte wässrige Hydrazinlösung scheidet sich Hydrazincarbonensäure  $\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{COOH}$  als weißes Pulver ab. Bei  $90^\circ$  geht sie unter Abgabe von Kohlensäure in hydrazincarbon-saures Hydrazin über, welches im geschlossenen Rohre auf  $140^\circ$  erhitzt zum Teil in Carbohydrazid sich umwandelt. Hydrazincarbon-saures Hydrazin liefert mit Chlorsulfonsäureäthylester erhitzt unter Kohlensäure- und Chloräthylentwikelung Hydrazindisulfosäure. Hydrazincarbon-säure und hydrazincarbon-saures Hydrazin können mit Vorteil zur Darstellung wasserfreien Hydrazins angewendet werden, indem man über Calcium- und Baryumoxyd destilliert. Dabei ist aber Vorsicht geboten, da bei dieser Operation einmal aus nicht aufgeklärten Gründen eine außerordentlich heftige Explosion erfolgte. (*D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4523.*) *g*

### Perchromsäure und die Perchromate.

Von Horace G. Byers und E. Emmet Reid.

Die wohlbekannte blaue Verbindung, die sich bildet, wenn Lösungen der Chromsäure oder angesäuerte Chromatlösungen mit Wasserstoff-superoxyd behandelt werden, wurde im Jahre 1847 von Barreswill<sup>3)</sup> entdeckt und dient zum allgemeinen Gebrauche beim Nachweis von Chromsäure sowohl, wie von Wasserstoffsuperoxyd wegen der kräftigen blauen Färbung ihrer Lösung in Äther, in welchem die Verbindung verhältnismäßig beständig ist. Die Verf. haben sich nun eingehender mit dieser blauen Verbindung beschäftigt, die auch von anderer Seite schon vielfach Beachtung gefunden hat. Die Verf. vorliegender Arbeit stellen die Ergebnisse ihrer Versuche folgendermaßen zusammen: 1. Der experimentelle Teil der Arbeit beweist endgiltig die Existenz der Perchromate, und daß diese die allgemeine Formel  $\text{MCrO}_4$  oder  $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$  haben. Letztere Formel ist vielleicht wahrscheinlicher in Hinsicht auf die analogen Persulfate. 2. Die blaue Lösung, welche ohne Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd dargestellt wird, enthält die diesen Salzen entsprechende Säure, nämlich  $\text{H}_2\text{CrO}_8$ . 3. Die von Moissan, Pechard und den Verf. der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse weisen bei Verwendung einer mit einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd dargestellten Lösung auf das wahrscheinliche Vorhandensein einer anderen Verbindung hin, welche ein höheres Oxydationsvermögen besitzt. Ob dies richtig ist oder nicht, das zu entscheiden, ist eine Aufgabe, welche die Verf. noch zu lösen hoffen. Die Verf. setzen also die angefangene Untersuchung fort. (*Amer. Chem. Journ. 1904. 32, 503.*) *g*

### Zur Kenntnis des Titans. Hydrate der Titantrihalogenide.

#### Über rote Verbindungen des Vanadintrichloridhydrates.

Von Arthur Stähler.

Durch Reduktion des Titan-tetrachlorids hat Ebelman das wasserfreie, violette Trichlorid erhalten, dessen Lösungen violett oder grün gefärbt sind. Glatzel isolierte aus der salzsauren Lösung des Titans einen grünen Körper, dem er die Formel  $\text{TiCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gab. Durch elektrolytische Reduktion des Tetrachlorids hat Polidori ein violettes Salz  $\text{TiCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Zugleich äußerte er die Ansicht, welche die Versuche des Verf. bestätigen, daß die Glatzelsche Verbindung nicht einheitlich gewesen ist. Verf. hat aus den konzentrierten, mit Alkohol und Chlorwasserstoff versetzten Lösungen des violetten Trichlorids durch Zusatz von Rubidium- und Cäsiumchlorid grüne Doppelsalze der Zusammensetzung  $\text{TiCl}_3\text{Cs}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{TiCl}_3\text{Rb}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  isoliert, welche einer Körperklasse angehören, die zuerst von Neumann beim Chromchlorid beobachtet worden ist, und die nach Werner die Struktur  $(\text{Cr}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Cl}_3})\text{Rb}_2$  besitzen. Es ließ sich feststellen, daß auch das grüne Vanadintrichlorhydrat eine analoge Salzreihe bildet. Das Chromchlorid bildet noch eine zweite Art von Doppelsalzen, in welchen nach Werner der Hydroxyd-komplex des grünen Chromchlorids anzunehmen ist, ausgedrückt durch die Formel  $(\text{Cr}_{\text{OH}_2}^{\text{Cl}_2})\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Titansalze von diesem Typus wurden nicht erhalten, dagegen scheinen die violetten zu existieren. Verf. hat endlich die bisher unbekanntes Hydrate des Titantrichlorids und Trijodids durch elektrolytische Reduktion des Tetrajodids bzw. Tetra-bromids dargestellt. (*D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4405, 4411.*) *g*

### Über Iridiums-sesquisulfat und seine Alaune.

Von L. Marino.

Zur Gewinnung des Iridiums-sesquisulfates  $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  löst man das Sesquioxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure und läßt dann unter Luftabschluß kristallisieren. Wenn man das nach dem üblichen Verfahren gewonnene Sesquioxydhydrat hierzu benutzt, so erhält man stets eine mehr oder weniger violett gefärbte Flüssigkeit, in der das Iridium zum Teil höher oxydiert ist, und wenn man dann unter diesen Bedingungen

<sup>1)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 4147.

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Bd. I, 1, S. 59.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. Phys. 1847. 3. Sér. 20, 2641.

mit Schwefelwasserstoff zu reduzieren versucht, so enthält die Lösung einen solchen Überschuß von Schwefelsäure, daß beim Eindampfen ein dicker Sirup hinterbleibt, der auch bei möglichst starker Abkühlung nicht kristallisiert. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurden alle Operationen im Vakuum ausgeführt. Man erhält auf diese Weise schließlich eine kristallinische Masse, die aus sehr kleinen, gelben, durchsichtigen Prismen gebildet wird, die sich an der Luft violett färben und in Wasser überaus leicht löslich sind. Sehr verdünnte wässrige, im Vakuum hergestellte Lösungen sind hellgelb gefärbt, dagegen sind konzentriertere Lösungen gelbrot, und in dem Maße, wie die Konzentration zunimmt, zeigen sich immer ausgesprochenere grünliche Reflexe. Die wässrigen verdünnten Lösungen werden an der Luft plötzlich violett, besonders in der Wärme, während die konzentrierten etwas länger unverändert bleiben. Infolge der sirupösen Flüssigkeit, mit der die Kristalle durchtränkt waren, und der relativ kleinen Menge, über die Verf. verfügte, mußte letzterer davon absehen, ein von Mutterlauge völlig freies Produkt zu gewinnen, das für die Analyse geeignet gewesen wäre; aber die Existenz von Alaunen, die man durch Kristallisation der sirupösen Lösung mit der berechneten Menge Alkalisulfat gewinnt, und deren Beständigkeit, die vollständige Analysen auszuführen gestattet, lassen keinen Zweifel darüber, daß die erwähnte kristallinische Masse aus Iridiumsulfat bestehen muß. Verf. hat folgende Alaune erhalten: Iridium-Cäsiumalaun  $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , Iridium-Rubidiumalaun  $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , Iridium-Kaliumalaun  $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , Iridium-Ammoniumalaun  $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  und Iridium-Thalliumalaun  $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ . (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 213.)  $\delta$

Zur Stereochemie des Chroms I. Von P. Pfeiffer. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4255.)

Über kolloidales Tellur. (IV. Mitteilung.) Von A. Gutbier. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 177.)

Beiträge zur Kenntnis des Ozons. Von Stephan Jahn. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 42, 203.)

### 3. Organische Chemie.

#### Über das $\beta$ -Alanin.

Von H. Holm.

Von den beiden isomeren Amidopropionsäuren (Alaninen) war bisher das  $\alpha$ -Alanin  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}$  eingehender untersucht, nicht aber das  $\beta$ -Alanin  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Holm prüfte die verschiedenen Darstellungsmethoden, wobei sich die von Hoogewerff und van Dorp als beste ergab. Das  $\beta$ -Alanin ist eine bei  $196^\circ$  schmelzende Verbindung, in wässriger Lösung schwach sauer, in verdünnt alkoholischer neutral reagierend. Aus wässriger Lösung kristallisiert es in farblosen, durchsichtigen schieferhombischen Prismen. Salzsäures  $\beta$ -Alanin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{HCl}$  kristallisiert im Exsikkator in farblosen Blättchen. — Das bromwasserstoffsäure Salz bildet analog eine kristallinische, aus feinen Nadeln bestehende Masse. — Das Kupfersalz  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$  wurde erhalten durch Kochen der wässrigen Lösung des  $\beta$ -Alanins mit reinem, frisch gefälltem Kupferhydroxyd. Es bildet azurblaue Kristalle. Das Silbersalz  $\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2\text{Ag}$  wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung des  $\beta$ -Alanins mit etwas Ammoniak versetzt, dann Silbernitratlösung hinzufügt und mit Alkohol überschichtet, bis eine Trübung entsteht. Vor Licht geschützt scheidet sich das Silbersalz in kleinen weißen Kristalldrusen aus. (Arch. Pharm. 1904. 242, 590.)  $s$

#### Über Glykocyamin und Glykocyamidin.

Von G. Korndörfer.

Beide, bisher wenig bekannte Körper hat Verf. eingehender studiert. Glykocyamin oder Guanidinessigsäure  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ , erhalten durch Einwirkung von kohlen-säurem Guanidin auf Glykokoll. Das salzsaure Glykocyamin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$  kristallisiert in Prismen vom Schmp.  $191^\circ$ , beim Erhitzen auf  $175-180^\circ$  geht es in salzsaures Glykocyamidin  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$  über. Als Spaltungsprodukte der Guanidinessigsäure mit Barythydrat (beim Kochen) werden Ammoniak, Kohlendioxyd, Glykokoll und Hydantonsäure gebildet. Glykocyamidin  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3\text{O}$ . Verdünnte Eisenchloridlösung ruft in der Lösung des freien Glykocyamidins eine Rotfärbung hervor. Die Silberverbindung  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_3\text{OAg}$  wird aus einer mit etwas Ammoniak versetzten Cyamidinlösung durch Silbernitrat als weißer, sehr lichtempfindlicher Niederschlag erhalten. Durch Methylierung des Glykocyamidins gelangte Verf. zu einer Verbindung von der Zusammensetzung des Kreatinins. Das Methylglykocyamidin  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{O}$  erwies sich jedoch mit dem Kreatinin nicht als identisch, sondern nur als isomer. (Arch. Pharm. 1904. 242, 620.)  $s$

#### Über Adrenalin und Alkylaminoacetobrenzkatechin.

Von F. Stolz.

Nach Feststellung der Aldrich'schen Formel des Adrenalins  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$  hat Verf. einen rationellen Abbau der Verbindung versucht, um die Konstitution aufzuklären und eine Synthese in Angriff zu nehmen.

Verf. kam zu folgenden Ergebnissen: 1. Durch Methylieren des Adrenalins und nachheriges Oxydieren mit Permanganat wurde Veratrumsäure erhalten. 2. Bei Einwirkung von Jodmethyl und alkoholischem Natron auf Adrenalin wurde durch Vermittelung von Bisulfit Vanillin gewonnen. 3. Beim Erhitzen des Adrenalins mit Natronlauge wurde Methylamin erhalten, was schon von Fürth beobachtet. 4. Die Einwirkung von Chlorbenzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge ergab eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Trichlorbenzoyladrenalins  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ . Diese Resultate lassen auf die Konstitution  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  schließen. Die Aufgabe, Verbindungen von der obigen Konstitution zu synthetisieren, wurde zunächst durch Einwirkung von Methylamin auf Chloracetobrenzkatechin und Reduktion des zu gewinnenden Methylaminoacetobrenzkatechins zu lösen versucht. Diese Umsetzung fand statt. Die Alkylaminoacetobrenzkatechine zeigen dieselbe physiologische Wirksamkeit wie das synthetisch gesuchte Adrenalin, die Reduktionsprodukte kommen dem Adrenalin noch näher. Verf. glaubt, daß er auf dem richtigen Wege zur Aufklärung der Konstitution des Adrenalins war. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4149.)  $s$

#### Über die Einwirkung von Schwefelammonium auf Ketone und die Umwandlung von Thiopinakonon in Kohlenwasserstoffe.

Von Wilhelm Manchot und Paul Krische.

Nach den bisher vorliegenden Literaturangaben ist es fraglich, ob Thiopinakone wirklich schon erhalten worden sind. Die Verf. gelangten dazu, sich mit dieser Frage zu beschäftigen, als sie das von ihnen dargestellte Dinitroderivat des Dibenzylketons zum Zwecke der Reduktion mit Schwefelammonium behandelten. Hierbei erhielten sie nämlich neben basischen Produkten einen schwefelhaltigen, schön kristallisierten Körper, welcher nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ein Dinitrodibenzylthioke-ton,  $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{CS}$ , oder ein Mercaptan,  $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{CHSH}$ , ist. Bei der Übertragung dieser Reaktion auf das Dibenzylketon selbst erhielten die Verf. glatt und quantitativ eine schön kristallisierende Substanz, deren Molekulargewicht, Zusammensetzung und Verhalten dem Thiopinakonon:

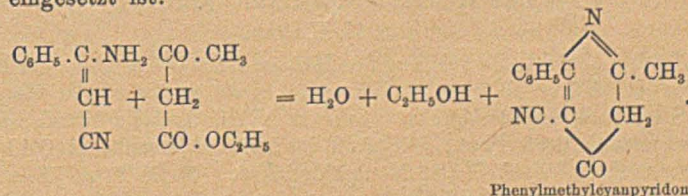
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2 > \text{CSH}$  entsprechen. Als die Verf. ferner das Produkt der Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2 > \text{CSH}$  destillierten, erhielten sie eine schöne, kristallisierte Substanz vom scharfen Schmelzpunkt  $118^\circ$ , die die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2$  hat. Für diesen Körper haben die Verf. die Pinakonformel sicher gestellt. Es liegt somit Dimethyldiphenylthiopinakonon:

$\text{CH}_3 > \text{CSH}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CSH}$   
vor. Die bei der Aufklärung der Konstitution jener Derivate erforderlichen Reaktionen führten die Verf. weiter dazu,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CSH}$  zu untersuchen, ob das Verfahren, Ketone über die Thiopinakone in Kohlenwasserstoffe von bimolekularem oder doch kohlenstoffreicherem Komplex überzuführen, von allgemeinerer Anwendbarkeit ist. Zu diesem Zwecke haben die Verf. neben dem Diphenylpropanon  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CO}$  noch das Fluorenon  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$  eingehender studiert, welches letzteres deshalb Interesse bot, weil hier das Auftreten gefärbter Kohlenwasserstoffe zu erwarten war. Hierbei wurde Diphenyläthen:  $\text{C}_6\text{H}_4 > \text{C} = \text{CH}_2$  erhalten, ein orangeroter Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt  $189^\circ$ . (Lieb. Ann. Chem. 1904. 337, 170.)  $\delta$

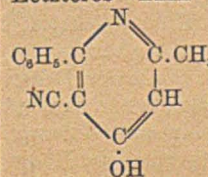
#### Zur Kenntnis dimolekularer Nitrile. (Vorläufige Mitteilung.)

Von Ernst von Meyer.

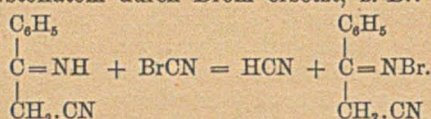
Die Wechselwirkung von Dinitrilen und  $\beta$ -Ketonsäureestern eröffnet, wie das unten angegebene Beispiel zeigt, die Aussicht, mancherlei Abkömmlinge des Cyanpyridins und daraus solche des Pyridins zu gewinnen. Wird eine Lösung von Benzoacetodinitril in Acetessigester mit Salzsäuregas gesättigt, so scheidet sich eine Kristallmasse ab, die, von Chlorammonium durch Auswaschen mit Wasser befreit, in Blättchen von  $244^\circ$  Schmelzpunkt leicht rein zu erhalten ist. Nach der Analyse hat diese Verbindung die Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  und ist mutmaßlich nach folgender Gleichung entstanden, in welche das Benzoacetodinitril in seiner tautomeren Form eingesetzt ist:



Letzteres kann als Phenylmethylcyanopyridin aufgefaßt werden: Erhitzt man diese sehr beständige Verbindung mit konzentrierter Salzsäure auf  $200^\circ$ , so wird unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniumchlorid das Phenylmethyl- $\gamma$ -oxyppyridin (oder Phenylmethylpyridon) erzeugt, welches aus heißem Wasser in weißen, bei  $178,5^\circ$  schmelzenden Nadeln kristallisiert. Bromcyan wirkt auf Dinitrile unter Abspaltung von



Cyanwasserstoff bromierend ein, und zwar wird ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch Brom ersetzt, z. B.:



Diese Reaktion gelingt in Benzollösung durch Erhitzen auf 100°. Aus Diacetonitril und Bromcyan (in Benzol) entstand durch Erhitzen auf 100° ebenfalls das Bromdiacetonitril  $\text{CH}_3\text{CNBr}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ . (Journ. prakt. Chem. 1904. 70, 560.)  $\delta$

### Über die Einführung von Stickstoff in die Santoninmolekel und das physiologische Verhalten einiger Santoninstoffe.

Von Edgar Wedekind.

Eine Gelegenheit, zu beständigen Santoninbasen zu gelangen, bot sich dem Verf., als er in Gemeinschaft mit O. Schmidt fand, daß die Enolform des Santonins, das sogen. Desmotroposantonin, durch Kuppelung mit Diazoniumchloriden in guter Ausbeute beständige und wohlcharakterisierte Benzolazoderivate liefert. Diese sollten bei der Reduktion unter Abspaltung von Anilin ein Aminodesmotroposantonin geben; tatsächlich entsteht nach Versuchen von O. Schmidt beim Behandeln von Benzolazodesmotroposantonin mit Zinnchlorür und Salzsäure ein farbloses und ziemlich beständiges Salz; letzteres entspricht indessen nicht der erwarteten Formel, denn der Lactonring ist gleichzeitig mitreduziert worden; es liegt eine Aminosäure — eine aminosantonige Säure — vor. Körper von den gleichen Eigenschaften — abgesehen vom Drehungsvermögen — erhält man durch Reduktion der benzolazosantonigen bzw. desmotroposantonigen Säure. Diese Oxyaminosäuren sind stereoisomer und entsprechen sämtlich der empirischen Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ ; man erhält sie in Form der salzsauren Salze, welche gut kristallisieren und wasserlöslich sind. Diese Hydrochloride eignen sich gut zu physiologischen Versuchen wegen ihrer Beständigkeit und Löslichkeit; geprüft wurde ausschließlich die leicht zugängliche, salzsaure  $\delta$ -aminodesmotroposantonige Säure. Dieses Salz bildet farblose an der Luft etwas rötlich werdende Blättchen, die durch Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt werden und rechtsdrehend sind. Die wässrige Lösung reagiert infolge einer ziemlich starken hydrolytischen Spaltung sauer. Obgleich Verf. das eigentliche Ziel — Darstellung eines Aminoderivates des Santonins bzw. des Desmotroposantonins — nicht erreicht hat, so hielt er physiologische Versuche mit den erhaltenen Aminosäuren für nützlich. Das salzsaure Salz der  $\delta$ -aminodesmotroposantonigen Säure erwies sich nach Untersuchungen von R. Robert als vollkommen ungiftig; ebenso fand Straub, daß das Santonin, Desmotroposantonin, die Santonsäure und die salzsaure  $\delta$ -aminodesmotroposantonige Säure auf Seetiere gänzlich wirkungslos sind; besonders auffallend war dieser negative Befund für die maritimen Würmer. Hungernde Kaninchen vertrugen 0,2 g ohne irgend welche Erscheinungen. Weitere Versuche mit Askariden ergaben, daß nur das Santonin auf diese tödlich wirkte. Aus diesen Versuchen ergibt sich also, daß nur das Santonin das spezifische Tier zu töten vermag, und daß nach dieser Richtung also alle Veränderungen im Bau der Molekel, scheinbar sogar geringfügige, wie die Versetzung eines Wasserstoffatoms bzw. die Wanderung einer Doppelbindung, die toxische Wirkung aufgehoben haben. Das Santonin besitzt, abgesehen von den Askariden, für Tiere keine nennenswerte Toxizität, während Santonin für Menschen schon in Gaben von mehr als  $\frac{1}{10}$  g gefährlich ist. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 240.)  $\omega$

### Notiz über Quercitrin.

Von D. H. Brauns.

Bezüglich der Formel des Quercitrins, eines Rhamnosids aus der Rinde von *Quercus tinctoria*, liegen abweichende Angaben vor. Nach der genauen Untersuchung des Verf. kommt dem lufttrocknen Quercitrin die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11} + 2\text{H}_2\text{O}$  zu, dem bei 105° getrockneten  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ . (Arch. Pharm. 1904. 242, 561.)  $s$

### Zur Kenntnis des Hämocyanins.

Von M. Henze.

In der Absicht, die Stellung des Hämocyanins in der Reihe der Eiweißkörper deutlicher zu charakterisieren, wurde zunächst die Verteilung des Stickstoffs in der Molekel bestimmt. Verf. fand im Mittel Stickstoff als Ammoniak 0,93 Proz., Stickstoff im Magnesiumschlamm 0,43 Proz., Diamidstickstoff 4,45 Proz., Monamidstickstoff 10,20 Proz. Das Hämocyanin wurde dann durch Kochen mit der dreifachen Menge Schwefelsäure und der sechsfachen Menge Wasser gespalten; von 30 g wurden 27,49 g Hämocyanin zersetzt. Es wurden gefunden: Huminstickstoff I 0,384 g, Huminstickstoff II 0,2604 g, Histidin 1,245 g. Arginin konnte Verf. nicht nachweisen, und daher kann es nur in minimaler Menge unter den Spaltungsprodukten des Hämocyanins auftreten, wenn es nicht gänzlich fehlt. Von Aminosäuren wurden Tyrosin, Leucin und Glutaminsäure gefunden. Die Prüfung auf eine Kohlenhydratgruppe im Hämocyanin gab ein negatives Resultat. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 290.)  $\omega$

### Die Pikrolonate einiger physiologisch wichtiger Verbindungen.

Von J. Otori.

Im Anschluß an die Arbeiten von Knorr und Mathes, sowie Steudel hat Verf. versucht, noch eine Anzahl anderer Körper, die für den Physiologen von Interesse sind, mit Pikrolonsäure zu verkuppeln. Namentlich hat er zu seinen Versuchen Körper gewählt, die durch die Arbeiten Briegers unter dem Namen „Ptomaine“ bekannt geworden sind. Man hatte früher angenommen, daß die Ptomaine ausschließlich unter der Einwirkung von Bakterien hauptsächlich aus Eiweißstoffen, Lecithin oder lecithinartigen Körpern sich bilden. Es zeigt sich aber immer mehr, wie eine beträchtliche Anzahl der Ptomaine bei Ausschluß der Fäulnis durch tierische Enzyme entstehen können. Verf. hat folgende Körper mit Pikrolonsäure verbunden: 1. Pentamethyldiamin, 2. Tetramethyldiamin, 3. Methylamin, 4. Dimethylamin, 5. Trimethylamin, 6. Äthylamin, 7. Diäthylamin, 8. Triäthylamin, 9. Betain, 10. Cholin, 11. Neurin, 12. Lysin, und die Darstellung und Eigenschaften der Pikrolonate ausführlich beschrieben. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 305.)  $\omega$

### Quaternäre Ammoniumverbindungen von Alkaloiden.

Von M. Scholtz und K. Bode.

Brucinbrombenzylat  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$  wird erhalten, wenn molekulare Mengen von Brucin und Benzylbromid in Chloroform gelöst werden; es hinterbleibt beim Verdunsten des Chloroforms als weiße Kristallmasse. Aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln. Strychninbrombenzylat  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ : alkoholische Lösung der Komponenten auf dem Wasserbade gekocht, beim Erkalten in Nadeln auskristallisierend. Strychninjodessigsäuremethylester  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{JCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  scheidet sich aus der auf dem Wasserbade erwärmten Chloroformlösung der Komponenten in Kristallen aus. Tropinjodessigsäuremethylester  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}\cdot\text{JCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  scheidet sich aus der Alkohollösung schon bei Zimmertemperatur kristallinisch aus; Schmelzp. 212°. Tropinjodbenzylat  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{J}$ , analog erhalten, bildet bei 236° schmelzende Kristalle, die sich leicht aus Wasser umkristallisieren lassen. Atropinbrombenzylat  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ . Die Komponenten vereinigen sich beim Kochen der alkoholischen Lösung. Weiße, bei 215° schmelzende Blättchen. (Arch. Pharm. 1904. 242, 568.)  $s$

Verhalten von *N*-Alkylaldoximen gegen Benzolsulfochlorid, Phthalylchlorid und Pikrylchlorid. Von E. Beckmann. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4136.)

Über das 3,2'-Dioxyflavonol. Von St. v. Kostanecki und A. Szlagier. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4155.)

Über das 3,3'-Dioxyflavonol. Von St. v. Kostanecki und A. Widmer. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4159.)

Über das 3,4'-Dioxyflavonol. Von K. Juppen und St. von Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4161.)

Über geometrische Isomerie bei Derivaten des Diphenyläthylens. Von R. Störmer und M. Simon. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4163.)

Beitrag zur Kenntnis des Mesoxalsäureesterphenylhydrazons und seiner Derivate. Von C. Bülow und A. Ganghofer. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4169.)

Über die Bromierung des 1,5-Diamidoanthrachinons. Von R. Scholl und H. Berblinger. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4180.)

Über einige Diazoniumsalze der Anthrachinonreihe. Von F. Kačer und R. Scholl. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4185.)

Über das 4-Methoxyphenyläthylcarbinol. Von C. Hell und A. Hofmann. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4188.)

Über die Entwicklung der Chemie des Pyrrols im letzten Vierteljahrhundert. Von G. Ciamician. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4200.)

Beckmannsche Umlagerung durch Benzolsulfonsäurechlorid bei Gegenwart von Alkali oder Pyridin. Von A. Werner und A. Piguet. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4295.)

Über persubstituierte Dithiobiurete. Von O. Billeter und H. Rivier. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4317.)

Studien über Verkettungen. LX. Umsetzungen des  $\alpha$ -Brompropionsäurebenzylanilids und des Di- $\alpha$ -monobrompropionyläthylendiphenyldiamins. LXI. Umsetzungen der Di- $\alpha$ -brompropionyläthylenditolyldiamine. LXII. Umsetzungen der Di- $\alpha$ -brompropionyläthylendinaphthyldiamine. Von C. A. Bischoff. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4341, 4350, 4356.)

Über die Reaktionsprodukte des 2,4-Dinitrophenylacetessigesters. Von A. Reissert und H. Heller. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4364.)

Über die Bildung von  $\beta$ -Acetyl- $\alpha,\gamma$ -diketohydrinden durch Einwirkung von Phthalylchlorid auf Acetylaceton. Von C. Bülow und M. Deseniss. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4379.)

Über die Konstitution der aromatischen Purpursäuren. VI. Die Purpuratreaktion bei den 2,6-Dinitrophenolen. Von W. Borsche und E. Böcker. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4388.)

Über die Darstellung des Dijodacetyls. Von H. Biltz und E. Küppers. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4412.)

Über die Einwirkung von Acetylen auf Mercurichloridlösung. Trichlormercuriacetaldehyd. Von H. Biltz und O. Mumm. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4417.)

Über die Nitramine der Anthrachinonreihe. Von R. Scholl. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4427.)

Über *o*-Thymotinpiperidid. Von H. Hildebrandt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4456.)

Über die Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberchloridlösungen. Von K. A. Hofmann. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4459.)

Über die kondensierende Wirkung organischer Basen. Von E. Knoevenagel. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4461.)

Untersuchungen über die Aminoalkohole. Synthetische Ephedrine. Von E. Fourneau. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 20, 481.)

Über die Eisenverbindungen der Salicylsäure. Von L. Rosenthaler. (Arch. Pharm. 1904. 242, 563.)

Über das  $\beta$ -Alakreatin. Von H. Holm. (Arch. Pharm. 1904. 242, 612.)

#### 4. Analytische Chemie.

##### Zur Einstellung der Normallösungen.

Von M. Scholtz.

Aus den Versuchen des Verf. ergibt sich, daß auch bei der Titration der stärksten Säuren mit den stärksten Basen und umgekehrt die Wahl des Indikators nicht ohne Einfluß auf das Resultat ist, während in den Lehrbüchern angegeben wird, daß zur Titration einer starken Säure mit einer starken Base und umgekehrt jeder beliebige Indikator Anwendung finden könne. Zur Erzielung vergleichbarer Werte muß die Einstellung der Lösungen mit demselben Indikator erfolgen wie die praktische Ausführung der titrimetrischen Bestimmung. (Arch. Pharm. 1904. 242, 575.)

##### Über den Einfluß verschiedener Glassorten auf die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen.

Von H. Schönewald und K. Bartelt.

Vor kurzem<sup>4)</sup> teilten die Verf. Versuche mit, aus denen hervorging, daß bei Wasserdampfdestillationen durch den Dampf Alkali aus weichem Glase herausgelöst wird, in die Vorlage übergeht und die Eiweißbestimmungen ungünstig beeinflusst. Die Versuche wurden fortgesetzt und Stickstoffbestimmungen ausgeführt, um zu sehen, wie sich mit Ammoniakgas gesättigter Wasserdampf weichen und harten Glassorten gegenüber verhalten würde. Es wurden bei weichem Natronglas unter Anwendung von Luftkühlung statt 14,0 Proz. Protein Zahlen erhalten, die um 0,88—0,96 Proz. zu hoch ausfielen, bei Kaltwasserkühlung war eine Differenz bis zu +0,7 Proz. zu konstatieren. Bei den Bestimmungen mit Jenaer Thermometerglas war sowohl bei Luftkühlung, wie bei Kaltwasserkühlung die höchste beobachtete Differenz nur +0,25 Proz. Die Verf. fassen ihre Beobachtungen dahin zusammen: Bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ist in jedem Falle das Analysenresultat hauptsächlich von der gewählten Glassorte des Ammoniakdestillationsapparates abhängig. Es ist besonders für technisch-analytische Zwecke ziemlich belanglos, ob mit Luft- oder Kaltwasserkühlung gearbeitet wird. Man darf zur Konstruktion von Destillationsapparaten nur gute harte Glassorten wählen, die durch Ammoniak nicht korrodiert werden, und muß gewöhnliche Glassorten unbedingt ausschalten. (Wochenschr. Brauerei 1904. 21, 793.)

##### Zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak und Amidn.

Von J. Effront.

Die Reaktion des Ammoniaks und der Amide mit Hypochloriten wurde schon analytisch häufig benutzt, ohne zuverlässige Resultate zu ermitteln. Verf. hat den Übergang von bleichender Chlorverbindung in Chlorür bei dieser Reaktion verfolgt und fand folgendes: 1. Eine alkalische Hypochloritlösung kann unter Luftabschluß bei Tageslicht etwa 30 Std. ohne Verlust an aktivem Chlor aufbewahrt werden. 2. Die Amide, Imide, Nitrilbasen, Säureamide und Amidosäuren reagieren bei gewöhnlicher Temperatur auf Hypochlorit, wobei ein Verlust an bleichendem Chlor stattfindet. Dieser Verlust an Chlor steht in direktem Verhältnis zu dem Gewicht der angewandten organischen Substanz. 3. Die Ammoniumbasen geben bei gewöhnlicher Temperatur mit Hypochlorit keine Reaktion. Den Umstand, daß die Menge des in Freiheit gesetzten Chlors in direktem Verhältnis zum Gewicht der angewandten Menge der Stickstoffverbindung steht, hat Verf. zur Ausarbeitung einer analytischen Methode benutzt. — Nach Lunge, Koch und Schoch soll die Hypochloritlösung bei der Siedetemperatur Ammoniak zu Stickstoff und Wasser oxydieren. Verf. hat gefunden, daß bei stark alkalischer Reaktion Hypochlorit bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell wirkt, und daß die Zahlen der Chlorbestimmung annähernd mit denjenigen einer vollständigen Oxydation übereinstimmen, bis auf einen kleinen Mehrwert an gefundenem Chlor, welcher durch die Bildung von kleinen Mengen von Chlorstickstoff zu erklären ist. Die daraus sich ergebende Bestimmung von Ammoniak eignet sich besonders für die Wasseranalyse<sup>5)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4290.)

##### Über die Oxydierbarkeit des Meerwassers durch Kaliumpermanganat.

Von E. Ruppin.

Aus der Zahl, welche angibt, wie viel Kaliumpermanganat oder Sauerstoff nötig ist, um die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe zu oxydieren, kann man Schlüsse auf die Menge der vorhandenen Nährstoffe im Meerwasser ziehen. Da die zur Beurteilung der Verunreinigungen des Süßwassers ausgearbeiteten Methoden für stark chloridhaltiges Wasser nicht anwendbar sind und die speziell zur Titration von Meerwasser vorgeschlagenen keine einwandfreien Resultate liefern, hat Verf. durch Kombination der Verfahren von Schulze-Trommsdorff und Tidy eine brauchbare Methode erhalten. Danach geschieht die Oxydation in einem Erlenmeyerkolben, in dessen Hals ein eingeschliffener Aufsatz eingesetzt werden kann, der mit 10-proz. Jodkaliumlösung beschickt wird. Nach beendeter Oxydation, welche in alkalischer Lösung erfolgt, kühlt man auf 60°, säuert an und setzt den Aufsatz sofort auf. Wenn sich die Flüssigkeit durch Wechselwirkung zwischen Chlorid und Permanganat zu verfärben beginnt, läßt man durch den Aufsatz 5 ccm Jodkaliumlösung eintreten und kühlt auf Zimmertemperatur weiter. Dann spült man den Inhalt des Aufsatzes in den Kolben und titriert mit  $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod, oder man setzt 10 ccm Thiosulfatlösung zu und titriert mit  $\frac{n}{100}$ -Jodlösung zurück. Verf. macht darauf aufmerksam, daß aus der Oxydationsfähigkeit eines Wassers allein auf seinen Nährwert noch keine endgiltigen Schlüsse gezogen werden können, da die Sauerstoffzahl nicht mit dem Planktonvolumen im festen Verhältnisse sich befindet. (Nach einges. Sonderabdruck. Conseil permanent internat. pour l'exploration de la mer. No. 20.)

##### Die Bestimmung von Arsen.

Von R. C. Cowley und J. P. Catford.

Die Verf. haben die Reinsche Methode zur Bestimmung von Arsen so abgeändert, daß man mit ihr  $\frac{1}{30}$  mg Arsen bestimmen kann. Sie führen die Arsenbestimmung folgendermaßen aus. Ein kurzes Stück dünner Kupferdraht wird zu einer Spirale über einem Reagenrohr zusammengerollt und in 10 ccm der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit eingetaucht, welcher man  $\frac{1}{5}$  ihres Volumens Salzsäure hinzugeben hat. Die saure Flüssigkeit wird in einem Reagenrohr in ein Salzwasserbad bis zum Niveau der im Rohr enthaltenen Flüssigkeit eingestellt. Die Kupferspirale muß vom Boden des Rohres bis an die Oberfläche der Flüssigkeit reichen. Das Salzwasserbad wird etwa 1 Std. lang in schwachem Wallen erhalten, ohne daß es seinen Siedepunkt erreicht. Das über die Flüssigkeit herausragende Stück Kupferdraht wird unter die Flüssigkeit getaucht. Wenn er dann nach weiteren 15 Min. langem Kochen blank bleibt, so ist alles Arsen aus der Flüssigkeit entfernt, und der Draht kann in eine kleine Schale gebracht und, ohne ihn mit den Fingern zu berühren, abgespült werden. Der Niederschlag wird dann mit 1 ccm Bromwasser, das etwas Bromwasserstoffsäure enthält, abgelöst. Der blanke Draht wird herausgehoben, mit Wasser abgespült und, falls erforderlich, in die saure Flüssigkeit zurückgebracht, um sicher zu sein, daß alles Arsen aus ihr niedergeschlagen ist. Die Bromlösung enthält jetzt das Arsen als arsenige Säure. Man versetzt sie mit 1 ccm Kalilauge und kocht die Flüssigkeit, bis die hellgrünen Kupferverbindungen zerstört sind. Während dieser Behandlung oxydiert das als Zwischenverbindung gebildete Kupferoxyd das Arsen, und es ergibt sich eine Alkaliarsenatlösung, welche von den Kupferoxyden abfiltriert wird. Ein aliquoter Teil des Filtrates kann zurückgestellt und auf Arsensäure mit dem Molybdatreagens nach dem Abdampfen geprüft werden. Der Rest wird wieder zu Arsenit reduziert und mit  $\frac{n}{100}$ - oder einer sonst geeigneten schwachen Jodlösung titriert. Eine Jodlösung von passender Stärke wird dargestellt durch Verdünnen von 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lösung auf etwa 150 ccm und durch Einstellen dieser verdünnten Lösung auf eine  $\frac{n}{1}$ -Arsensäurelösung. (Pharmaceutical Journ. 1904. 4. Ser. 19, 897.)

##### Die jodometrische Kupferbestimmung.

Von Andrew M. Fairlie.

Für die jodometrische Kupferbestimmung werden zur Ausfällung des Kupfers Natriumthiosulfat, Zink oder Aluminium verwendet. Namentlich letzteres ist allgemein im Gebrauche. Verf. macht verschiedene Einwände gegen dessen Verwendung. Er benutzt Kalium- oder Ammoniumthiocyanat. Zur Prüfung der Methode löste er zunächst gewogene Eisen- und Kupfermengen in Salpeter-Salzsäure, machte ammoniakalisch, säuerte mit Schwefelsäure an und fällte das Kupfer als Cuprothiocyanat. Die Trennung des Kupfers vom Eisen war vollständig. Beleganalysen zeigen weiter die Übereinstimmung der Resultate zwischen Elektrolyse und Jodmethode bei Erz, Konzentrat und Kupferstein. An Lösungen sind erforderlich: eine Natriumthiosulfatlösung mit 19,5 g in 1 l, eine Ammoniumthiocyanatlösung mit 100 g in 1 l, eine 50-proz. Kaliumjodidlösung und eine Stärkelösung. Zur Einstellung der Lösungen löst man 0,20 g Kupfer in 5 ccm verdünnter Salpetersäure (1:1), setzt 50 ccm Wasser hinzu, kocht 5 bis 10 Minuten, setzt Ammoniak in schwachem Überschuß zu, säuert mit Essigsäure an und kühlt. Nun setzt man 6 ccm der Jodkaliumlösung

<sup>4)</sup> Wochenschr. Brauerei 1904. 21, 523.

<sup>5)</sup> Vergl. hierzu Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 282.

hinzu und titriert mit der Thiosulfatlösung, bis die braune Jodlösung kaum noch sichtbar ist, setzt 2—3 ccm Stärke hinzu und titriert fertig. Auf diese Weise erhält man den Titer der Thiosulfatlösung für Kupfer. Von Erz, Konzentrat oder Kupferstein wägt man so viel ein, daß 0,2 bis 0,24 Proz. Kupfer in Lösung sind, schüttet über die Probe 2 g Kaliumchlorat, setzt 10 ccm Salpetersäure (1,42 spez. Gew.) zu, bedeckt das Gefäß und schüttelt nach kurzer Zeit um. Durch Erhitzen vertreibt man Chlor und Stickoxyde, kühlt rasch und setzt 10 ccm Salzsäure (1,2 spez. Gew.) hinzu. Dann kocht man 1—2 Minuten. Aller Schwefel wird auf diese Weise oxydiert, Kupfer geht in Lösung, im Rückstand bleibt ein weißer Sand. Gewöhnlich filtriert man nicht ab, verdünnt mit 50 ccm Wasser, gibt Ammoniak im Überschuß zu, säuert schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, erhitzt fast zum Kochen, setzt 10 ccm schweflige Säure hinzu, bis alles Eisen reduziert ist; dann fällt man das Kupfer mit 5 ccm Thiocyanatlösung, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Reste an den Wandungen des Becherglases wäscht man mit einigen Tropfen Salpetersäure herunter, bringt das Filter mit dem Niederschlag in dasselbe Glas, gibt 2 ccm starke Salpetersäure hinzu, löst das Thiocyanat und vertreibt durch Kochen die Salpetersäuredämpfe. Nun setzt man Ammoniak hinzu, kocht, säuert mit Essigsäure an, kühlt, setzt 6 ccm Jodkaliumlösung hinzu und titriert, wie vorher angegeben ist. Zu bemerken ist noch, daß vor Zusatz der schwefligen Säure die Lösung fast neutral sein muß, daß große Mengen von Ammoniumacetat die Umsetzung von Kupfer und Jodkalium stören, und daß, um Verluste zu vermeiden, alle Reste von Thiocyanat auch vom Trichter herunter gewaschen werden müssen. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 788.)

### Methoden zum Nachweis von Acetat, Cyanid und Lithium.

Von Stanley R. Benedict.

Zum Nachweis von Acetaten macht Verf. die von allen Kationen außer denen der Natriumgruppe befreite Lösung mit Natriumcarbonat gerade alkalisch. Nun wird Silbernitratlösung im Überschuß hinzugegeben und der Niederschlag abfiltriert, indem so die Lösung vollkommen neutral zurückbleibt. Das überschüssige Silber wird mit etwas  $\frac{1}{2}$ -Natriumchloridlösung entfernt. Die filtrierte Lösung wird nun mit Schwefelwasserstoff gesättigt. In einem zweiten Reagensrohre werden 2 ccm  $\frac{1}{2}$ -Kobaltnitratlösung mit 2 oder 3 Tropfen  $\frac{1}{2}$ -Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Eine kleine Menge Kobaltsulfid fällt gewöhnlich dabei mit aus, kann aber unberücksichtigt bleiben. Beim Vermischen der beiden so bereiteten Lösungen erhält man sofort einen schweren schwarzen Niederschlag von Kobaltsulfid, falls die Probelösung Acetat enthält. Mit dieser Prüfung vermag man Acetat in einer  $\frac{1}{1000}$ -Natriumacetatlösung nachzuweisen. Sie ist anwendbar bei Gegenwart aller starken Säuren und aller schwachen Säuren, welche unlösliche Silbersalze bilden. — Die im folgenden beschriebene Methode zum Nachweis von Cyaniden in Gegenwart von Sulfocyanaten und Ferrocyaniden ist verläßlich und äußerst empfindlich. Sie beruht auf der Einwirkung von Cyaniden auf frisch gefällte Quecksilberoxyde. Die zu prüfende Lösung wird mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, danach läßt man etwa 0,5—1 ccm  $\frac{1}{2}$ -Mercuronitratlösung langsam an der Seite des Reagensrohres hinablaufen, so daß sie oben bleibt. Auf diese Weise bildet sich ein Ring von schwarzem Quecksilberoxydul. Nun schüttelt man das Reagensrohr mäßig, so daß eine Mischung des Niederschlages mit der Lösung langsam stattfindet. Wenn Cyanid zugegen ist, so wird sich ein Teil des Niederschlages auflösen, während das übrige hellgrau wird. — Der Nachweis von Lithium bei Gegenwart von Natrium ohne Hilfe des Spektroskopes ist mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden. Verf. kann nach seiner Methode einen noch deutlichen Niederschlag in einer  $\frac{1}{1000}$ -Lithiumchloridlösung erhalten. Seine Methode beruht auf der Tatsache, daß der Niederschlag von Lithiumphosphat viel weniger löslich in verdünntem Alkohol (heiß oder kalt) ist als in Wasser, während sich Natriumphosphat, wenn mit verdünntem Alkohol niedergeschlagen, beim Erhitzen leicht wieder auflöst. Verf. führt den Nachweis folgendermaßen aus: Zu der auf Lithium zu prüfenden Lösung gibt man etwas Ammoniumhydroxyd, danach etwa  $\frac{1}{10}$  Vol.  $\frac{1}{2}$ -Dinatriumphosphat und schließlich genug Äthylalkohol hinzu, um einen recht schweren Niederschlag zu erzeugen, welcher beim Schütteln des Rohres bestehen bleibt. Die Lösung wird nun zum Sieden erhitzt. Wenn kein Lithium vorhanden ist, löst sich der Niederschlag vollkommen auf. Wenn jedoch Lithium zugegen ist, so fällt es beim Erwärmen aus, und der Niederschlag wird sich selbst bei starkem Kochen nicht auflösen. Falls die Lithiummenge klein ist, so klärt sich die Lösung erst auf, und der Niederschlag bildet sich beim Kochen. Kalium- und Ammoniumsalze beeinträchtigen die Reaktion nicht. (Amer. Chem. Journ. 1904. 32, 480.)

### Über die Verwendung von Palladiumwasserstoff als Reduktionsmittel bei quantitativen Analysen.

Von Alfred C. Chapman.

Das zu den Versuchen verwendete Palladium wurde als dünnes Blech in Anwendung gebracht, von dem 2 Quadratzoll etwa 8 g wogen. Ein Stück dicker Palladiumdraht wurde an das Blech als Halter in

einem galvanischen Element angeschmolzen und das Blech so umgebogen, daß es leicht in das Versuchsgefäß eingeführt werden konnte. Das Palladium wurde stets als negative Elektrode in einem gewöhnlichen galvanischen Elemente geladen, welches verdünnte Schwefelsäure enthielt. Wenn völlig mit Wasserstoff geladen, wurde das Metall gewaschen und sofort in die zu untersuchende Lösung eingeführt, die dann gelinde gekocht wurde. Die Versuche zeigten, daß bei der elektrolitischen Ladung das Palladium in allen Fällen das 800—1100-fache Volumen an Wasserstoff aufnahm, die chemische Wirksamkeit aber des letzteren schien mehr von der physikalischen Beschaffenheit der Metalloberfläche abzuhängen als von der wirklich vorhandenen Menge. Die Reduktionsversuche wurden an Eisen, Chrom, Quecksilber, Zinn, Arsensäure, Mangan, Kaliumchlorat, Kaliumperchlorat, Bromaten und Jodaten, Kaliumnitrat, Kaliumferricyanid, Vanadium, Molybdän, Cer ausgeführt, doch läßt sich nicht in jedem Falle die Reduktion mit Palladiumwasserstoff zu quantitativen Zwecken verwenden. Wo dies aber möglich ist, ist die Methode der Reduktion mittels Palladiumwasserstoffs einfach und genau. (The Analyst 1904. 29, 346.)

### Verfahren und Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure im Biere.

Von Joh. Köhler.

Auf der technischen Hochschule zu Stockholm hat Verf. eine Reihe von Untersuchungen zur Bestimmung der Kohlensäuremenge in Flaschenbier angestellt. Der dazu verwendete Apparat besteht aus einem Korkbohrer *b* (Fig. I), welcher einen Teil des Apparates ausmacht, und ferner aus einer Reihe von Kolben oder Flaschen (Fig. II). Eine Absorptionsflasche *d*, mit Kalilauge gefüllt, steht mit dem inneren Rohre *b* in Verbindung, während der Auslauf *a* des Bohrers mit der Kochflasche *e* in Verbindung gesetzt werden kann. Diese ist mit einem Kühler *l* versehen. Wenn die Dämpfe diesen passiert haben, werden sie erst durch einen Behälter *k* mit Chlorcalcium geleitet und passieren schließlich zwei Behälter *f* und *g* mit Kalilauge, die die Kohlensäure aufnehmen sollen.

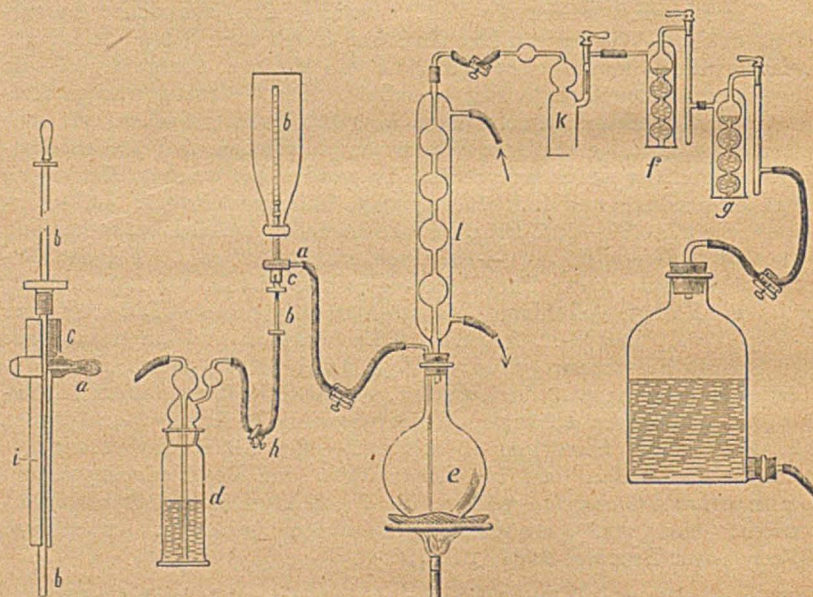


Fig. I.

Fig. II.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Behälter *f* schon immer alle Kohlensäure absorbiert. Wenn der Apparat benutzt werden soll, wird erst kohlensäurefreie Luft hindurchgeleitet. Der Bohrer wird durch den Stöpsel der zu untersuchenden Flasche mit Bier geführt, und die Flasche wird dann auf den Kopf mit dem Boden nach oben gestellt und mit dem übrigen Apparate in Verbindung gesetzt. Nun wird kohlensäurefreie Luft in die Flasche geleitet, während das Bier langsam in *e* herunterfließt. Das Bier wird hier gekocht, während gleichzeitig kohlensäurefreie Luft durch die Flasche geleitet wird. Der Alkohol des Bieres und die Wasserdämpfe werden sich im Kühler *l* verdichten, während die Kohlensäure, nachdem die Luft im Behälter *k* getrocknet worden ist, in *f* absorbiert wird. Sowohl die Flasche mit Bier, wie auch der Behälter *f* werden vor und nach dem Prozesse gewogen und danach die Kohlensäuremenge des zu untersuchenden Bieres bestimmt. Verf. hat z. B. im Lagerbier 0,32 Proz., im Porter 0,38—0,65 Proz. Kohlensäure gefunden. (Svensk Teknisk Tidsskrift 1904. 34, 115.)

### Über eine Reaktion von Zucker mit einer Aldehydfunktion.

Von A. Berg.

Villiers und Fayolle haben gezeigt, daß reine Ketosen im Gegensatz zu Aldosen eine durch Schwefelsäure entfärbte Fuchsinlösung nicht wieder färben, und gründeten darauf eine Methode zur Unterscheidung beider Zuckerarten, die jedoch bei Biosen und Triosen versagt. Nach Selivanow sind Ketosen und auch Polyosen, welche durch Hydratation Ketosen liefern, durch die rote Färbung charakterisiert, welche sie in der Hitze in Salzsäure, die mit wenig Resorcin versetzt ist, hervorrufen. Nach Neuberg endlich gibt das unsymmetrische Methyl- oder Benzylphenyl-

hydrazin mit Aldosen ungefärbte Hydrazone, mit Ketosen gefärbte Osazone. Verf. hat eine neue Methode ausgearbeitet, welche erlaubt, in einfachen oder zusammengesetzten Zuckern die Anwesenheit einer unveränderten Aldehydfunktion zu entdecken. Die Methode beruht auf folgenden Tatsachen: 1. Brom oxydiert in Gegenwart von Wasser die Aldose, wobei die Aldehydfunktion in Säurefunktion übergeht. 2. Die so entstandenen Alkoholsäuren geben, wie Verf. zeigte, mit sehr verdünnten und schwach sauren Eisenchloridlösungen stark gelbe Färbungen. 3. Die Ketosen gehen unter Einwirkung von Brom nicht in Alkoholsäuren über. — Die zu dieser Reaktion angewendeten Zucker müssen sehr rein sein, besonders, wenn es sich um Ketosen handelt, weil sonst die als Verunreinigung anwesenden schwer abzuscheidenden Aldosen die Reaktion stören. Arbeitet man mit Polyosen, so muß frisch bereitetes säurefreies Bromwasser angewandt werden, um die Inversion während der Operation zu verhüten. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 21, 1216.) S

Kolorimetrische Bestimmung des Wasserstoffsperoxydes. Von Paul Planès. (Journ. Pharm. Chim. 1904. 6. Sér. 20, 538.)

Sinazidbutyrometrie, ein neues Fettbestimmungsverfahren. Von O. Richter. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 1073.)

Zweiter Beitrag zur Bestimmung und Verwertung des Gasgehaltes des Meerwassers. Von E. Rupp. (Sonderabdruck aus: Wissenschaftl. Meeresuntersuch., herausgeg. von der Kommission zur Untersuchung der deutschen Meere. Kiel.)

### 5. Nahrungsmittelchemie.

#### Zur Charakteristik der Kachetiner Weine.

Von N. E. Joannisiani.

Um vor Verfälschungen sicher zu sein, hat Verf. das Untersuchungsmaterial selbst in 12 Dörfern Kachetiens an den Orten der Gewinnung gesammelt, und zwar 12 Muster roten und 9 weißen Weines. Das Mittel der Analysen ergab:

	roter	weißer
Alkohol, Gewichtsproz. . . . .	10,74 . . .	9,97 . . .
Extrakt . . . . .	2,70 . . .	2,40 . . .
Asche . . . . .	0,26 . . .	0,23 . . .
Gesamt säure (Weinsäure) . . . . .	0,72 . . .	0,61 . . .
Flüchtige Säuren (Essigsäure) . . . . .	0,14 . . .	0,11 . . .
Beständige Säuren (Weinsäure) . . . . .	0,60 . . .	0,50 . . .
Weinstein . . . . .	0,17 . . .	0,11 . . .
Glycerin . . . . .	0,82 . . .	0,76 . . .
Verhältnis v. Alkohol zu Glycerin 100:7,8 . . . . .	100:7,6	
Zucker (invertiert) . . . . .	0,14 . . .	0,11 . . .
Gerbsäure und Farbstoff . . . . .	0,22 . . .	0,09 . . .
Stickstoffhaltige Substanz . . . . .	0,13 . . .	0,08 . . .
Schwefelsäure (SO <sub>3</sub> ) . . . . .	0,04 . . .	0,04 . . .
Phosphorsäure (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) . . . . .	0,034 . . .	0,028 . . .
Chlor . . . . .	0,004 . . .	0,007 . . .
Oxyde: Kalium (K <sub>2</sub> O) . . . . .	0,077 . . .	0,074 . . .
„ Natrium (Na <sub>2</sub> O) . . . . .	0,021 . . .	0,033 . . .
„ Calcium (CaO) . . . . .	0,023 . . .	0,037 . . .
„ Magnesium (MgO) . . . . .	0,024 . . .	0,024 . . .

Die geographische Lage Kachetiens, das Klima und die Bodenbeschaffenheit sind für den Weinbau sehr geeignet. Da aber die Gewinnung des Weines noch eine sehr primitive ist und in der Hauswirtschaft betrieben wird, gelangt der Wein sehr jung in den Handel und wird den Anforderungen eines guten Weines nicht immer gerecht. Verfälschungen durch die Produzenten kommen am Orte der Produktion nicht vor, da die Bevölkerung noch sehr patriarchalisch ist, wohl aber werden sie von den Aufkäufern außerhalb geübt. (Dissert. St. Petersburg 1904.) a

#### Untersuchung und Beurteilung von Himbeersaft.

Von E. Spaeth.

Verf. hat eine Anzahl nach dem Deutschen Arzneibuche aus Himbeeren diesjähriger Ernte mit reinstem Zucker bereitete Himbeersirupe untersucht und hierbei 0,22—0,298 Proz. Asche und eine Aschenalkalität von 2,2—2,8 cem  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge beobachtet. Da diese Zahlen mit den Resultaten der früher vom Verf. und verschiedenen anderen Autoren geprüften Himbeersirupe übereinstimmen, so erscheint der von Evers vorgebrachte Einwand, es handle sich bei der vom Verf. für reine Himbeersirupe geforderten Asche von wenigstens 0,2 Proz. und einer Alkalität von 2,0 cem  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge höchstens um Sirupe aus abnormen Himbeeren, bezw. die hohe Alkalität der Asche könnte event. von dem verwendeten Zucker herrühren, keinesfalls zutreffend; denn während bei reinen Himbeersirupen das Verhältnis von Asche zur Aschenalkalität von den verschiedenen Chemikern als ein ganz übereinstimmendes gefunden wurde, hat Evers für die Aschenalkalität Zahlen beobachtet, welche um die Hälfte niedriger sind. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 8, 538.) st

#### Untersuchung von Fruchtsäften und Beerenfrüchten.

Von A. Beythien.

Die Untersuchung von 8 vom Verf. selbst hergestellten filtrierten Himbeerrohsäften ergab nachstehendes Resultat: Säure als Äpfelsäure berechnet 1,78—2,76 g in 100 ccm, Asche 0,538—0,800 g, Alkalität der Asche 5,35—8,02 cem  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge, Phosphorsäure 0,036—0,066 g

in 100 ccm. Die von Evers bei selbst bereiteten Himbeerrohsäften beobachtete Asche von 0,39—0,53 Proz. und Aschenalkalität von 1,9—2,8 cem  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge dürften allgemein starkem Zweifel begegnen; besonders muß einem jeden Fachgenossen das Mißverhältnis zwischen Asche und deren Alkalität auffallen, denn während nach den Untersuchungen vom Verf., Spaeth und von Juckenack die Alkalität den 9,5—15-fachen Betrag der Asche ausmacht, fand Evers die Alkalität nur 4,9—6,8 mal so hoch wie die Asche, was ganz unmöglich ist, wenn man die quantitative Zusammensetzung der Asche berücksichtigt. Verf. vermutet, daß Evers seine Bestimmungen mit schwefelhaltigem Leuchtgase ausgeführt hat. Ehe die Eversschen abnormen Untersuchungsergebnisse nicht von anderer Seite bestätigt werden, besteht nach dem Verf. keine Veranlassung, die bisherige Grundlage der Beurteilung für Himbeersaft aufzugeben. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 8, 544.) st

#### Die Zusammensetzung der Fruchtsäfte und Fruchtsirupe.

Von A. Juckenack und R. Pasternack.

Nach den Mitteilungen der Verf., welche ein sehr umfangreiches Belegmaterial über die Zusammensetzung der verschiedenen Fruchtsäfte anführen, beträgt das Verhältnis von Asche zu ihrer Alkalität nicht nur bei Himbeersaft, sondern auch bei Kirschsäften und anderen Fruchtsäften annähernd 1:10. Die von Evers veröffentlichten Zahlen, nach welchen bei Himbeersaft das Verhältnis von Asche zu deren Alkalität 1:5,4, bei Kirschsäften 1:5,9 beträgt, stehen daher mit den von anderen Autoren gesammelten wissenschaftlichen und praktischen Erfahrungen im Widerspruch und sind unverständlich. Ganz zweifellos steht fest, daß nicht den Spaethschen Untersuchungen zufällig abnorme Himbeeren zu Grunde gelegen haben. Es sind daher die Spaethschen Beobachtungen durchaus nicht haltlos. Ganz unerklärlich erscheint es den Verf., wie Evers in diesem Jahre so niedrige Zahlen für die Asche gefunden hat, während bei dem trockenen Sommer gerade das Gegenteil, d. h. konzentriertere Fruchtsäfte, zu erwarten waren. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 8, 548.) st

#### Die Veränderungen von Eikonserven beim Altern.

Von M. Wintgen.

Die Untersuchungen verschiedener Eikonserven, welche bis auf eine Probe aus dem Gesamteinhalt hergestellt sein sollten, und die sämtlich eine feste Konsistenz zeigten, ergaben folgendes:

Herkunft	Zeit der ersten zweiten Untersuchung		In der Trockensubstanz				Das Ätherextrakt zeigte	
	Wasser-gehalt	Gesamt-phosphor-säure	Lecithin-phosphor-säure	Äther-extrakt	Säure-Grade	Jod-zahl		
I. Steiermark . . . . .	Jan. 1901	—	6,14	1,86	1,28	39,08	25,6	73,2
	—	Juli 1904	5,20	1,89	1,23	34,63	38,6	74,8
II. Amerika . . . . .	Nov. 1900	—	7,13	1,96	1,09	39,83	13,6	74,2
	—	Juli 1904	5,48	1,92	1,23	37,28	42,2	73,2
III. Süddeutschland (Eigelbkonserve) . . . . .	Okt. 1901	—	5,56	(2,24)	1,77	53,46	24,0	75,2
	—	Aug. 1904	4,05	2,56	1,69	52,28	80,0	68,9
IV. Süddeutschland . . . . .	Okt. 1901	—	9,73	2,00	1,35	40,66	87,6	74,4
	—	Aug. 1904	8,10	2,05	1,30	36,73	135,0	61,8
V. Aus Hamburg offeriert . . . . .	Juli 1903	—	7,65	1,78	1,29	36,60	27,7	73,9
	—	Aug. 1904	6,60	1,83	1,19	37,90	34,1	73,6

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den von anderen Autoren bei der Untersuchung von Eiern bzw. von Eigelb erhaltenen Resultaten zeigt, daß es sich bei den vorliegenden Konserven um eine reine, aus Eiern gewonnene Ware handelt. Bei der 1—3 $\frac{1}{2}$  Jahre langen Aufbewahrung dieser Eierkonserven hat keine Abnahme der Gesamtphosphorsäure stattgefunden, dagegen sind bei fast allen Proben die Lecithinphosphorsäure, sowie das Ätherextrakt zurückgegangen, und zwar beträgt die Abnahme der Lecithinphosphorsäure 3,9—8,8 Proz. und der Rückgang des Ätherextraktes 2,3—11,6 Proz. Eine eingetretene Zersetzung des Fettes äußert sich in der zum Teil ganz beträchtlichen Zunahme des Säuregrades; direkte Beziehungen zwischen Zunahme an freien Fettsäuren und Abnahme der Jodzahl lassen sich jedoch nicht feststellen. Auf Grund vorstehender Untersuchungsergebnisse sind auch bei der Verwendung von Eikonserven zur Herstellung von Teigwaren die für die Beurteilung des Eigehaltes von Juckenack aufgestellten Gesichtspunkte maßgebend, selbst wenn sich die Konserven infolge zu langer Aufbewahrung als nicht mehr ganz einwandfrei erweisen sollten. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 8, 529.) st

#### Nachweis der künstlichen Färbung der Eierteigwaren.

Von K. Dannenberg.

Die von Juckenack zum Nachweise von fremden Farbstoffen in Teigwaren vorgeschlagene Arbeitsweise kann nicht als vollständig zuverlässig bezeichnet werden, da der gelbe Hartgries, welcher zur Nudelfabrikation Verwendung findet, außer Lutein noch andere, teils gelbe, teils rote in Äther unlösliche Farbstoffe enthält. Dadurch nun, daß diese zuletzt erwähnten Farbstoffe von 70-proz. Alkohol gelöst werden, könnte man eine ungefärbte Eierteigware für gefärbt halten; andererseits ist es nicht ausgeschlossen, daß in schwach gefärbten Teigwaren der zugesetzte Farbstoff nach Juckenack dem Nachweise entgeht. Sicher

soll der Nachweis einer künstlichen Färbung in folgender Weise erbracht werden können: 30 g der gemahlene Teigware übergießt man mit 50 ccm 25-proz. Alkohol und läßt die Mischung nach wiederholtem kräftigem Umschütteln 6 Std. lang stehen. Ist nach dieser Zeit die alkoholische Schicht deutlich gelb gefärbt, so liegt sicher ein fremder Farbstoff vor. Bei ungefärbten Teigwaren mit hohem Eiweißgehalt zeigt die alkoholische Flüssigkeit höchstens ein schmutzig graues Aussehen. Um in Teigwaren einen alkoholunlöslichen, dagegen ätherlöslichen fremden Farbstoff zu ermitteln, behandelt man die fragliche Ware auf dem Wasserbade wiederholt mit starkem Alkohol und hierauf mit Äther. Wird die durch Alkohol nicht ganz entfärbte Teigware bei der Behandlung mit Äther vollständig entfärbt, so ist die Gegenwart eines fremden ätherlöslichen Farbstoffs erwiesen. (*Ztschr. Unters. Nahrungs-u. Genußm.* 1904. 8, 535.)

**Der Fettgehalt von allgäuer Weichkäsen.**

Von F. J. Herz.

Die bisherigen Handelsbezeichnungen der Limburger-, Romadur-, Weißlacker Käse usw. sind nach dem heutigen Stande der Käseertechnik, besonders bei Zentrifugentrainment, nicht mehr haltbar. Um für eine Neuordnung dieser Verhältnisse den relativen Fettgehalt der Handelsware tunlichst heranziehen zu können, hat die milchwirtschaftliche Untersuchungsanstalt in Memmingen, Vorstand Dr. H. Burstert, die Beziehungen der Milchbestandteile zu denen der daraus gewonnenen Käse zu ermitteln gesucht<sup>6)</sup>. Ihre daraus abgeleiteten Vorschläge an den

No.	Käse				Zugehörige Milch							
	Wasser	Trockenmasse	Fettfreie Trockenmasse	Fett	Fettgehalt der Trockenmasse		Quotient	Fettgehalt	Fettfreie Trockenmasse	Trockenmasse	Spezif. Gewicht	
	W	T	R	F	P	p	Q	f	r	t	d	
1.	51,39	48,61	40,51	8,10	16,66	6,90	2,41	0,67	9,04	9,71	36,3	
2.	54,28	45,72	34,74	10,98	24,01	10,37	2,31	1,06	9,16	10,22	34,9	
3.	55,28	44,72	33,98	10,74	24,01	11,28	2,12	1,16	9,12	10,28	35,1	
4.	57,32	42,68	31,06	11,61	27,21	12,03	2,26	1,205	8,81	10,01	—	
5.	54,99	45,01	32,63	12,38	27,50	12,83	2,22	1,27	8,63	9,90	34,6	
6.	54,67	45,33	32,91	12,42	27,39	12,62	2,17	1,275	8,82	10,10	34,9	
7.	55,76	44,24	30,74	13,50	30,51	13,67	2,23	1,40	8,84	10,24	34,7	
8.	48,14	51,86	36,73	15,13	29,36	13,40	2,18	1,40	9,05	10,44	34,9	
9.	55,12	44,88	31,11	13,77	30,68	14,01	2,18	1,45	8,90	10,35	34,6	
10.	55,63	44,37	30,44	13,93	31,39	14,85	2,11	1,51	8,66	10,17	34,8	
11.	53,99	46,01	30,88	15,13	32,88	15,26	2,15	1,545	8,58	10,12	—	
12.	50,90	49,10	33,53	15,57	31,70	14,83	2,13	1,57	9,02	10,59	35,0	
13.	52,32	47,68	32,04	15,64	32,80	14,99	2,18	1,58	8,95	10,53	34,7	
14.	50,97	49,73	33,07	15,96	32,55	15,29	2,12	1,63	9,03	10,66	34,6	
15.	53,58	46,42	30,63	15,79	34,01	15,61	2,17	1,64	8,87	10,51	34,4	
16.	54,67	45,33	29,85	15,48	34,15	15,56	2,19	1,65	8,89	10,54	34,4	
17.	49,46	50,54	31,76	18,78	37,16	16,30	2,27	1,78	9,14	10,92	34,1	
18.	53,44	46,56	29,76	16,80	33,23	17,23	2,22	1,80	8,64	10,44	—	
19.	52,27	47,73	30,90	16,83	35,26	17,44	2,02	1,89	8,95	10,33	34,3	
20.	50,53	49,47	30,81	18,66	37,72	18,18	2,07	1,975	8,89	10,86	34,0	
21.	51,31	48,69	29,28	19,41	39,86	18,70	2,13	2,00	8,70	10,70	—	
22.	47,95	52,05	31,87	20,18	38,77	18,70	2,07	2,05	8,89	10,94	33,5	
23.	53,05	46,95	24,12	22,83	48,62	23,71	2,05	2,815	9,05	11,87	32,9	
24.	42,71	57,29	30,71	26,58	46,39	24,28	1,90	2,84	8,86	11,70	32,5	

milchwirtschaftlichen Verein im Allgäu gehen dahin, an den bisher von der deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft angenommenen Grenzzahlen festzuhalten, zwischen die halbfetten Limburger und die eigentlichen Magerkäse aber noch „Backsteinkäse“ einzuschließen, welche der jetzt als „Halbzentrifugenkäse“ bezeichneten Ware entsprechen. Die Vorschläge lauten dementsprechend:

Bezeichnung	Fettgehalt der	
	verkästeten Milch Proz.	Trockenmasse der Käse Proz.
vollfette Limburger	3,0 und mehr	über 45
fette „	2,0—3,0	35—45
halbfette „	1,4—2,0	25—35
Backsteinkäse	0,7—1,4	15—25
Magerkäse	unter 0,7	unter 15

Die Untersuchungen sollen weiter fortgeführt und auch auf fettere Käse ausgedehnt werden. *tz*

**Milchleistungsergebnisse von allgäuer Kühen.**

Die von der allgäuer Herdebuchgesellschaft unter Mitwirkung der milchwirtschaftlichen Untersuchungsanstalt in Memmingen in den Jahren 1894—1904 ermittelten Milchleistungen von 1500 Kühen der allgäuer Rasse ergaben unter Einbeziehung der Zeit, in welcher die Kühe trocken standen, aber mit Außerachtlassung der ersten 10 Tage nach dem Kalben:

	Tage der			Gehalt der Milch				Ertrag für 1 Tag der Zwischenkalbezeit			Ertrag in 365 Tagen		
	Melkzeit	Trockenzeit	Zwischenkalbezeit	spezifisches Gewicht bei 15° C.	Fettgehalt der Milch	Fettfreie Trockenmasse	Prozentischer Fettgehalt der Trockenmasse	Milch kg	Fett g	fettfreie Trockenmasse g	Milch kg	Fett g	fettfreie Trockenmasse kg
Mittelwert	335	64	409	82,8	3,639	9,182	28,38	8,468	308,15	777,53	3091	112,47	233,78
Mindestwert	165	—	53	29,3	2,493	8,264	21,12	3,393	124,31	308,15	1288	45,31	112,47
Höchstwert	842	227	969	85,7	4,807	10,005	34,12	15,575	590,66	1894,20	5658	215,59	508,88

(Mitteil. des milchwirtschaftl. Vereins im Allgäu 1904. 18, 245.) *tz*

<sup>6)</sup> Mitteil. des milchwirtschaftl. Vereins im Allgäu 1904. 18, 261.

**6. Agrikulturchemie.**

**Verwendung der Abwässer von Braunkohlenteerschwelereien zu Düngezwecken.**

Von F. Strube.

Bisher wurden die Abwässer von Braunkohlenteerschwelereien meist in der Weise unschädlich gemacht, daß man sie in Bruchfeldern oder verlassenem Tagebauen versickern läßt oder sie öffentlichen fließenden Gewässern zuführt. Verf. berichtet nun über erfolgreiche Versuche, die mit dem Schwelwasser der Fabrik Gerstewitz zu Düngezwecken gemacht worden sind; die mit Getreide zu bestellenden Pläne wurden mit dem Schwelwasser nach Art der gewöhnlichen Düngung befahren. Beim Vergleiche der Erträge, die auf zwei gleich großen Stücken, eines mit, das andere ohne Schwelwasser gedüngt, erzielt wurden, ergab sich, daß die Stickstoffmengen der Körner auf den beiden Feldstücken sich annähernd verhalten wie 3:2. Diese Mitteilung bezweckt, zu weiteren Versuchen anzuregen. (*Ztschr. angew. Chem.* 1904. 17, 1787.) *β*

**Eiweißbestimmung in der Gerste.**

Von R. Heerde und E. Busch.

Vor kurzem<sup>7)</sup> hat Glimm in einer Mitteilung über die Stickstoffbestimmung der Gerste empfohlen, zur Aufschließung 1,5—1,8 g (etwa 40 Körner) ungeschroteter Gerste zu verwenden. Im Anschluß an diese Mitteilung hat Neumann auf die großen Schwankungen, welchen der Proteingehalt des Gerstenkornes nach den Untersuchungen verschiedener Forscher schon auf ein und demselben Felde<sup>8)</sup> unterworfen ist, hingewiesen und dieses Verfahren als fehlerhaft bezeichnet. Die Verf. haben nun eine Reihe von Stickstoffbestimmungen in Gersten ausgeführt, bei welchen letztere sowohl in ganzen Körnern in Mengen von 2 und 5 g, wie auch in Feinmehl in einer Menge von 2 g (aus einer feinstgemahlene Probe von 25 g Gerste entnommen) zur Aufschließung kamen. Die Resultate der vergleichenden Untersuchungen ließen ersehen, daß nur bei Verwendung von Feinmehl (einer größeren Durchschnittsprobe entnommen) befriedigend übereinstimmende Zahlen zwischen den Doppelbestimmungen erhalten werden konnten, während bei Verwendung von ganzen Körnern sehr große Differenzen auftraten. Im Durchschnitt schwankte die Differenz an gefundenem Proteingehalt der Gersten bei Verwendung von ganzen Körnern zwischen 0,40 und 0,46 Proz., die höchste Differenz war 1,88 Proz. auf Trockensubstanz der Gerste gerechnet. Bei Verwendung von Feinmehl betrug die Durchschnittsdifferenz 0,076 Proz. und die höchste Differenz nur 0,28 Proz. (*Wochenschr. Brauerei* 1904. 21, 779.) *ρ*

**Über das Stickstoffansammlungsvermögen der Erlen und Elaeagnaceen.**

Von F. Nobbe und L. Hiltner.

Die Verf. bringen in dieser Arbeit das Tatsachenmaterial für die von ihnen schon früher wahrscheinlich gemachte Behauptung bei, daß die an den Wurzeln der Erlen und Ölweiden entwickelten Knöllchen ähnlich wie die Leguminosen befähigt sind, den Stickstoff der Luft zu assimilieren. Nicht geimpfte, knöllchenfrei erzogene Pflanzen (es handelt sich um 4—5-jährige Exemplare) bleiben in der ganzen Entwicklung im Vergleich zu den knöllchentragenden ganz außerordentlich zurück. (*Naturw. Ztschr. Land- u. Forstwirtschaft* 1904. 2, 366.) *v*

**Über das Vorkommen von Ricinin in jungen Rizinuspflanzen.**

Von E. Schulze und E. Winterstein.

Das Ricinin findet sich in den ungekeimten Rizinussamen in sehr kleiner Menge; der Gehalt der Samentrockensubstanz an diesem Bestandteile beträgt 0,1 Proz. In weit größerer Quantität fanden die Verf. das Ricinin sowohl in etiolierten Rizinuskeimpflanzen, wie auch in jungen, am Licht erwachsenen Rizinuspflänzchen. Aus den mitgeteilten Zahlen folgt, daß in den etiolierten Pflänzchen die Ricininmenge fast auf das Fünfehnfache, in den grünen Pflänzchen auf das Zwölfache der in den ungekeimten Samen enthaltenen Menge gestiegen ist. Die starke Abnahme der Trockensubstanzmenge in den unter Lichtabschluß sich entwickelnden Keimpflanzen erklärt sich daraus, daß in diesen Pflanzen während ihrer mehrere Wochen lang dauernden Vegetation stickstofffreie Stoffe im Atmungsprozeß verbraucht wurden. Bei den grünen Pflänzchen war die Abnahme der Trockensubstanzmenge eine viel geringere, weil nach der Entfaltung der Blätter im Assimilationsprozeß Kohlenhydrate gebildet werden konnten. Ist durch die mitgeteilten Versuchsergebnisse mit Sicherheit bewiesen worden, daß während der

<sup>7)</sup> *Wochenschr. Brauerei* 1904. 21, 723; <sup>8)</sup> *Chem.-Ztg. Repert.* 1904. 28, 324.



Entwicklung der Rizinuspflänzchen das Ricinin eine starke Zunahme erfährt, so läßt sich andererseits über die Art und Weise, in welcher diese Stickstoffverbindung in den Pflänzchen sich bildet, etwas Bestimmtes zur Zeit nicht aussagen. Da aber nachgewiesen ist, daß in solchen Pflänzchen eine starke Eiweißzersetzung stattfindet, so kann es wohl nicht für unwahrscheinlich erklärt werden, daß die Ricininbildung mit dem Eiweißumsatz zusammenhängt. Auffallend ist, daß die Verf. aus den Rizinuspflanzen weder Tyrosin, noch Leucin, noch ähnliche Aminosäuren isolieren konnten, während sie solche Stoffe aus anderen stickstoffreichen Keimpflanzen unter Anwendung des gleichen Verfahrens stets darzustellen vermochten. Ob die aus den Rizinussamen darstellbaren Eiweißsubstanzen bei der Spaltung durch Salzsäure Produkte liefern, die in irgend einer Beziehung von den bei der Spaltung anderer pflanzlicher Eiweißkörper entstehenden Produkten abweichen, soll durch weitere Versuche entschieden werden. (Ztschr. physiol. Chem. 1904. 43, 211.)  $\omega$

### Hat die Fütterung mit Brauereitrebern Einfluß auf die Qualität der Milchereiprodukte?

Von R. Wahl.

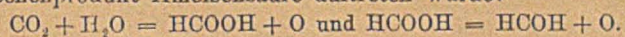
Bekanntlich haben die Brauereitreber einen hohen Wert als Futter für Milchkühe. Wären die Treber ausschließlich in trockenem Zustande benutzt worden, so würde wahrscheinlich nie eine Einwendung gegen sie als Futter für diese Tiere erhoben worden sein. Bei den nassen Trebern tritt sehr rasch Säuerung ein. Zuerst ist es Milchsäuregärung, die allmählich in Buttersäuregärung übergeht. Auf Grund verschiedener praktischer Versuche darf man annehmen, daß das Vorhandensein dieser beiden Säuren in Mengen, wie sie sich in den Trebern vorfinden können, wohltätig auf die Erzeugung von Milch und Butter wirken wird. Nach einer gewissen Zeit der Lagerung nasser Treber hört die saure Gärung auf, und es tritt faulige Gärung unter Bildung von Ammoniak ein. Auch bei Verfütterung in diesem Zustande trat nach Versuchen der New Yorker Landwirtschaftlichen Versuchsstation in der Milch keine Spur von Verschlechterung in bezug auf Geschmack, Geruch und Haltbarkeit auf. Wenn die nassen Treber ohne Verzug getrocknet werden, enthalten sie sehr wenig Milchsäure. Es kann daher die Frage aufgeworfen werden, ob das Trocknen den Wert der Treber verringert. Nach Versuchen der Jerseyer Landwirtschaftlichen Versuchsstation wird die Verdaulichkeit des Futters durch das Trocknen ein wenig vermindert. Der Vorzug der getrockneten Treber liegt darin, daß sie sich beliebige Zeit halten, ohne sich zu verschlechtern. Im ganzen genommen kann man vom theoretischen und praktischen Standpunkte sagen, daß die Brauereitreber an milcherzeugenden Eigenschaften jedem anderen Futter gleich, wenn nicht überlegen sind, und daß sie gesund und nahrhaft und zu gleicher Zeit das billigste Futter sind. (Sonderabdr. aus der Amer. Brew. Rev. vom 1. November 1904.)  $\varrho$

### 8. Physiologische, medizinische Chemie.

#### Über das Enzym Lactolase, welches die Milchsäurebildung in der Pflanzenzelle verursacht.

Von Julius Stoklasa.

Der Prozeß der anaeroben Atmung verläuft bei völliger Abwesenheit von Mikroben, ist also eine alkoholische Gärung. Es bildet sich aus den Hexosen Milchsäure, und diese wird in Alkohol und Kohlensäure gespalten. Das den letzteren Vorgang bedingende Enzym, die „Alkoholase“, hatte Verf. bereits früher isoliert. Es ist ihm nunmehr gelungen, auch das milchsäurebildende Enzym darzustellen. Durch Bildung großer Mengen von Milchsäure bei der anaeroben Atmung zeichnen sich besonders Gurken aus. Die Gärung der Enzyme zeigt bei vollständigem Zutritt von Luft, sobald sie länger als 24 Std. dauert, eine Entwicklung von Wasserstoff. Alkohol wird bei Einwirkung neuer Enzyme, über die später berichtet werden soll, oxydiert, wobei er in Essigsäure übergeht. Neben Essigsäure entsteht ferner auch Ameisensäure, aus der Ameisensäure bildet sich bei Abspaltung von Kohlensäure schließlich Wasserstoff. Dieser Wasserstoff soll in statu nascendi zum großen Teile durch Oxydation in Wasser übergehen. Es ist nach dem Verf. ganz gut wahrscheinlich, daß dem Wasserstoff, der in statu nascendi bei der Spaltung der Kohlenhydrate entsteht, in der chlorophyllhaltigen Zelle eine bedeutungsvolle Funktion bei der Assimilation des Kohlendioxyds zugewiesen ist; es ist die Möglichkeit der Bildung von Formaldehyd durch Reduktion der Kohlensäure nach der Formel  $\text{CO}_2 + 4\text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  nicht ausgeschlossen, nach dem Verf. sogar viel wahrscheinlicher, als es durch die bekannte Erlennmeyersche Formel angenommen wird, wobei als Zwischenprodukt Ameisensäure auftreten würde:



(D. botan. Ges. Ber. 1904. 22, 460.)  $\nu$

#### Oxydation des Vanillins durch das oxydierende Ferment der Pilze.

Von R. Lerat.

Das aus *Russula delica* Fr. und *foetens* Pers. ausgezogene oxydierende Ferment ergibt, mit Vanillin gemischt, ein mit dem Dehydrodivanillin identisches Produkt; letzteres erhielt Tiemann durch Einwirkung von

Eisenchlorid auf Vanillin. Ähnlich ergibt nach Bougault das durch den Saft der oben erwähnten *Russula* oxydierte Morphin das Dehydrodimorphin. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1904. 55, 1325.)  $\nu$

#### Wirkung der Amidosäuren auf die Amylase.

Von J. Effront.

Verf. hat früher gezeigt, daß Asparagin vorteilhaft die Verzuckerung der Stärke beeinflusst, und untersucht in vorliegender Arbeit, ob diese Wirkung von den Aminogruppen oder von der Amidofunktion abhängig ist. Um diese Frage zu entscheiden, ließ Verf. neben Asparagin noch Asparaginsäure und Succinamid auf dieselbe Stärke mit derselben Menge Diastase bei 60° einwirken, wobei er gefunden hat, daß die Menge des gebildeten Zuckers bei der Einwirkung des Asparagins und der Asparaginsäure gleich groß ausfällt, und zwar 9 bis 10 mal so groß wie in einem parallel angestellten Versuche ohne diese Körper. Das Succinamid dagegen hemmt die diastatische Wirkung, und man ist berechtigt, daraus zu schließen, daß die alkoholischen Aminogruppen es sind, die die Wirkung der Diastase aktivieren. Verf. hat zu seinen Versuchen noch andere Amine und Säureamide herangezogen und gefunden, daß Methyl- und Trimethylamin, sowie deren Salze eine hemmende Wirkung auf die Diastase ausüben, ebenso das Propyl- und Amylamin, Hydrazinsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat. Auch Acetamid, Propionamid und Benzamid wirken wie Succinamid. Dagegen wirken Glykokoll, Sarkosin, Alanin, Leucin, Glutaminsäure und Hippursäure beschleunigend. Aus Versuchen, welche Verf. mit Essigsäure mit und ohne Zugabe von Glykokoll angestellt hat, geht hervor, daß die Aminosäuren eine besondere Wirkung auf die Amylase ausüben, und daß diese Wirkung verschieden ist von jener der Säuren ohne Aminogruppen. Da die Menge der Aminosäuren bei dem Keimen der Samen wächst, darf man wohl die Hypothese aufstellen, daß sie eine Rolle bei dem Keimen spielen, besonders in dem ersten Wachstumsstadium, wo der Samen noch arm an Amylase ist, und die Umwandlung der Stärke in Zucker beschleunigen. (Bull. Soc. Chim. 1904. 3. Sér. 31, 1230.)  $\nu$

#### Beiträge zur Kenntnis des Labenzym.

Von Ernst Moro.

Über das Vorhandensein des Labes im Magen Neugeborener. Für die von Fuld ausgesprochene Ansicht, daß das Labenzym als Antikörper des Milchcaseins aufzufassen sei, ist es von Wichtigkeit, zu wissen, ob sich Lab bereits im Magen des Neugeborenen, das sicher noch keine Milch erhalten hat, findet. Diese bisher streitige Frage muß auf Grund der vom Verf. ausgeführten Versuche bejaht werden. Gegen die Fuld'sche Annahme spricht ferner die verschiedenartige Wirkung des im Lactoserum enthaltenen Antikörpers, sowie der Umstand, daß dessen Wirkung durch Antilab nicht aufgehoben wird. — Über die Spezifität tierischer Labenzyme. Durch subkutane Injektion von Labessenz auf Kaninchen wurde in deren Serum ein Antilab erzeugt, das antagonistisch gegen die Gerinnung von Kuhmilch durch Kälberlab einwirkt. Ähnliche Wirkung entfaltet dieses Serum auch gegenüber Menschenlab, aber in weit geringerem Maße; es müssen diese Enzyme also als spezifisch, wenn auch nicht im strengen Sinne, angesprochen werden. — Über Antilab in der Menschenmilch. Der von Szydowski erhobene Befund, daß rohe Frauenmilch die Caseifikation von Kuhmilch verzögert und schließlich, wenn diese erfolgt, die Abscheidung lockerer Gerinnsel an Stelle eines festen Koagulums bedingt, daß diese Eigenschaft der Frauenmilch aber beim Kochen verschwindet, wird bestätigt. Diese antilabende Wirkung der Frauenmilch ist eine spezifische; sie erstreckt sich auf Kuh- und Kälberlab, nicht aber auf das menschliche. (Zentralbl. Bakteriol. 1904. [I] 37, 485.)  $\nu$

#### Über die Fermente des Nucleinstoffwechsels.

Von A. Schittenhelm.

Die Untersuchungen des Verf. führten ihn zu denselben Fragen wie Jones und Partridge, indem er die Zwischenstufen zu finden suchte, welche bei der Überführung der Aminopurine in Harnsäure entstehen müssen. Er untersuchte zahlreiche Organe auf ihre harnsäurebildende Fähigkeit und fand, daß in der Milz die einfachsten Verhältnisse zur Entscheidung dieser Fragen zu finden sind, da ihr harnsäurebildendes Ferment sehr intensiv arbeitet und ihr keine harnsäurezerstörenden Fähigkeiten zukommen. Zuerst beschäftigte sich Verf. mit der Isolierung des Fermentes und fand, daß sich dieses mit konzentrierter Ammoniumsulfatlösung aussalzen läßt. Weiter wurde zunächst dargetan, daß aus der Milz eine relativ einfach zusammengesetzte Fermentlösung gewonnen werden kann, welche freie Purinbasen quantitativ in Harnsäure überzuführen imstande ist. Die nächste Frage war: Ist diese Umwandlung der Purinbasen in Harnsäure durch ein einheitliches Ferment bewirkt, oder arbeiten dabei mehrere Fermente mit? Die Versuche ergaben nun, daß in der Rindermilz ein isolierbares Ferment enthalten ist, welches im Thermostaten ohne Luftdurchleitung die Umwandlung von Guanin in Xanthin bewirkt, unter Luftdurchleitung jedoch an Stelle des Xanthins aus dem Guanin Harnsäure bildet. Es ist also ganz klar, daß der Weg der Harnsäurebildung aus Guanin über das Xanthin führt. 2-Amino-6,8-dioxypurin konnte Verf. nicht auffinden, und es ist also anzunehmen, daß

dieser von Fischer dargestellte Körper durch das vorliegende Ferment nicht erzeugt wird. Ferner fand Verf., daß die Beobachtung Jones' betreffs der Milz nicht zutrifft, wonach letztere bezüglich der Bildung von Xanthin aus Guanin eine Ausnahmestellung einnehmen und diese Funktion nicht besitzen soll. Weitere Untersuchungen ergaben, daß eine Harnsäurebildung stattfindet in der Leber, Milz, Lunge und im Muskel, während scheinbar keine Harnsäurebildung vor sich geht in der Thymusdrüse, dem Darm, dem Blut und der Niere. Trotzdem geht in der Thymusdrüse der Übergang von Guanin in Xanthin glatt von statten. Auch im Nierenextrakt hat Verf. eine Xanthinbildung beobachtet. — Verf. nimmt an, daß die Harnsäurebildung, welche auf ganz bestimmte Organe beschränkt ist, durch die Tätigkeit zweier Fermente zustande kommt, eines desamidierenden, welches die Überführung von Guanin in Xanthin und Adenin in Hypoxanthin ermöglicht, und eines lebhaft oxydierenden, welches Hypoxanthin zu Xanthin und Xanthin wieder zu Harnsäure umwandelt. Das desamidierende Ferment, welches für Guanin und Adenin jedenfalls dasselbe ist, so daß eine Einzelbenennung als „Guanase“ und „Adenase“ nicht nötig erscheint, ist im Tierkörper weit verbreitet und scheint so ziemlich in jedem Organ vorhanden zu sein. Das speziell harnsäurebildende, oxydierende Ferment jedoch scheint auf einzelne bestimmte Organe beschränkt zu sein. Es gelang dem Verf. nicht, mittels der Lösung isolierten Milzfermentes, welche ohne weiteres Guanin in Xanthin und Xanthin in Harnsäure überführte, eine Spaltung der  $\alpha$ -Nucleinsäure zu erzielen, so daß die in ihr enthaltenen Purinbasen frei gemacht und in Harnsäure umgesetzt werden konnten; da dieser Vorgang mit einem wässrigen Milzextrakte glatt durchgeführt werden kann, so muß in der isolierten Fermentlösung das treibende Agens fehlen. Die Versuche scheinen dafür zu sprechen, daß außer dem desamidierenden und dem oxydierenden noch ein drittes Ferment in Tätigkeit treten muß, um aus Nucleinsäure durch Abspaltung der Basen Harnsäure zu bilden. Es muß eine Nuclease im engeren Sinne des Wortes geben, welche Nucleinsäure zu spalten vermag, so daß die darin enthaltenen Purinbasen in Freiheit gesetzt werden. Damit stellt sich die Harnsäurebildung im tierischen Organismus als ein komplizierter Vorgang dar, und es bedarf zweifelsohne dreier verschiedener Gewebsfermente, um deren Zustandekommen aus den an die Nucleinsäuremolekel gebundenen Purinbasen zu ermöglichen. Zum Schluß fand Verf., daß der Niere, Leber, dem Muskel und vielleicht dem Knochenmark harnsäurezerstörende Fähigkeiten zukommen, daß diese aber am ausgesprochensten der Niere angehören; es gelang ihm, auch dieses Ferment isoliert zu gewinnen, doch wird er erst später hierüber berichten. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1904. 43, 228.) *w*

#### Zur Chemie der Vogelblutkerne.

Von D. Ackermann.

Nachdem H. Plenge ein bequemes Verfahren zur Gewinnung der Kernmassen aus dem Vogelblut ausgearbeitet hatte, hat Verf. die Frage nach der Zusammensetzung des Kernrückstandes einer quantitativen Untersuchung unterzogen. Bei der Analyse der gesamten Kernmasse fand er 3,93 Proz. Phosphor und 17,20 Proz. Stickstoff. Daraus berechnen sich 42,10 Proz. Nucleinsäure und 57,82 Proz. Histon, welche sich ungefähr zu 100 ergänzen. Hierin gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß in der Kernmasse zwei Bestandteile vorhanden sind, ein saures in Salzsäure unlösliches Prinzip, das Nuclein, und ein alkalisches, in Salzsäure lösliches, das Histon, und zwar beide allem Anscheine nach durch ähnliche Bindung vereinigt wie das Nuclein Mieschers. Wäre zwischen Nucleinsäure und dem Histon eine „salzartige“ Bindung vorhanden, so könnte man erwarten, daß die Kernsubstanz durch Extraktion mit Salzsäure glatt in unlösliche Nucleinsäure und lösliches Histonchlorhydrat zu zerlegen sei. Verf. hat derartige Versuche unternommen, doch hat sich hierbei kein Nucleinsäurerückstand mit dem angenommenen typischen Phosphorgehalte darstellen lassen. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1904. 43, 299.) *w*

#### Über das Vorhandensein von Komplement im Fibrin.

Von D. Ottolenghi.

Gelegentlich zu anderen Zwecken unternommener Versuche konnte Verf. feststellen, daß durch passendes Erhitzen inaktiviertes Antimilzbrandserum durch Fibrin besonderer Tierarten reaktiviert werden kann, und zwar von denselben Arten, deren Blutserum gleichfalls die aktivierende Wirkung besitzt. Die hiernach naheliegende Annahme, daß die Wirkung des Fibrins lediglich durch eingeschlossenes Blutserum bedingt sei, konnte durch eine Reihe von Versuchen ausgeschlossen werden. Denn diese ergaben: 1. daß die aus den Fibrinflocken ausgepreßte Flüssigkeit weniger wirksam ist als selbst eine geringere Menge Fibrin; 2. daß das Fibrin stets wirksamer ist als das aus defibriniertem Blute durch Koagulation gewonnene Serum; 3. daß stärker entwässertes Fibrin wirksamer ist als nur oberflächlich getrocknetes. In der Art der Wirkung ist das Komplement des Fibrins durchaus identisch mit dem des Blutserums. Welchem Bestandteile des Gesamtfibrins das Komplement angehört, ist nicht sicher festgestellt. Die Leukozyten scheinen nicht in Betracht zu kommen, und Verf. hält die Blutplättchen für den Ursprungsort. (*Zentralbl. Bakteriol.* 1904. [I] 37, 584.) *sp*

#### Über die Konservierung von Organen und ihres Inhaltes zwecks anzustellender mikroskopischer und chemischer Untersuchungen bei gerichtlich-medizinischen Fällen.

Von A. W. Grigorjew.

Zur Konservierung von Organen empfiehlt Verf. 10-proz. Formalinlösung (= 4-proz. Formaldehyd) und weist durch Versuche nach, daß in so behandelten Objekten die in der Praxis am häufigsten anzutreffenden Gifte ungestört nachzuweisen sind, mit Ausnahme von Alkohol. Das Formalin macht die Gewebe zur mikroskopischen Untersuchung geeignet. (*Westnik obschtsch. gigeni* 1904, 941.) *a*

#### Eine Vergiftung mit Sprenggelatine per os.

Von J. M. Kawalerow.

Auf einem russischen Kohlenbergwerke hatte die Frau eines Aufsehers den Inhalt einer Sprenggelatinepatrone (*die Menge ist nicht angegeben*) in der Meinung, es sei ein Konfekt, verschluckt. Die Vergiftungserscheinungen traten nach 3 Std. ein und waren sehr heftig. Die Kranke konnte durch Magenausspülung, Darreichung großer Mengen Rizinusöl, subkutane Injektion von Coffein, natriobenzoicum und Ergotin gerettet werden. In 24 Std. war sie annähernd hergestellt. Die Vergiftungserscheinungen waren schwer und charakterisierten sich vollständig als Nitratvergiftung. (*Russki Wratsch* 1904. 3, 1403.) *a*

Klinische Untersuchungen mit „Veronal“. Von E. San Pietro. (*Clinica Moderna* 1904. 10, No. 29.)

Über Veronal und andere Hypnotika. Von Ludwig Mezey. (*Orvosi Hetilap* 1904, No. 35.)

Über die Rückenmarksnarkose mittels Tropicocains modo Guinard-Kozlowski. Von Anton Rydygier jun. (*Przegled Lekarski* 1904, No. 7.)

Wasserstoffsperoxyd bei Erkrankungen der oberen Luftwege. Von M. Saenger. (*Deutsche Ärzte-Ztg.* 1904, Heft 22.)

Das Fickersche Typhusdiagnostikum und die technische Ausführung der Gruber-Widalschen Reaktion in der Praxis. Von Martineck. (*D. Militärärztl. Ztschr.* 1904, No. 10.)

### 9. Hygiene. Bakteriologie.

#### Maßnahmen zur Untersuchung und Reinigung von Wasser auf dem Kriegsschauplatze.

Von N. A. Orlow.

Verf. ist Arzt eines Hospitals bei der russischen Armee in Charbin. Als solcher hat er auch die Verpflichtung, das Trinkwasser an Orten der Truppenstationierung zu untersuchen und auf seine Brauchbarkeit zu prüfen. Obgleich in der Presse über diese höchst wichtige sanitäre Tätigkeit der Ärzte gesprochen wird, haben doch wenige in den Hospitälern die Möglichkeit, die Untersuchungen auszuführen, da die nötigen Utensilien fehlen. Was nicht von Hause mitgenommen ist, läßt sich in der Mandschurei nicht mehr beschaffen. Verf. gibt eine Reihe praktisch brauchbarer Winke für die Untersuchung und Reinigung des Wassers und eine Zusammenstellung der notwendigsten Reagentien und Utensilien, die im Felde eine qualitative Analyse ermöglichen, dabei den allerkleinsten Raum und das kleinste Gewicht einnehmen. (*Farmaz. Journ.* 1904. 43, 1353.) *a*

#### Die Sterilisation mit schwefliger Säure, dem sog. „Gaz-Clayton“.

Von E. J. Bashenow, W. W. Kortschagin, W. A. Sewaschew und Th. J. Christianowski.

Zu den Untersuchungen stand ein Apparat der „Gaz-Clayton“-Gesellschaft zur Verfügung, der im wesentlichen ein Schwefelverbrennungs-ofen ist, aus dem die schweflige Säure enthaltenden Gase durch einen Ventilator in die Desinfektionskammer getrieben werden oder auch in einen zu desinfizierenden Raum. Als solcher diente die Baracke eines Hospitals. Die zahlreichen Versuche sind ausführlich wiedergegeben und werden in folgendem zusammengefaßt. Höhere Tiere und Ungeziefer werden durch das „Gaz-Clayton“ in kurzer Zeit getötet. Wenig resistente Mikroben, wie etwa Cholera, werden schon von dem trockenen Gase getötet, wobei aber außer einer beträchtlichen Konzentration, genügender Wärme und Zeit hermetisch verschlossene Desinfektionskammern nötig sind. Lebensmittel, Gewebe und Metallgegenstände des Haushaltes werden durch das Gas oft bis zur Untauglichkeit beeinflusst, trotz des empfohlenen Bedeckens mit Pergamentpapier. Da das Gas leicht durch die kleinsten Undichtigkeiten in die benachbarten Räume dringt, so kann die Desinfektion eines gesonderten Zimmers, sogar einer Wohnung, in einem Hause nicht ohne das Ausquartieren der ganzen Nachbarschaft geschehen. Der Geruch, d. h. Spuren von schwefliger Säure, entweicht nur sehr langsam; in einer Baracke war er noch nach 10 Tagen deutlich wahrnehmbar, und ein Betreten der Baracke war schwierig. Trotzdem könnte eine Desinfektion mit „Gaz-Clayton“ in manchen Fällen für Wohnräume empfehlenswert sein, die besonders stark desinfiziert werden müssen, doch hat eine Reinigung in gewöhnlich geübter Form zu folgen. Die Anwendung von feuchtem Gas ist hier vorzuziehen. (*Journ. ochranenija narodnawo sdrawija* 1904. 14, 333.) *a*

## Über die Wasserröste des Flachses.

Von K. Störmer.

Die Wasserröste ist ein biologischer Prozeß, der nur durch die Mitwirkung bestimmter Organismen zustande kommt. Als Röstereereg der Flachses wurde ein fakultativ anaerobes Plektridium aufgefunden. Dieses Bakterium vermag bei Luftabschluß diejenigen Pektinstoffe der Röstpflanzen, die den Zellverband parenchymatischer Gewebe bedingen, zu vergären und damit eine Herauslösung der Bastfasern aus dem Pflanzengewebe zu veranlassen. Der für den Eintritt der Gärung unbedingt erforderliche Sauerstoffabschluß wird durch bestimmte, sehr zahlreich sich entwickelnde, sauerstoffbedürftige Bakterien und Pilze, d. h. die Nebenorganismen, verursacht, die sämtlich nicht befähigt sind, für sich allein die Röste zu bewirken. Die bei der Zersetzung der Pektinstoffe gebildeten Produkte sind einerseits Wasserstoff und Kohlensäure, andererseits organische Säuren, vornehmlich Essig- und Buttersäure, in geringen Mengen auch Valerian- und Milchsäure. Infolge der Bildung dieser Säuren nimmt die Azidität der Röstflüssigkeiten mit fortschreitender Zeit erheblich zu. Durch die Giftwirkung vornehmlich der Buttersäure tritt eine Benachteiligung der Organismenwirkung ein, die eine Verzögerung des Prozesses und damit wahrscheinlich auch andere Nachteile zur Folge hat. Durch die Abstumpfung der Säuren mit Alkalien oder Kalk wird die giftige Wirkung derselben sehr erheblich herabgesetzt. Infolgedessen tritt die erwähnte Benachteiligung der Röstorganismen sehr zurück, und der Prozeß erfährt eine bedeutende Beschleunigung. Es empfiehlt sich, um den wirklich wichtigen Organismen die Vorherrschaft während des Prozesses zu sichern, sie bei Beginn der Röste einzupflanzen. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 13, 35, 171, 306.)

## Erfahrungen mit der Spenglerschen Formalinmethode zur Reinzüchtung von Tuberkelbazillen aus Bakteriengemischen.

Von A. Dworetzky.

Verf. ist bei Nachprüfung der Methode sowohl in der ursprünglichen Form, wie in der Modifikation von Piatkowski zu durchaus negativen Ergebnissen gelangt. Niemals gelang danach die Reinzüchtung der Tuberkelbazillen aus diese reichlich enthaltendem Sputum oder dergleichen; vielmehr vermochten nach Abtötung der Begleitbakterien auch die Tuberkelbazillen sich nicht mehr zu entwickeln. Dies steht im wesentlichen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Jacqué und Werner, während Weber und Taute, indem sie die Zeit der Formalineinwirkung verkürzten, gute Resultate erzielt haben wollen. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 626.)

## Einige Untersuchungen

## über anaerobe Kulturen mit Hilfe von Phosphor.

Von A. W. Sellards.

Der Phosphor wurde so gelegt, daß die etwa sich entwickelnden Dämpfe einen möglichst langen Weg bis zu dem Kulturmedium zurückzulegen hatten. Reichliche Feuchtigkeit und zur Neutralisation der Phosphorsäure genügende Mengen Alkali müssen vorhanden sein. Nach dieser Methode, für welche verschiedene Ausführungsformen angegeben werden, gelang es, völlig anaerobe Kulturen fast ebenso schnell wie aerobe zu erzielen. Der Sauerstoff wurde so vollständig absorbiert, daß umgeimpfte Nährböden, die mit Lackmus oder Methylenblau gefärbt waren, sich innerhalb 24 Std. entfärbten. In den Nährböden konnte keine Phosphorsäure nachgewiesen werden. Fakultative Anaeroben zeigen bei Anwendung dieser Methode gewisse Differenzen gegenüber dem gewöhnlichen Wachstum, insofern als die verflüssigenden zwar wuchsen, aber erst nach Zutritt von Luft Verflüssigung des Nährbodens bewirkten. Die Inversion von Rohrzuckerbouillon, die mit Hefereinkultur oder auch mit Mischkultur invertierender Arten geimpft war, wurde verhindert, wenn die Kultur mittels der Phosphormethode anaerob gehalten wurde. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 632.)

Ursachen für die Veränderung von Geweben bei der Desinfektion durch den Dampf oder mit schwefliger Säure; Mittel zur Abhilfe. Von A. Barillé. (Répert. Pharm. 1904. 3. Sér. 16, 529.)

Über einen Fall von Meningitis, verursacht durch *Bacterium lactis aërogenes*. Von H. Beitzke. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 496.)

Beitrag zur Kenntnis der Naganainfektion bei Meerschweinchen. Von Markl. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 530.)

Das *Dourinetrypanosoma* und seine Lebensgeschichte. Von A. Lingard. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 537.)

Über die Chromatinkörper der Krebs- und Sarkomparasiten des Menschen. Von Max Schüller. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 547.)

Die Bedeutung der Agglutination zur Diagnose der pathogenen und saprophytischen Streptokokken. Von H. Fischer. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 597.)

Über den *Bacillus prodigiosus* und die Theorien von der natürlichen Immunität. Von E. Bertarelli. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 37, 617.)

## 12. Technologie.

## Die russischen Portlandzement-Normen.

Begriffserklärung des Portlandzements und seine Zusammensetzung. Portlandzement ist ein Produkt, erhalten aus natürlichen Mergeln oder künstlichen Mischungen von Ton und kohlen-saurem Kalk enthaltenden Materialien durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit. Das hydraulische Modul, nämlich das Verhältnis der Summe der Gewichtsmengen von Calciumoxyd (CaO) und Alkalien (Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O) zur Summe der Gewichtsmengen Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>), Tonerde (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Eisenoxyd (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) darf im Portlandzement nicht weniger als 1,7 und nicht mehr als 2,2 betragen. Die Menge des Schwefelsäureanhydrids darf nicht mehr als 1,75 Proz., der Magnesia 3,0 Proz. und der Beimengung fremder Bestandteile 2,0 Proz. betragen. Über die Probenahme ist bestimmt: Bei Lieferungen über 3000 Faß wird die Lieferung in je 3000 geteilt, aus jedem Teil 0,3 Proz. der Tonnanzahl und aus jeder gewählten Tonne 15 Pfd. Probe genommen; unter 3000 Faß werden in je 1000 geteilt, und jedem Teil 0,5 Proz. der Tonnen-Probe entnommen. Bei Lieferungen unter 1000 Faß wird aus 3 Faß Probe genommen. Bei Lieferungen unter 500 Faß braucht nur auf Raumbeständigkeit und spez. Gewicht geprüft zu werden. Letztere beiden Bestimmungen sind in jedem Falle obligatorisch. Alle Bestimmungen und Prüfungen sind in einem Raum von 16–18° C. auszuführen, wobei sowohl der Zement, als auch der Sand und das Wasser Zimmertemperatur haben müssen. Ist diese Anforderung nicht erfüllbar, so muß hierauf im Protokoll hingewiesen werden. Die Anzahl der aus einem und demselben Zementbrei angefertigten Probekörper soll nicht mehr als 6 betragen, und deren Anfertigung ist vor dem Erhärtungsbeginn zu beendigen. Der aus reinem Portlandzement oder einer Mischung des letzteren mit Sand angerührte Brei muß 5 Min. lang, gerechnet vom Augenblick des Wasserzusatzes an, ohne Unterbrechung durchgearbeitet werden. Das spezifische Gewicht des bei etwa 120° getrockneten Breies soll nicht geringer als 3,05 sein; bestimmt wird es vermittels der Volumenometer von Schumann oder Le Chatelier-Candlot. Bedingungen für die Bindezeit des Portlandzements. Der Erhärtungsbeginn soll nicht früher als 1/4 Std., gerechnet vom Augenblick des Wasserzusatzes (reines Süßwasser) zum Zement an, eintreten, das Ende der Bindezeit nicht vor 1 Std. und nicht später als nach 12 Std. Der Mörtel aus reinem Zement muß Normalkonsistenz haben, die hierzu erforderliche Wassermenge wird durch den Konsistenzmesser bestimmt. Dieser Apparat besteht aus einem Schaft von 1 cm Durchmesser nebst Tellerchen im Gesamtgewicht von 330 g, einer zylindrischen Dose von 4 cm Höhe und 8 cm Durchmesser zur Aufnahme des Zementbreies und einer mit einem Zeiger versehenen Skala in Millimeterteilung. Zur Bestimmung der Normalkonsistenz des Mörtels aus reinem Zement werden 400 g des letzteren mit so viel Wasser angerührt, daß man annähernd einen etwas steifen Brei erhält, der auf das sorgfältigste durchgearbeitet wird und dann, womöglich ohne zu rütteln, in die zylindrische Dose, die auf eine nicht absaugende (Glas-) Unterlage gestellt sein muß, gefüllt wird; der überschüssige Zementbrei wird abgestrichen. Hierauf wird der Schaft des Konsistenzmessers vorsichtig so weit herabgelassen, daß der Zeiger auf den Teilstrich 40 der Skala zeigt, worauf man den ersteren frei in den Brei versinken läßt. Diejenige Wassermenge in Prozenten des Gewichtes vom angerührten Zement, bei welcher der Schaft so weit einsinkt, daß der Zeiger auf den Teilstrich 6 der Skala (innerhalb der Grenzen 5 1/2–6 1/2) zeigt, entspricht der Normalkonsistenz des Mörtels. Diese Wassermenge läßt sich mit einer Genauigkeit von 1/2 Proz. bestimmen. Die Wassermenge der Normalkonsistenz des Mörtels aus reinem Portlandzement schwankt zwischen 22 und 30 Proz. Zur Bestimmung der Bindezeit des Portlandzementes werden 400 g des letzteren mit der bestimmten normalen Wassermenge zu einem Brei angerührt und in die zylindrische Dose gefüllt. Hierauf bringt man den Zementbrei unter eine mit 300 g belastete Nadel von 1 mm Querschnitt (Vicatsche Nadel) und läßt diese in Zwischenräumen von 5 und mehr Minuten frei in den Zementbrei einsinken, wobei jedesmal ein anderer Teil des Breies unter die Nadel geführt wird. Der Erhärtungsbeginn tritt ein, wenn die Nadel beim Einsinken in den Zementbrei zwischen den Teilstrichen 0 und 1 der Skala zeigt, d. h. wenn diese etwa 1/2 mm über der Glasunterlage der den Zementbrei enthaltenden Dose stecken bleibt, und der Schluß der Bindezeit, wenn die Nadel nicht tiefer als 1/2 mm einsinkt. Zur vorläufigen Bestimmung der Bindezeit kann ein auf oben beschriebene Weise hergestellter Kuchen von 8–10 cm Durchmesser und von 1 cm Dicke in der Mitte benutzt werden. Abgebunden ist der Zement, wenn bei leichtem Druck mit dem Fingernagel kein Eindruck hinterbleibt oder bei leichtem Reiben der Oberfläche sich kein Wasser zeigt. Bedingungen für die Raumbeständigkeit. Mörtelkuchen aus reinem Portlandzement von Normalkonsistenz dürfen sowohl beim Erwärmen (Darrprobe), als auch beim Verbleiben in Wasser während 27 Tage weder Krümmungen, noch radiale Risse an den Rändern zeigen. Zur Darrprobe werden die Kuchen nach 24 Stunden, aber nicht früher, als der Zement abgebunden ist, mindestens 1 1/2 Stunde lang einem Luftbade von 120° C. ausgesetzt.

Trockenrisse, die nicht an den Rändern des Kuchens, sondern in der Mitte des letzteren in Form von konzentrischen oberflächlichen Haarrissen auftreten, sind kein Beweis für die Raumveränderlichkeit des Zementmörtels. Im Wasser haben die Kuchen 27 Tage zu bleiben. Feinheit der Mahlung. Beim Sieben des getrockneten Zementes müssen durch Siebe von 4900 Maschen auf 1 qcm 50 Proz. hindurchgehen und auf Sieben von 900 Maschen auf 1 qcm nicht mehr als 15 Proz. zurückbleiben. Die Drahtstärke für das feine Sieb muß 0,05 mm betragen, für das gröbere 0,1 mm. Prüfung auf Zugfestigkeit. Zur Prüfung werden Probekörper aus reinem Zement und aus Mischungen mit Sand benutzt. Die Probekörper müssen an der Zerreißstelle einen Querschnitt von 5 qcm haben und einheitlich hergestellt sein. Zur Herstellung der Probekörper dient Mörtel von Normalkonsistenz. Die Prüfung geschieht mit dem Apparate von Michaëlis an 6 Probekörpern; die mittlere Festigkeit wird aus den 4 höchsten Zahlen berechnet. Die zum Anrühren einer Mischung von 1 T. Zement und 3 T. Sand erforderliche, der Normalkonsistenz des Sandmörtels entsprechende Wassermenge wird auf der Zementramme bestimmt oder vom Fabrikanten angegeben. Kann die Wassermenge auf der Zementramme nicht bestimmt werden, und fehlen Angaben der Fabrikanten, so sind etwa 10 Proz. vom Gewichte der Mischung zuzusetzen, bis ein bequem zu verarbeitender Brei entsteht. Der durchgearbeitete Brei wird in die Form des Apparates gefüllt und auf der Zementramme durch eine mechanische Arbeit von 1 kg/m für 10 g Trockenmischung verdichtet. Nach Beendigung der Verdichtungsarbeit muß bei Normalkonsistenz des Mörtels sich unter der Form hervor eine zementhaltige Flüssigkeit von milchiger Farbe absondern. Das Raumgewicht eines auf diese Weise frisch hergestellten Würfels ergibt das spezifische Gewicht des frischen Mörtels von Normalkonsistenz in der Mischung 1:3. Bei der Anfertigung der Zugprobekörper muß das Einstampfen des Mörtels in die Form so lange andauern, bis das Raumgewicht dem oben erwähnten spezifischen Gewichte entspricht. Zur Herstellung der Probekörper aus reinem Zement wird der Mörtel in die Form gestrichen, und vor dem Abstreichen wird die Marmorplatte, auf der die Form liegt, einige Male schwach gegen den Tisch gestoßen. Zur Herstellung der Probekörper aus Mischungen mit Sand wird der Mörtel mit einem 250 g schweren eisernen Spatel bzw. mit einem Holzhammer von demselben Gewicht oder mit Hilfe des Rammapparates so lange in die Form hineingestampft, bis sich auf seiner Oberfläche Wasser zeigt; alsdann wird abgestrichen und geebnet. Probekörper aus reinem Zement müssen 7 Tage nach dem Anrühren des Mörtels eine Zugfestigkeit von mindestens 20 kg auf 1 qcm und nach 28 Tagen eine solche von mindestens 25 kg auf 1 qcm aufweisen. Ist die Zugfestigkeit in 7 Tagen 23 kg auf 1 qcm, so ist die Prüfung nach 28 Tagen nicht erforderlich. Zu Probekörpern aus Mischungen von 1 Gew.-T. Portlandzement und 3 Gew.-T. Normalsand verwendet man einen Quarzsand, der durch 3 Siebe von 64, 144 und 225 Maschen auf 1 qcm gesiebt ist. Die Rückstände auf den Sieben 144 und 225 werden zu gleichen Teilen gemischt und stellen den Normalsand vor. Die Drahtstärke der Sandsiebe muß betragen: 0,4 mm für das Sieb von 64, 0,3 mm für 144 und 0,2 mm für 225 Maschen. Die Probekörper aus den Mischungen müssen nach 7 Tagen eine Zugfestigkeit von mindestens 7 kg auf 1 qcm und nach 28 Tagen von 10 kg auf 1 qcm haben. Verpackung und Gewicht der Fässer. Die Fässer müssen ein einheitliches Gewicht von netto 10 $\frac{1}{4}$  Pud und brutto etwa 11 Pud haben. Die Abrechnung erfolgt nach dem Nettogewichte ohne Berücksichtigung des Streuverlustes. Auf den Fässern müssen die Worte: „Portlandzement“, Fabrikfirma, Nummer der Teilsendung und das Jahr der Herstellung vermerkt sein. Die Lieferung in Säcken ist nur nach Vereinbarung mit dem Käufer gestattet. Der Streuverlust darf nicht mehr als 2 Proz. betragen, kann im übrigen aber vereinbart werden. (Rigasche Ind.-Ztg. 1904. 30, 189.) a

### Die neue Fraktionsmethode der Naphtha in Zusammenhang mit der Frage über die wissenschaftliche Klassifikation flüssiger Bitümina.

Von K. Charitschkow.

Die Methode der kalten Fraktionierung der Naphtha besteht darin, daß hochsiedende Anteile, die ohne Zersetzung nicht destillieren, in Amylalkohol gelöst und durch Äthylalkohol fraktioniert gefällt werden: Wird unter gleichen Bedingungen gearbeitet, indem die stets gleichen Volumina Lösungs- und Fällungsmittel streng eingehalten werden, so kann stets die Tauglichkeit der Naphtharückstände für die Fabrikation von Schmieröl bestimmt werden. Auf Grund von Versuchen ergab sich die Regel, daß bei Naphtha, welche durch Destillation von Benzin und Kerosin und durch Schwefelsäure von harzigen und darin löslichen Bestandteilen befreit ist, der Gehalt an Schmierölen direkt proportional ist der Menge der in einem Gemisch gleicher Volumina Amyl- und Äthylalkohol unlöslichen Kohlenwasserstoffe. Die flüssigen Bitümina oder Naphtha können in zwei wohlunterschiedene Klassen eingeteilt werden: 1. Paraffinhaltige Naphtha, spezif. Gewicht der Fraktion 270—310 $^{\circ}$  0,865 und höher, gesättigte Kohlenwasserstoffe; Rückstand bei der Destillation hat vaselinartige Konsistenz. 2. Paraffinfreie Naphtha, ungesättigte Kohlenwasserstoffe; flüssige Rückstände, reich an Schmierölen, oder sie enthalten viel Substanzen von harzartigem Charakter.

Die letzte Klasse kann wieder eingeteilt werden in: 1. Harz(Pech)artige Naphtha. Rückstände spezif. Gewicht 0,940—0,950, selten niedriger und nicht unter 0,920; von schwarzer Farbe, reich an Asphalt und arm an den höchsten Kohlenwasserstoffen (hierher gehört die Naphtha von Grosni); 2. Rückstände reich an letzteren, spezif. Gewicht nicht höher als 0,915 und ölarzig. Durch die neue Methode der kalten Fraktionierung werden die zwei Hauptgruppen der Naphtha, die paraffinhaltige und die paraffinfreie, vollständig bestätigt. Da auch nach der allgemein angenommenen Methode von Engler und Salosezki das Paraffin in Lösungen von Naphtha in Amylalkohol durch Äthylalkohol bei 0 $^{\circ}$  gefällt wird, so ist das Paraffin also der unlöslichste Teil der Naphtha, und umgekehrt löst sich das Paraffin begleitende Öl in dem Alkoholgemisch bei gewöhnlicher Temperatur gut auf. Andererseits zeigen die Versuche mit kalter Fraktionierung, daß zwei Typen harziger paraffinfreier Naphtha existieren, die volle und die nichtvolle. Nach genannter Regel ausgeführte Versuche ergaben an in den Alkoholen unlöslichen Teilen, Schmierölen, bei der Naphtha von Grosni 36,7 Proz., von Berikei 15,8 Proz., von Bibi-Eibat (Bakuscher Rayon) 18,6 Proz. Der 1. Typus, volle, spezif. Gewicht der Rückstände höher als 0,940, enthält unlösliche Kohlenwasserstoffe, Schmieröle, etwa 36 Proz., der 2. Typus, nicht volle, spezif. Gewicht nicht höher als 0,930; durch kalte Fraktionierung nicht mehr als 18 Proz. Schmieröle bestimmbar. Zum ersten Typus wird die Naphtha von Grosni, zum zweiten Typus die von Berikei und von Bibi-Eibat gerechnet. (Westnik shirow: weschtsch. 1904. 5, 132.) a

### Ist es möglich, aus der Qualität der Naphtharückstände auf die Qualität und Ausbeute daraus zu gewinnender mineralischer Schmieröle zu schließen?

Von K. Charitschkow.

Die Rückstände der Grosnischen Naphtha unterscheiden sich bei einer intensiven schwarzen Farbe durch eine größere Zähigkeit von den Rückständen der Bakuschen Naphtha. Bei 50 $^{\circ}$  ist das Verhältnis der Viskosität 12,5:5,2. Schon früher hat Verf. darauf hingewiesen, daß die Grosnische und ihr ähnliche Naphtha leichter durch Schwefelsäure entfärbt werden, infolge der Zersetzung der harzigen Substanzen. Dies veranlaßt Verf., Naphtha mit dieser Eigentümlichkeit in eine besondere Gruppe einzureihen und mit dem mineralogischen Terminus „Kaukasit“ zu belegen. Alle Kaukasite verlieren in Benzinlösung mit Schwefelsäure behandelt ihre dunkle Farbe, werden klar und zeigen einen grünen Dichroismus, der vor der Reinigung durch die schwarzen harzigen Substanzen verdeckt wird. Es entsteht hieraus die Frage, ob das hohe spezifische Gewicht und die bedeutende Viskosität des Kaukasits nicht im Zusammenhange steht mit dem hohen Gehalte an Harz. Die bisher üblichen Methoden der Entfernung von Harz aus Naphtha sind für wissenschaftliche Untersuchungen ungeeignet. Bei Lösungen von Naphtha und Rückständen in Fuselöl oder Amylalkohol und Fällung mit Äthylalkohol wird nicht alles Harz ausgeschieden; die Zerstörung des Harzes durch Behandlung mit Schwefelsäure hat den Übelstand, daß sich bei nachfolgender Behandlung mit Alkali und Waschen mit Wasser sich schwer trennende Emulsionen bilden und die gereinigte Naphtha in Benzin nicht immer vollständig löslich ist. Außerdem könnten die Kohlenwasserstoffe der Phenolreihe gleichfalls entfernt werden. Aus diesen Gründen wendete Verf. eine „heiße Reinigung“ mit Schwefelsäure an, die darin bestand, daß der Masut auf 70—80 $^{\circ}$  erhitzt und dann Schwefelsäure in kleinen Mengen zugegeben wurde, bis die harzfreien Kohlenwasserstoffe eine grünliche Farbe hatten. Es scheidet sich das Harz als sehr zähe schwarze Flüssigkeit ab, und die oben sich ansammelnden Kohlenwasserstoffe können leicht abgeschieden werden. Bei der nachfolgenden Behandlung mit Alkali und Waschen entstehen keine Emulsionen, wenn keine sauren Reaktionsprodukte hineingeraten waren. Auf solche Weise wurde ein Masut gereinigt vom spez. Gew. 0,944 bei 15 $^{\circ}$ , Ausfluß im Englerschen Apparat 14' 20" bei 50 $^{\circ}$ . Zur Reinigung waren 30 Proz. Schwefelsäure nötig, und erhalten wurden 67,5 Proz. saures Harz oder Goudron und 60 Proz. eines grünlich braunen Öles vom spez. Gew. 0,912 bei 15 $^{\circ}$  und Ausfluß im Englerschen Apparate 5' 15" bei 50 $^{\circ}$  C. Es ergibt sich hieraus, daß die Rückstände der Grosnischen Naphtha nach der Reinigung mit Schwefelsäure den Rückständen der Bakuschen Naphtha sehr ähnlich sind, und ferner, daß die spezifischen Eigenschaften der Grosnischen Naphtha, d. h. das hohe spezifische Gewicht und die bedeutende Viskosität, auf der großen Menge harziger Beimengungen beruht. Das erhaltene Öl hat nach Abscheidung der Solarölfraction die annähernde Viskosität des Maschinenöls. Diese Versuche zeigen, daß die Behandlung der Rückstände mit Schwefelsäure die Frage, ob diese Rückstände zur Herstellung von Schmierölen geeignet sind, aufklären kann. Soll aber ihre Tauglichkeit festgestellt werden, so müssen zur Reinigung des erhaltenen Öles genauere Methoden, wie Destillation mit Dampf oder im Vakuum, angewendet werden. Verf. ist der Meinung, daß die Methode der heißen Reinigung mit Schwefelsäure auch für die Technik sich eignet in Fällen, wo Schmieröle mit hoher Viskosität zu reinigen sind, und dort, wo die sauren Rückstände als Asphaltsurrogate verwertet werden sollen. (Westnik shirow: weschtsch. 1904. 5, 150.) a

## Mitteilung über Olschmierung.

(Aus dem chem.-technischen Laboratorium C. Chr. Schmidt-Riga.)

Angesichts der Überfüllung des heutigen Marktes mit Schmierölen verschiedener Gattungen, über deren Qualität sich der Konsument nicht immer ein richtiges Urteil bilden kann, bringt genannte Fabrik, die sich seit langer Zeit mit Schmierölen als Spezialität beschäftigt, die nachstehende Mitteilung. Gegen das in letzter Zeit verstärkt angebotene amerikanische Zylinderöl wird die Meinung ausgesprochen, daß dieses die guten russischen Zylinderöle nicht übertrifft, sondern durch seinen hohen Gehalt an harzigen und pechartigen Bestandteilen ihnen direkt nachsteht. Lagerschmierung. Die Hauptaufgabe des Schmieröles besteht darin, die beiden Gleitflächen so weit auseinander zu halten, daß die Metalle sich nicht unmittelbar aneinander reiben; es entsteht hierbei eine neue Arbeit, die zur Überwindung der inneren Reibung des Öles erforderlich ist. Die Prozesse, die sich bei der Schmierschicht abspielen, sind zugleich chemischer und physikalischer Natur. Die als Lagermetalle in Betracht kommenden Metalle, besonders das Eisen, sind chemisch sehr reaktionsfähig. Bei der Reibung im Lager und infolge der chemischen Affinität wird durch das Öl stets etwas Metall angegriffen und chemisch verändert, es bilden sich Metallseifen. Zunächst entsteht ein mikroskopisch dünner Überzug auf dem Metalle, der vom Überschuss des Öles aufgelöst wird, sich von neuem bildet, sich ansammelt und selbst ein Schmiermittel darstellt. Gute Lager sollen sich nur durch Auflösung des Metalles im Öl verbrauchen. Absolut chemisch unangreifbare Lager gibt es in der Praxis nicht. Auf beschriebene Weise wirken die Progreßöle. Reine organische Öle werden, ihres hohen Preises halber, wohl selten gebraucht, auch haben viele von ihnen Neigung zur Verharzung und Säurebildung. Besonders wirken schon von Hause aus ranzige Öle durch übertrieben starke Seifenbildung zerstörend auf die Lagerflächen ein. Auch Mineralöle wirken auf Weißmetalllager, besonders Blei, stark ein. Sogar Eisen löst sich in Mineralöl auf. Durch das wiederholte Destillieren und Raffinieren werden einige Kohlenwasserstoffe im Mineralöle hydrolysiert, und die entstandenen Verbindungen sind, obgleich nicht sauer, doch Metallen gegenüber nicht neutral. Der physikalische Teil der Schmierung ist noch ungenügend erforscht. Ein Mineralöl, welches durch seine große Zähflüssigkeit an den nicht gepreßten Stellen die Bewegung unnütz erschwert, wird, sobald der Druck stark wird, rasch dünn, schmilzt gewissermaßen und wird ausgepreßt, erstarrt aber nebenbei zu seiner früheren Viskosität. Diese Eigenschaft bildet eine gewisse Schwäche des Mineralöles, die Warmlaufen der Lager verursachen kann, ebenso erhöhten Ölverbrauch. Dickflüssige Mineralöle sind in der Kälte zähe Flüssigkeiten, bei zunehmender Erwärmung werden sie rasch flüssig, und erst bei 90° C. und höher wird die Zunahme der Verflüssigung geringer. Anders verhalten sich die kristallinisch erstarrenden organischen Fette und Öle. Der Talg schmilzt rasch, und die Verflüssigung nimmt bei weiterem Erwärmen nur wenig zu. Aus der Wirkung der Druckvermehrung und Temperaturerhöhung läßt sich der Schluß ziehen, daß flüssige organische Fette durch den Druck im Lager weit weniger erweicht und herausgepreßt werden als Mineralöle. Dazu kommt noch die oben erörterte Metallseifenbildung, die diesen Widerstand der organischen Öle vergrößert. Theoretisch ist man demnach genötigt, für die stark gepreßten Stellen im Lager organische, für die anderen aber dünne Mineralöle einzuführen. Da aber dies praktisch undurchführbar ist, so müssen beide Ölsorten gemischt angewendet werden. Derartige Öle sind die Progreßöle. Das Charakteristische an diesen ist, daß sie gut schmieren, eine kleine innere Reibung besitzen und doch einen zähen Widerstand gegen das Herausgepreßtwerden entfalten. Bei Schmierversuchen an der Ölprüfungsmaschine stellte sich die Tatsache heraus, daß zunächst mit steigender Temperatur alle Öle besser schmieren, die Reibungskurven sanken; bei den Mineralölen aber nur bis zu einer gewissen kritischen Temperatur, die bei etwa 60° C. lag, worauf sie unruhig wurden und zu steigen begannen. Bei den organischen und den Progreßölen dagegen sanken sie noch über 60° hinaus und blieben bei 75° C. nahezu horizontal: ein Zeichen, daß sie noch immer nicht dem Drucke (40 at) nachgeben, wie es die Mineralöle schon 15 Grade früher taten. Aus diesem Grunde, und weil ihre innere Reibung von allen Ölen am kleinsten ist, standen die Reibungskurven der Progreßöle immer am niedrigsten, zeigten also die kleinste Reibung. — Zylinderölschmierung. Die Hauptaufgabe eines guten Zylinderöles ist der Widerstand gegen die hohe Temperatur und gegen mechanische und chemische Einwirkungen des gespannten Wasserdampfes. Die Dampftemperatur hält sich in gewöhnlichen Betrieben innerhalb der Grenzen von 120—210° C., nur bei überhitztem Dampfe ist sie höher, 250° und darüber. Ein Öl, dessen Flammpunkt über 220° C. liegt, dürfte für gewöhnlichen gespannten Dampf genügen. Für den überhitzten Dampf bestimmte Öle unterscheidet man richtiger nach ihrem Entzündungspunkte, wozu Temperaturen von 300° C. erforderlich sind. Eine Dampftemperatur von 350° C. hält kein Öl mehr, ohne sich zu zersetzen, aus, und wenn Amerikaner bei ihren Ölen von 600 und mehr Graden sprechen, so sind eben Fahrenheit-Grade gemeint und nicht Celsius-Grade. Auch dürfte es nicht den Tatsachen entsprechen, daß Öle russischer Provenienz die Temperaturhöhe der amerikanischen Öle nicht erreichen können. Das Progreßöl HOO, ausschließlich aus

russischer Naphtha hergestellt, hat eine Entzündungstemperatur von etwa 345° C. Eine chemische Zersetzung neutraler organischer Öle im Dampfzylinder ist höchstens in überhitztem Dampfe möglich; Mineralöle können sich bei genügend hoher Temperatur teilweise zu wasserstoffreicheren flüchtigen Verbindungen oxydieren, während die kohlenstoffreicheren Reste pechartig werden. Die physikalischen Eigenschaften eines guten Zylinderöles sind starke Adhäsionskraft und hohe Viskosität. Das Öl soll gut an den Flächen haften, sich nicht fortblasen lassen. Die Adhäsionskraft wird um so kleiner, je mehr die Temperatur des Dampfes sich dem Siedepunkte des Öles nähert. Die Mineralöle büßen unter Druck und beim Erwärmen ihre große Viskosität ein, und bei Dampftemperatur werden auch die zähesten Mineralöle dünn wie Wasser. Ein Beispiel lieferte folgende Zahlen (Auslaufzeiten in Sekunden aus dem Englerschen Viskosimeter): Die Viskosität von Progreßöl O ist bei 70° C. = 270 Sek., bei 100° C. = 116 Sek., bei 150° C. = 74 Sek., bei 170° C. = 67 Sek.; bei einem Mineral-Heißdampföle: bei 70° C. = 835 Sek., bei 100° C. = 226 Sek., bei 150° C. = 93 Sek., bei 170° = 78 Sek. Es hat demnach das Progreßöl O um 100° herum noch immer  $\frac{1}{4}$  seiner Viskosität gewahrt, das Heißdampföl (Mineralöl) dagegen nur  $\frac{1}{12}$ . Manche Zylinderöle enthalten einen wesentlichen Gehalt an Asphaltpech und anderen harzigen Substanzen, die sich in den Dampfzylindern festsetzen, da der Dampf sie nicht fortblasen kann und ihre klebrige Beschaffenheit das direkte Gegenteil eines Schmiermittels ist. Nach der Methode der Kgl. Technischen Versuchsanstalten zu Berlin ist der Pechgehalt bestimmt worden: im Progreßöl O 0,11 Proz., Progreßöl HOO 0,49 Proz., in einem amerikanischen Zylinderöle 6,04 Proz. Das spez. Gewicht der Zylinderöle hat so bedeutende Schwankungen, daß es nicht als Anhalt dienen kann. Die amerikanischen haben oft unter 0,900 bei 14° R., während die russischen bis 0,998 gehen. Es folgt eine Tabelle für Zylinderöle, die in den letzten 10 Jahren auf dem Markte erschienen sind:

## Zylinderöle für gewöhnlichen gespannten Dampf.

	Spez. Gew. 14° R.	Viskosität 70° C.	Flamm- punkt
Zylinderöl von Nobel . . . . .	0,918	318	232
Hübners Zylinderöl . . . . .	—	893	228
Amerikanisches Tribe-Öl . . . . .	0,893	202	209
Zylinderöl OO von Schibajew . . . . .	0,934	308	233
Progreßöl O . . . . .	0,921	270	245

## Zylinderöle für überhitzten Dampf.

Amerikanische Valvoline . . . . .	0,905	721	304
Möhrings Zylinderöl . . . . .	0,908	645	293
Englisches Zylinderöl . . . . .	0,906	758	307
Diamant-Zylinderöl . . . . .	0,906	700	307
Hamburger Öl . . . . .	0,901	504	330
Amerikanisches Dark-Zylinderöl . . . . .	0,899	706	313
Meyers Zylinderöl . . . . .	0,908	937	333
Vakuum-Valvoline von Ropes . . . . .	0,938	1115	311
Vakuum-Zylinderöl . . . . .	0,907	648	330
Englisches Zylinderöl S. D. C. . . . .	0,900	763	331
Snowdons . . . . .	0,901	732	333
Progreßöl HOO . . . . .	0,932	730	345

(Rigasche Ind.-Ztg. 1904. 30, 258.)

a

## Qualitative Rauchgasanalyse mit Kohle.

Von Hans Rygård.

Verf. hat die seiner Zeit von Pfeiffer vorgeschlagene und auf dem Gaswerk zu Magdeburg angewendete Methode der Rauchgasuntersuchung mit Phosphor<sup>9)</sup>, die mit gewissen Unbequemlichkeiten verknüpft ist, in der Weise abgeändert, daß er anstatt Phosphor Kohle als Reagensmittel verwendet. Man führt die Kohle mittels einer kleinen Schaufel mit langem Stiel durch ein entsprechend eingerichtetes, durch eine Glasscheibe zu verschließendes Guckloch in den Rauchkanal ein. Ist dieser rotwarm, so wird die Kohle sogleich vergast, und befindet sich Sauerstoff in den Rauchgasen, so werden die gebildeten Gase mit leuchtender Flamme verbrennen; anderenfalls entsteht keine Verbrennung, sondern es entwickelt sich nur ein schwarzer Rauch. Nachdem die Kohle abgegast ist, glüht der entstandene Koks im ersteren Falle mit hellerer Farbe als die Wände des Rauchkanals, während er die Farbe der Wände annimmt, wenn kein Sauerstoff vorhanden ist. Bei einiger Übung wird es sogar gelingen, zu erkennen, ob Sauerstoff in größeren oder geringeren Mengen zugegen ist, und vergleichende quantitative Analysen haben die Zuverlässigkeit der Methode dargetan. Allerdings ist dabei zu beachten, daß die Ofenwände rings um das Guckloch vollkommen dicht sein müssen. Die beschriebene Methode bietet auch ein Mittel, um Risse in dem Kanalsystem zu entdecken. Man wird bei einer dieszüglichen Prüfung entweder ganz ohne Sekundärluft arbeiten oder nur mit sehr geringen Mengen der letzteren und das Kohlenstückchen in einen Kanal nach dem anderen einführen. Man erkennt die Risse leicht dadurch, daß sie als leuchtende Bänder an den Wänden überall dort hervortreten, wo die Luft eindringt und eine lebhaftere Verbrennung entsteht. Das Verfahren eignet sich besonders zur Prüfung bei Retortenöfen in Gasanstalten, aber auch bei Martinöfen und Schweißöfen. (Bihang till Jernkontorets Annaler 1904. 5, 156.) g

<sup>9)</sup> Journ. Gasbeleucht. 1898. 41, 605.

**13. Farben- und Färberei-Technik.**

**Über den Einfluß ungesättigter Seitenketten auf das Kuppelungsvermögen von Phenolen und die Färbung der resultierenden Oxyazoverbindungen.**

Von W. Borsche und F. Streitberger.

Als Material für diese Versuche wählten die Verf. die isomeren Oxyzimt- und  $\alpha$ -Phenylloxyzimsäuren, da sie leicht in gesättigte Verbindungen überführbar sind und dabei durch Zusammenbringen mit Diazoverbindungen den Einfluß der Äthylenbindung auf die Kuppelungsfähigkeit bequem zu ermitteln gestatten. Die Verf. haben gefunden, daß in der Tat eine Äthylenbindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung zum Benzolkern die Kuppelungsfähigkeit des betreffenden Phenols in deutlicher Weise beeinflusst und zwar ganz ähnlich wie eine ungesättigte Stickstoffseitenkette, d. h. wie die Gegenwart einer Azogruppe; ebensowenig wie das Dibenzolazophenol noch weiter mit Diazoverbindungen zu reagieren vermag, vereinigen sich die ähnlich gebauten Monoazoverbindungen der Cumarin- und  $\alpha$ -Phenylcumarinsäure mit einer zweiten Molekel Diazobenzol. Der störende Einfluß der ungesättigten Seitenkette ist am stärksten, wenn sie sich in meta-Stellung zum Hydroxyl befindet, schwächer wenn in para-Stellung, am schwächsten, wenn in ortho-Stellung. — Die sulfurierten Farbstoffe lassen sich im schwefelsauren Bade bei Gegenwart von Glaubersalz leicht auf der Faser fixieren, wobei gefunden wurde, daß die Farbstoffe, die sich von ungesättigten Phenolen ableiten, mit erheblich rötlicher Nuance anziehen als die Derivate der entsprechenden gesättigten Verbindungen. Es wird also hier durch eine dem Benzolkern benachbarte Äthylenbindung die Färbung des abgeleiteten Azofarbstoffes in ähnlicher Weise vertieft wie durch Einführung einer zweiten Azogruppe. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4116.)

**Über ein farbloses Chlorhydrat des Rosanilins.**

Von R. Lambrecht und H. Weil.

Durch Lösen von Rosanilin in 20 Vol. 30-proz. heißer Salzsäure, kann man kristallisierte, farblose Rosanilinsalze gewinnen, die im Gegensatz zu der von J. Schmidlin<sup>10)</sup> aufgestellten Theorie höchstens 2 Mol. Salzsäure enthalten. Das Neufuchsin scheidet bei derselben Salzsäurebehandlung auch nach tagelangem Stehen keine Kristalle ab. Berücksichtigt man die früher veröffentlichte Mitteilung derselben Verf.<sup>11)</sup>, so hat man ein bequemes Mittel in der Hand, um alle 3 im Handel vorkommenden Rosaniline bzw. Fuchsin rasch unterscheiden zu können. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 4326.)

Über einen Versuch zur Theorie des Färbens. Von R. Willstätter. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 3758.)

**14. Berg- und Hüttenwesen.**

**Wolfram, seine Verwendung und sein Wert.**

Wolframhaltige Mineralien kommen in den Vereinigten Staaten, Kanada, Australien, England, Sachsen, Böhmen und Spanien vor, aber nicht alle Vorkommen liefern brauchbare Erze. Hauptsächlich kommt in Betracht: Wolframit, Hübnerit und Scheelit, die häufig mit Zinnstein und goldhaltigen Pyriten zusammen vorkommen. Das aus der Grube kommende Erz hält meist nur 5—8 Proz. Wolfram und muß durch Scheidung und Aufbereitung auf 50—70 Proz. Wolframsäure gebracht werden. Das Erz soll möglichst frei von Phosphor und Schwefel sein. Erz mit 60 Proz.  $WO_3$  und weniger als 0,25 Proz. P und 0,01 Proz. S wird in New York mit 28 M für die Einheit bezahlt. Wolfram, als 95—99-proz. Metall oder in Legierung mit Eisen von 37 Proz. aufwärts, wird in der Stahlindustrie namentlich in Europa verbraucht. Der Weltverbrauch beträgt 700—800 t jährlich. Die selbsthärtenden Stahlsorten enthalten nur 5—8 Proz. Wolfram. Deutsche Stahlwerke benutzen Erze mit 60—76 Proz.  $WO_3$ , 8—10 Proz.  $FeO$ , 9—12 Proz.  $MnO$  und 0,4—1,0 Proz.  $CaO$ . Amerika erzeugt etwa 200—350 t 50—65-proz. Konzentrat, welches jetzt auch nach Europa verschifft wird. 1902 stellten die Verein. Staaten 37000 kg Wolframmetall, 6300 kg Ferrowolfram und 1575 kg Wolframsäure her. Im elektrischen Ofen gewonnenes Wolfram mit 99 Proz. kostet (in New York) 5 M das Pfund, Ferrowolfram mit 37 Proz. 1,80 M das Pfund. Wolframstahl wird verwendet zu Drehstählen, zu permanenten Magneten, Geschloßmänneln, zu Federstahl, Panzerplatten usw. Mit Wolframsalzen werden Gewebe unverbrennlich gemacht. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 750.)

**Forselles-Verfahren.**

Mit dem Verfahren von A. af Forselles, das darin besteht, in einem besonders eingerichteten Schachtofen Apatite, Phosphorite oder die bei der magnetischen Anreicherung gewisser Eisenerze abgeschiedenen phosphorsäurereichen Bergarten mit Kohle, geeigneten Flußmitteln und Eisenschrott einzuschmelzen, um eine phosphorreiche, als Düngemittel verwendbare Schlacke und außerdem ein phosphorreiches, für den

basischen Bessemer- oder Martinprozeß geeignetes Roheisen zu erhalten wurden Versuche in größerem Maßstabe auf dem Stahl- und Walzwerk Rendsburg angestellt. Das Gestell des dortigen Ofens besteht aus Magnesitziegeln, die Ofenrast ist aus einer Masse aus 50 Proz. Dolomit, und 50 Proz. gebranntem Magnesit gestampft. Der Ofen besitzt eine Schlackenform aus Gußstahl und zwei Windformen aus Phosphorbronze. Den erforderlichen Wind lieferte ein Ventilator, der 1900 Umdrehungen in der Minute machte und von einem 15-pferdigen Elektromotor angetrieben wurde. Die Pressung des kalten Windes betrug 600 mm Wassersäule. Die Beschickung des Ofens bestand aus: 1) 40 t Eisenschrott, aus Martinmaterial mit 0,2 Proz. Kohlenstoff bestehend, 2) 40 t phosphorführender Bergart von Kragerö in Norwegen mit 58,29 Proz. dreibasischem phosphorsaurem Kalk, entsprechend 26,7 Proz. Phosphorsäure, 8,48 Proz. Tonerde, 1,16 Proz. Eisenoxyd, 3,37 Proz. Chlor, 1,86 Proz. hygroskopischem Wasser und 26,48 Proz. in Säure unlöslichem Rückstand, 3) 40 t Hochofenkoks und 4) Kalk und Quarz nach Bedarf. Das erste Schmelzen ergab Schlacken von folgender Zusammensetzung:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.
Gesamtgehalt an Phosphorsäure	6,61	9,93	10,17	12,59	17,23
Citratlösliche Phosphorsäure	2,92	4,90	5,45	6,80	6,89

Andere, im Laboratorium der Howaldtswerke ausgeführte Schlackenanalysen ergaben:

	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
$SiO_2$	30,68	28,72	26,60	23,60	16,52
$P_2O_5$	3,51	8,51	8,65	9,43	13,60
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	20,12	20,00	20,60	20,90	13,08
$CaO$	22,47	19,00	19,97	26,60	52,30
$MgO$	17,28	17,48	17,49	15,85	5,43
$MnO$	6,44	5,82	5,46	4,92	—

Das entsprechende Roheisen ergab bei der Analyse:

	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Si	1,32	1,02	1,08	0,78
Mn	13,59	9,91	6,79	5,09
C	1,78	1,26	1,18	1,38
P	10,69	10,40	10,46	9,87
S	0,04	0,05	0,10	0,15

Bei einem zweiten Schmelzversuche erhielt man Schlacken mit einem Phosphorsäuregehalt von 8,73, 7,83, 7,81 und 8,21 Proz. Das zugehörige Roheisen war von ziemlich gleichmäßiger Zusammensetzung; es enthielt:

	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Si	1,34	1,34	1,34	1,30
Mn	0,16	0,16	0,16	0,16
C (gebunden)	2,56	2,45	2,47	2,51
Graphit	0,45	0,45	0,45	0,52
Phosphor	3,50	3,58	4,58	4,70
Schwefel	0,40	0,40	0,40	0,40

Man erhält bei Anwendung des Forselles-Verfahrens zweierlei Schlacken, die beide wegen ihres Gehaltes an leicht löslicher Phosphorsäure als Düngemittel dienen können: die eine stammt aus dem Schachtofen, die andere aus der Thomasbirne. Das eigentliche charakteristische Merkmal des Forselles-Verfahrens besteht aber darin, daß man aus Flußeisenabfällen Roheisen herstellt und aus diesem wiederum Flußeisen macht. (Teknisk Tidskrift, Abteilung für Chemie und Bergwesen, 1904. 34, 88.)

**Über Eisenerzschliche und deren Röstung.**

Von F. G. Stridsberg.

Verf. hat als Vertreter des „Jern-Kontor“ den Proberöstungen auf dem Werk Bredsjö beigewohnt, die in einem von G. Gröndal konstruierten Ofen ausgeführt wurden. Da der Feinheitsgrad der Erze sowohl deren Eisen- wie auch Schwefelgehalt beeinflusst, so wurden Proben den Rohschlichen entnommen und durch Sieben in folgende Korngrößen eingeteilt: No. 1 gröber als 0,75 mm, No. 2 feiner als 0,75 und gröber als 0,37 mm, No. 5 feiner als 0,37 und gröber als 0,15 mm, No. 6 feiner als 0,15 mm. Die folgende Zusammenstellung läßt deutlich erkennen, wie der Eisengehalt mit dem Feinheitsgrade steigt.

Erz	Eisengehalt				Schwefelgehalt				
	Roherz	Schlich	Roherz	Schlich	Roherz	Schlich	Roherz	Schlich	
Norberg, Blutstein	49,2	58,7	60,4	64,3	68,0	0,041	0,027	0,017	0,015
Herräng	33,0	38,0	46,4	58,8	66,2	0,161	0,075	0,056	0,034
Lerberg	37,4	—	29,3	43,2	64,5	0,022	—	0,014	0,016
Storå	—	40,6	44,0	51,0	59,8	—	0,162	0,147	0,124
Persberg	—	42,7	49,5	56,4	63,7	—	0,021	0,022	0,015
Blutstein und Schwarzerz	42,1	52,5	44,3	60,0	67,0	0,030	—	—	—
Gustavsberg, Kies	—	41,4	43,6	53,6	65,6	—	1,406	1,215	1,061
Sköttgrube	—	51,5	53,5	64,2	68,2	—	0,260	0,166	0,101

Der Röstofen in Bredsjö stimmt in seiner Bauart mit dem früher beschriebenen<sup>12)</sup> nahezu überein; er wird auch, wie dieser, mit Gichtgas beheizt. Die Ofentemperatur wurde mittels Segerkegel ermittelt, sie betrug 1310°. Bei manchen Erzsarten läßt sich der Schwefelgehalt leicht bis auf 5 Proz. des ursprünglich vorhandenen herabbringen, bei anderen bleibt mehr als die Hälfte in den fertig gerösteten Briketten

<sup>12)</sup> Jern-Kontorets Annaler 1902. 57, 276.

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. 1904. 28, 979.

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 306.

zurück. Als Grund hierfür wird die Anwesenheit von Magnetkies angegeben. Aus den mitgeteilten Analysen ist zu ersehen, daß der Schwefelgehalt an der Oberfläche der Brikette meist größer ist als im Innern (oft 6 bis 7 mal größer). Um zu ermitteln, ob der Schwefelgehalt an der Oberfläche der Brikette in Form von schwefelsauren Salzen vorkommt, hat man 4 Proben eine halbe Stunde lang in Wasser gekocht; dabei gingen in Lösung: 0,020 Proz., 0,075 Proz., 0,027 Proz., 0,120 Proz. Schwefel. Da der entsprechende Gesamtschwefelgehalt 0,050 Proz., 0,102 Proz., 0,050 und 0,155 Proz. betrug, so waren 40—77 Proz. des Schwefels in Form von Schwefelsäure vorhanden. Es ist dies gleichzeitig ein Beweis für die sogenannte Kontakttheorie, d. h. für die Bildung von Schwefelsäure direkt aus Schwefel und atmosphärischer Luft bei Gegenwart eines geeigneten Mediums (hier Eisenoxyd). Es ist dabei anzunehmen, daß die Luft durch die in den Ofenwänden angebrachten Schaulöcher eingetreten war. Durch das Rösten der Erzbrikette sucht man dreierlei zu erreichen, nämlich möglichst hohe Oxydation, möglichst weitgehende Entschwefelung und geeignete Festigkeit der Brikette. Da der Erfolg mit dem Gröndalschen Ofen nicht der gewünschte war, so machte man einige Versuche mit einem Rollofen, wie solche in der Zementindustrie jetzt gebräuchlich sind. Ohne auf die erhaltenen Versuchsergebnisse näher einzugehen, sei nur erwähnt, daß sich ein solcher Rollofen bei gleicher Leistungsfähigkeit in der Anlage billiger stellt als ein Gröndalscher Brikett-Röstofer, und daß man 6—8 Mann, die im letzteren Falle zur Herstellung der Brikette nötig sind, ersparen kann. Aber nicht nur zum Rösten von Erzsclischen, sondern auch für Grubenklein, das zum Brikettieren zu grob und zum Rösten in Westmanschen Öfen untauglich ist, ist der Rollofen die geeignetste Form des Röstofens. Durch Zusatz von Kalkpulver im Rollofen dürfte es überdies möglich sein, die Verhüttbarkeit mancher schwer schmelzbarer Erze zu erleichtern. (Jern-Kontorets Annaler 1904. 59, 445.) g

#### Rösten auf der Tylle-Hütte.

Von E. Jacobs.

Die Werke der Tylle-Kupfer-Gesellschaft liegen bei Ladysmith (Vancouver Island). Das Erz ist ein edelmetallhaltiger Kupferkies mit 4,5 Proz. Kupfer, 11,94 Proz. Eisen, 6,6 Proz. Zink, 16,6 Proz. Schwefel, 13,50 Proz. Kieselsäure und 37,30 Proz. Baryumsulfat. Es ist gelungen, dieses außergewöhnlich zusammengesetzte Erz mit Erfolg zu verschmelzen, der SchachtOfen setzt täglich 250 t durch. Verf. beschreibt nicht die eigentliche Verhüttung, sondern nur die Vorbereitung für den Schmelzprozeß. Ein Teil des Erzes geht roh in den Ofen, ein anderer Teil wird geröstet. Das Erz wird in Vorratsaschen, die 1600 t fassen, gestürzt und dabei durch Siebe in Grobes und Feines (unter 1,8 cm) getrennt. Das Erz wird in Haufen geröstet, das Grobe direkt, das Feine nach vorheriger Brikettierung; die Haufen sind 15 m lang, 7,2 m breit und 2,1 m hoch, sie fassen rund 300 t und liegen auf einer 30 cm starken Holzschicht. Das zermahlene Erzklein wird einfach mit Wasser zu einem dicken Brei angemacht, auf einem Trockenraum getrocknet und ebenfalls gebrannt, es hält nach dem Brennen nur 1,5—2,5 Proz. freien Schwefel, gegen 7 Proz. in den groben Stücken. Die Anwendung von Röstöfen fällt hier ganz weg. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 748.) u

Beitrag zur Geschichte des schwedischen Berg- und Hüttenwesens zur Zeit Karl IX. Von M. B. Swederus. (Jern-Kontorets Annaler 1904. 59, 470.)

Kohlenbergbau in Indiana. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 756.)

Ägyptischer Goldbergbau. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 784.)

Kohlenbergbau in Asturien. Von Henry Louis. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 796.)

### 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

#### Die Produktion von Aluminium in Amerika.

Von J. Struthers.

Obwohl die Pittsburg Reduction Company die Größe ihrer Ausbeute an Aluminium nicht bekannt gibt, glaubt Verf. doch, die Menge des in Amerika erzeugten Metalles im Jahre 1903 auf 3 400 000 kg gegen 3 300 000 kg im Jahre 1902 und 3 250 000 kg im Jahre 1901 schätzen zu können. Dementsprechend hat der Gebrauch des Metalles und des als Ausgangsmaterial bei seiner Herstellung dienenden Bauxits zugenommen. Im Jahre 1903 bestanden in den Vereinigten Staaten von Nordamerika zwei Aluminiumwerke an den Niagarafällen, eins am Massenafall, N. Y., in Kanada eins in Quebec, in Frankreich zwei, in Deutschland, Österreich, der Schweiz und Schottland je eins. (Electrical World and Eng. 1904. 44, 827.) d

#### Elektrisches Eisen- und Stahlschmelzen.

Die kanadische Regierung hat vor einiger Zeit eine Kommission unter Führung von Haanel nach Europa geschickt zum Studium der elektrischen Eisenprozesse. Der Bericht an die Regierung liegt jetzt vor. Besucht wurden die Werke in Gysinge (Schweden), La Praz (Frankreich), Livet (Frankreich) und Turin. Die hauptsächlichsten Untersuchungen wurden in Livet vorgenommen. Dort wurden aus 55 Proz. Hämatit verschiedene Roheisensorten erschmolzen, wobei 9750 P. S. an den

Elektroden für 100 t Eisen in 1 Tag aufgewandt werden mußten. Der Herstellungspreis wird zu 42,84 M angegeben. Weiter wurde aus Roheisen gewöhnlicher Stahl hergestellt. Harbord kommt in dem Gutachten zu dem Schluß, daß Tiegelstahl nach verschiedenen Verfahren ebensogut und billiger im elektrischen Ofen hergestellt werden könne als nach dem bisherigen Verfahren. Die Herstellung von gewöhnlichem Stahl für Konstruktionszwecke auf elektrischem Wege kann mit dem Bessemer- und Martinprozeß nicht konkurrieren. Roheisen kann bei Herstellung in großen Mengen mit dem Hochofen nur da in Wettbewerb treten, wo elektrische Energie sehr billig und Brennstoff sehr teuer ist. Auf der Basis von 40 M für das Pferdekraftjahr und Koks zu 28 M für 1 t würden die Produktionskosten ungefähr die gleichen sein. Unter gewöhnlichen Bedingungen kann dort, wo Hochöfen und eine Eisenindustrie vorhanden sind, der elektrische Ofen nicht wirtschaftlich konkurrieren. Haanel nimmt an, daß an den Chat-Fällen bei Ottawa das Pferdekraftjahr zu 16 M zu haben sein wird, und daß man Holzkohlenbrikette aus Abfällen zu 16 M herstellen können; dort würde also die Möglichkeit der elektrischen Roheisenerzeugung geboten sein. (Eng. and Mining Journ. 1904. 78, 744.)

Die Resultate, zu denen das Gutachten der kanadischen Kommission über die elektrische Eisen- und Stahlerzeugung kommt, decken sich vollkommen mit denen, zu denen Neumann<sup>13)</sup> vor einiger Zeit auf Grund seiner Berechnungen gelangte. u

#### Die Elektrolyse des Kaliumacetats.

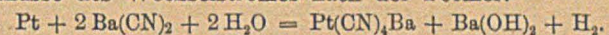
Von F. Förster und A. Piguet.

Die Verf. rechtfertigen ihre frühere Arbeit<sup>14)</sup> gegen die Einwände, die Hofer und Moest dagegen erhoben haben<sup>15)</sup>, und suchen darzutun, daß der Umstand, daß sie die Methylalkoholbildung dabei übersahen, nichts Wesentliches an ihren tatsächlichen Ergebnissen oder den daran geknüpften Bemerkungen ändert. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 924.) d

#### Darstellung von Baryumplatincyannür.

Von A. Brochet und J. Petit.

Da die zur Darstellung von Baryumplatincyannür benutzten Methoden sehr umständlich sind, lösten die Verf. das Platin in Cyanbaryum unter dem Einflusse des Wechselstromes nach der Formel:



Den Elektrolyten stellten sie aus Baryumhydroxyd und Blausäure her, als Elektroden nahmen sie Platinbleche und elektrolysierten bei einer Stromdichte von 20 A. und einer Spannung von 5 V. Die Fähigkeit starker Fluoreszenz erhält das Produkt, wenn man es aus einer Cyanidlösung, z. B. Baryumcyanid, kristallisieren läßt, deren Mutterlauge alsdann zu weiterer Operation benutzt werden kann. Nach der Schätzung der Verf. würden zur Herstellung von 1 kg Platincyannür 8 Kilowattstunden nötig sein. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 922.) d

#### Beiträge zu unseren

#### Kenntnissen über die Elektrolyse mit Wechselströmen.

Von A. Brochet und J. Petit.

Nachdem die Verf. eine ausführliche Zusammenstellung der über Wechselstromanalyse vorhandenen Arbeiten gegeben haben, beschreiben sie die Anordnung ihrer eigenen auf diesem Gebiete angestellten Versuche und die Art, auf welche sie aus ihnen ihre Resultate gewonnen haben. Bevor sie diese selbst mitteilen, geben sie diejenigen vorläufiger Versuche, welche die Wirkung des Kaliumcyanids auf Metalle und Metallelektroden, letztere bei Anwendung von Gleichströmen und von Wechselströmen verschiedener Wechselzahl, geliefert haben. Die Endergebnisse ihrer Untersuchung der Auflösung von Metallen in Kaliumcyanid mittels Wechselstromes fassen sie, wie folgt, zusammen: Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt usw. lösen sich in Kaliumcyanid unter dem Einflusse von Wechselstrom infolge der Leichtigkeit ihrer anodischen Auflösung und der Schwierigkeit ihrer kathodischen Fällung, während sich Silber, Cadmium und Quecksilber, die kathodisch leicht gefällt werden, nicht lösen. Das mechanisch oder chemisch pulverisierte Platin löst sich spontan in Cyanidlösung, Eisen bei Anwendung von Wechselstrom zeigt aber ein ganz besonderes Verhalten. Die Vergrößerung der Stromdichte begünstigt die Wechselstromreaktion, unter sonst gleichen Bedingungen zeigt aber ihre Wirkung ein deutliches Maximum. Vergrößerung der Wechselzahl, der man bisher einen erniedrigenden Einfluß auf die Ausbeute zuschrieb, zeigt einen solchen, in verschiedenen Fällen sich verschieden verhaltenden. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 909.) d

#### Die Schlagweiten in gasförmigen, flüssigen und festen Körpern.

Von W. Voëge.

Verf. hatte früher nachgewiesen, daß für atmosphärische Luft zwischen den erreichten Schlagweiten und den auftretenden Maximalspannungen des Wechselstromes die Beziehung besteht  $V = Ad + B$ , wo V die Spannung in Volt, d die Dicke der durchschlagenden Luftschicht in Zentimetern und A und B zwei Konstanten bedeuten. Er findet nun, daß diese Formel auch für andere Gase, für flüssige und für feste Körper gilt. Für die letzteren kann man ganz allgemein sagen, daß

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 262. <sup>15)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 331.

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 295.

die zur Durchschlagung eines Isolators zwischen Spitzenelektroden erforderliche größte Wechselstromspannung für größere Schlagweiten, von einem konstanten Übergangswiderstand abgesehen, der Schlagweite proportional ist, und daß die Grenze, von welcher ab die Proportionalität gilt, von der Natur des Isolators abhängt, daß die Größe des Übergangswiderstandes außer durch die Art der Körper, zwischen denen der Übergang erfolgt, wesentlich durch die mehr oder weniger spitze Form der Elektroden bedingt ist. (Elektrotechn. Ztschr. 1904. 25, 1033.) *d*

### Neuere Fortschritte in der Fabrikation künstlicher Kohlen nach Zellner.

Für Carbidbereitung verwendet man jetzt des geringeren Preises wegen aus Anthrazit hergestellte Elektroden; da diese aber 3—5 Proz. Asche hinterlassen, so können sie zur Aluminiumfabrikation nicht dienen. Man benutzt dazu Elektroden, die aus Petroleumrückständen gewonnen werden und nur 0,1 Proz. Asche geben. Zur Fabrikation von Kohlebürsten wird amorpher Kohlenstoff in kristallinischen Graphit umgewandelt, wofür Luzi und Acheson Verfahrensweisen angegeben haben. Die Acheson Co., die die Kraft der Niagarafälle zum Teil ausnutzt, stellte 1901 1200000 kg künstlichen Graphit her. Zusätze von Salzen zu Lichtkohlen werden in der Bremerlampe und deren Abänderungen durch die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, von Siemens & Halske, Gebrüder Siemens, Steinmetz u. a. verwendet. (Elektrotechn. Ztschr. 1904. 25, 999.) *d*

### Der gegenwärtige Stand des Akkumulators Edison.

Von A. E. Kennelly und S. E. Whiting.

Die Verf. setzen den Vorgang auseinander, wie er sich theoretisch konstruieren läßt, finden aber aus der die Spannung während der Entladung darstellenden Kurve, daß außer den sich so ergebenden Oxydationsprozessen auch noch andere eintreten müssen. Der mit E 18 bezeichnete Typ hat einen inneren Widerstand von 0,022  $\Omega$ , welcher aber gegen das Ende der Entladung bedeutend zunimmt. Seine elektromotorische Kraft ist 1,3 V., sein Güteverhältnis stellte sich auf etwa 50 Proz. (L'Electricien 1904. 28, 347.) *d*

Über das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik unter besonderer Berücksichtigung der Lichttelefonie. Von E. Ruhmer. (Elektrotechn. Ztschr. 1904. 25, 1021.)

Die elektrische Zündung bei Explosionsmotoren. Von J. Loewy. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. 1904. 22, 683.)

## 16. Photochemie. Photographie.

### Welchen Objektivtypen ist der Vorzug zu geben?

Von O. Mente.

Verf. hat im Auftrage des Vereins zur Pflege der Photographie und verwandter Künste in Frankfurt a. M. bei verschiedenen größeren optischen Anstalten angefragt, ob den neueren Anastigmatkonstruktionen mit getrennt stehenden Linsen oder den Konstruktionen mit verkitteten Linsen der Vorzug zu geben sei. Die meisten Gutachter (Dr. Harting-Braunschweig, Goerz, Dr. Rudolph, Steinheil, Karl Martin-Rathenow) drücken sich etwas reserviert aus, geben aber zu, daß die Absorption in den Kittschichten gegenüber den Verlusten durch Reflexion an den freien Glasflächen und denjenigen durch Absorption in den Linsen selbst völlig belanglos ist. Eine bestimmte Antwort lasse sich aber nur geben, wenn man ein ganz bestimmtes verkittetes und ein ganz bestimmtes unverkittetes System vergleicht. (Phot. Korr. 1904. 41, 540.) *f*

### Über die Entwicklereigenschaften des Natriumhydrosulfites und einiger organischer Hydrosulfite.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Alkalihydrosulfite. Die Verf. haben die Entwicklereigenschaften des reinen und wasserfreien Natriumhydrosulfites der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik untersucht und dabei festgestellt, daß sie sich bedeutend von denen des früher untersuchten unreinen Produktes unterscheiden. Die wässrige Lösung des reinen Natriumhydrosulfites verhält sich wie ein kräftig wirkender Entwickler. Das erhaltene Bild ist sehr kräftig, nach einigen Augenblicken aber bildet sich ein Schleier, welcher mit der Entwicklungsdauer sehr zunimmt. Durch Zusatz einer genügenden Menge 10-proz. Kaliumbromidlösung zum Entwickler kann man den Schleier vollkommen vermeiden, wenn man passend verdünnte und mit Natriumbisulfid genügend angesäuerte Hydrosulfidlösungen anwendet. Folgendes Mengenverhältnis hat die besten Resultate ergeben: 1000 ccm Wasser, 20 ccm Natriumhydrosulfidlösung, 70 ccm 10-proz. Kaliumbromidlösung, 100 ccm käufliches Natriumbisulfid. Trotz seiner Entwicklungskraft läßt sich das Natriumhydrosulfid wegen des sehr stechenden Geruches, den seine Lösungen von sich geben, praktisch nicht verwerten. Organische Hydrosulfite. Die Verf. haben verschiedene organische Hydrosulfite erhalten. 1. Das Diamidophenolhydrosulfid beispielsweise besitzt alle Eigenschaften des Diamidophenols und diejenigen eines Hydrosulfites. 2. Ebenso verhält sich das Diamidoresorcinhydrosulfid. Ferner haben die Verf. 3. das Triamidophenolhydrosulfid und 4. das *p*-Phenylendiaminhydrosulfid dargestellt. Weiter

gelangten die Verf. zu unbeständigen kristallinen Verbindungen aus Natriumhydrosulfid und den Hydrochloriden des Anilins, *o*- und *p*-Toluidins und des käuflichen Xylidins, d. h. mit Basen, die nicht als Entwickler wirken. Dagegen haben die einfachen und substituierten Monoaminophenole, wie das *p*-Amidophenol, das Metol, keine ähnlichen Verbindungen ergeben. Wie die Verf. erkannt haben, scheinen sich ziemlich alle gewonnenen organischen Hydrosulfite ungefähr in gleicher Weise zu verhalten. In einfacher wässriger Lösung lassen sie das latente Bild sehr langsam und sehr schwach hervortreten; übrigens sind sie kaum löslich in Wasser. Wenn man sie dagegen in einer Natriumsulfidlösung auflöst, so erhält man kräftige Entwickler, die aber einen starken Schleier selbst bei Anwesenheit von Kaliumbromid und Bisulfid geben. Die mit Hydrosulfiten und den Monoaminen erhaltenen Verbindungen scheinen keine Entwicklereigenschaften zu besitzen. (Rev. génér. Chim. pure et appliq. 1904. 7, 453.) *f*

### Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge. XXXVIII. Bromkalium als indirekte Ursache von dichroitischen Schleier.

Von Lüppo-Cramer.

Verf. entwickelte 20 Min. lang unbelichtete Platten im Hydrochinonentwickler (2 g Hydrochinon, 10 g wasserfreies Sulfid, 100 ccm Wasser, 100 ccm 10-proz. Sodalösung), dem in einem Falle 5 ccm, im anderen Falle aber 20 ccm 10-proz. Bromkaliumlösung zugesetzt waren, und erhielt starken dichroitischen Schleier, und zwar im ersten Falle mit gewöhnlichem (chemischem) Schleier, im zweiten ohne diesen. Pyrogallol und Adurolo gaben unter gleichen Bedingungen noch wesentlich stärkeren, Edinol und Brenzkatechin erheblich schwächeren, Brenzkatechin keinen, Metol nur bei sehr starker Verdünnung. Das Auftreten des dichroitischen Schleiers wird also auch durch die Art der Entwicklungssubstanz, unabhängig von deren Reduktionskraft für das latente Bild, beeinflusst. Es bringt jedoch nicht etwa das Bromsalz selbst infolge von Bromsilberlösung das Phänomen hervor, da in sulfidfreiem Glycinentwickler bei gleich großen Bromsalzmengen unter denselben Bedingungen, die bei Sulfidgegenwart dichroitischen Schleier verursachen, dieser nicht entsteht. Das Bromsalz wirkt offenbar nur indirekt, indem es die gewöhnliche Reduktion des latenten Bildes und die Bildung des chemischen Schleiers stark verzögert und damit dem Sulfid genügende Zeit verschafft, um das Bromsilber aufzulösen, wobei der geringe, direkte Einfluß des Bromids auf die Bildung des dichroitischen Schleiers selbst sich bemerkbar macht. (Phot. Korr. 1904. 41, 554.) *f*

### Neuere Verbesserungen in der Ozotypie.

Von Thomas Manly.

Das Waschen des Druckes, welcher mit Hilfe der Kaliumbichromat-Mangansulfatlösung erhalten ist, soll nur so lange dauern, bis die unbelichteten Ränder der Kopie weiß und klar gewaschen sind; die Dauer des Waschens (5—25 Min.) hängt von der Temperatur des Wassers ab. Für das Säurebad stellt man eine Vorratslösung von folgender Zusammensetzung her: Wasser 560 ccm, reine Salzsäure 28 ccm, reines Kupfersulfat 31 g, und nimmt zum Säurebade 14 bis 18 ccm dieser Vorratslösung, 1130 ccm Wasser und 0,6 g Hydrochinon; bei harten Negativen nimmt man nur 14 ccm, bei weichen Negativen aber 18 ccm. Das vom Staub befreite Pigmentpapier wird 20 Sek. lang in dieses Säurebad gebracht, einen Augenblick umgewendet, um allenfalls vorhandene Luftblasen zu beseitigen, dann wenige Sekunden in eine Schale mit lauwarmem Wasser und zuletzt im Säurebade (16—18° C.) mit dem Druck in Kontakt gebracht, was in wenigen Sekunden bewerkstelligt sein soll. Die leicht zusammengequetschten Blätter werden aufgehängt oder zwischen Fließpapier gelegt und nach 25—40 Min. entwickelt. Um zurückgebliebene Salze zu entfernen und die Bilder zu härten, können sie noch 10 Min. lang in eine Lösung von 0,6 g Hydrochinon, 1,7 ccm Salzsäure, 31 g Alaun in 560 ccm Wasser gebracht werden, worauf in kaltem Wasser gewaschen wird. Verf. hat auch Versuche über Gummi-Ozotypie unternommen; das primäre Bild wird in gleicher Weise wie bei der gewöhnlichen Ozotypie erzeugt. 15 ccm einer Lösung von 2 g Kupfersulfat und 3 ccm reiner Schwefelsäure in 300 ccm Wasser werden mit 0,3 g Hydrochinon versetzt, und 4,5 ccm dieser Hydrochinonlösung werden mit 15 ccm der Gummifarbstofflösung gut zusammengerieben; die Gummi arabicum-Lösung soll 50-proz. sein. Das Ausbreiten dieser Mischung geschieht mittels eines flachen Schweinshaarpinsels, das gleichmäßige Verteilen mit einem weichen Pinsel. Die Gummischicht muß mindestens  $\frac{1}{2}$  Std. nach dem Auftragen feucht gehalten werden, da die chemische Wirkung, welche das Bild erzeugt, nur in dem feuchten Blatte vor sich geht; vorteilhaft ist Aufhängen in einem geschlossenen Schrank, in dem sich eine Schale mit Wasser befindet. Nach  $\frac{1}{2}$ —1 Std. wird die Kopie an der Luft getrocknet. Hierauf läßt man sie in Wasser von 16°—21° C. mit der Schicht nach unten schwimmen, bis die höchsten Lichter schwach sichtbar sind, und führt dann die Entwicklung mit dem Pinsel oder mit Hilfe der Brause zu Ende. Droht die Gummischicht abzufließen, so legt man sie 10 Sek. lang — Schicht nach oben — in folgendes Härtebad: Wasser 500 ccm, Eisenchlorid 5 g, Methylalkohol 7 ccm, und setzt dann die Entwicklung fort. (Phot. Chronik 1904, 641.) *f*